

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمى - برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Analytique

Intitulé

Préparation de supports monolithes 'poreux': greffage de
groupement fonctionnel et application en nanoséparation

Présenté Par :

- ALLOUNE YAKOUB.
- ZEMMIT SAMIR.

Le : 29 /06/2022

Jury de soutenance :

Président	: BOUBATRA Mustapha,	MCB,	Univ BBA
Encadreur	: MEKHALIF Tahar,	MCA,	Univ BBA
Examineur	: SAIAD Amira,	MCB,	Univ BBA

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah qui ma guide et donne la force, le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

A monsieur le docteur **T.MEKHALIF**, directrice de thèse, pour accepter de diriger ce travail.

A, présidente de jury, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury, et pour aussi coordonne mon magister en chimie analytique.

A monsieur le docteur **M. Boubatra**, membre de jury, pour être pour rendu disponible de juger ce travail.

A madame le docteur **A.Saiad**, membre de jury, pour votre gentillesse, pour avoir accepté participe à ce travail

A monsieur Chef de département de Sciences de la matière le docteur **M. Bagdadi**, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

A madame **S.Thabti**, enseignaient de chimie organique et ses collègues, pour leur assistance et leur coopération pendant toute l'année. Je vous remercie infiniment.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère et mon père qui ont toujours été présent pour me soutenir, me conseiller, se sacrifier pour moi et m'avoir permis d'arriver à ce stade

D'éducation.

A mes chers frères

Rafik

Amin

Nesrine

A mes Grands-mères

A mes collègues Boubaker, Khaled, Hajje

SAMIR

Dédicaces

*Au nom de DIEU le Clément et le Miséricordieux Louange à AL-
LAH le Tout-puissant En tout premier lieu*

Je dédie ce modeste travaille :

*À mes très chers parents, leur amour, leur tendresse, leur sacrifice,
leur compréhension*

*Et leur patience envers moi. Je ne saurais jamais comment exprimer
mes sentiments pour avoir*

*Veillé sur mon éducation, jamais je ne peux les remercier assez
d'avoir donné le meilleur d'eux*

Même que Dieu les protège.

À mes chers frères

À ma grande famille

*À tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur sa-
voir.*

À tous mes collègues.

yakoub

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE

CAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	LES POLYMERES	1
I.1.1	Définition.....	1
I.1.2	La modification chimique des polymères.....	1
I.1.3	Fonctionnalisation des polymères.....	2
I.1.4	Greffage des polymères	3
I.1.5	Polymères adsorbants chélateurs de métaux.....	4
I.1.6	Application des polymères et de leurs dérivés dans l'adsorption des ions de métaux	6
I.2	L'ADSORPTION	6
I.2.1	Définition.....	6
I.2.2	Notion de surface et interface	6
I.2.3	Différents types d'adsorption	7
I.2.3.1	Adsorption physique.....	7
I.2.3.2	Adsorption chimique	8
I.2.4	Les paramètres d'adsorption.....	8
I.2.5	Cinétique d'adsorption.....	8
I.2.5.1	Modèle du pseudo premier ordre (Modèle Lagergren)	9
I.2.5.2	Modèle du pseudo-second ordre.....	9
I.2.5.3	Modèle de diffusion intraparticulaire	10
I.2.5.4	Modèle d'Elovich.....	10
I.3	L'ALBUMINE	11
I.3.1	L'albumine du sérum humain (HSA)	11
I.3.2	Le structure de l'albumine	11
I.3.3	L'albumine chez l'homme	12
I.3.4	Les propriétés physico-chimiques de l'albumine	12

CAPITRE II: PARTIE EXPERIMENTAL

II.1	MATERIEL ET METHODES	19
-------------	-----------------------------------	-----------

II.1.1	Matériels et produits chimiques.....	19
II.1.1.1	Produits chimiques	19
II.1.1.2	Le matériel.....	20
II.2	PREPARATION DES HYDROGELS ADSORBANT	20
II.2.1	Préparation des monolithes de poly vinyle alcool (PVA)	21
II.2.1.1	Définition.....	22
II.2.1.2	Le procède	22
II.2.1.3	Mode opératoire	22
II.2.2	Synthèse des hydrogels de l'acide polyacrylique (PAA)	24
II.2.3	Modification chimique des polymères.....	27
II.2.4	Réticulation des polymères préparés	27
II.2.5	Méthodes de Caractérisation des polymères.....	27
II.2.5.1	Spectroscopie UV-visible.....	27
II.2.5.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	28
II.2.5.3	Analyse thermogravimétrique (ATG)	29
II.3	APPLICATION A L'ADSORPTION DE LA HSA	30
II.3.1	Fixation des ions Cu^{2+}	30
II.3.1.1	Préparations des échantillons des polymères (adsorbant)	30
II.3.1.2	Préparation des solutions (adsorbant).....	30
II.3.1.3	Cinétique d'adsorption	30
II.3.1.4	Modélisation cinétique de l'adsorption	30
II.3.2	Adsorption de la HSA.....	31
II.3.2.1	Isotherme d'adsorption.....	31
CAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS		
III	.1. RESULTATS ET DISCUSSIONS	34
III.1.1	Cinétique d'adsorption.....	35
III.1.2	Modélisation de la cinétique d'adsorption	37
III.1.2.1	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	37
III.1.2.2	Modelé de la cinétique du pseudo second ordre.....	39
III.1.3	Désorption.....	41
III.1.4	Isothermes D'adsorption De la HSA	42
III.1.4.1	Détermination des Isothermes d'adsorption.....	42
III.1.4.2	Modèles des isothermes d'adsorption	43
III.1.5	Caractérisation thermique des matériaux préparés	47

Liste des figures

Figure I-1: Préparation des polymères industriels par modification chimique de la cellulose.....	2
Figure I-2: Techniques de modification de surfaces inorganiques (i) et polymères (p).	3
Figure I-3: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique «grafting on ».	4
Figure I-4: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique « grafting from ».	4
Figure I-5: schéma de l'épaisseur d'une surface d'un matériau et des propriétés associées aux différentes profondeurs.	7
Figure I-6: Structure tridimensionnelle de l'albumine avec ses 3 domaines et ses ponts disulfures d'après Carter et al.	11
Figure II-7: formule chimique de l'PEGDA.	19
Figure II-8: gonflement d'un hydrogel dans une solution.	21
Figure II-9: hydrogel super-absorbant.	21
Figure II-10: la structure chimique de polyvinyl alcool.	22
Figure II-11: Le montage expérimental de préparation	23
Figure II-12: Le matériau monolithique (PVA _m) obtenu.	23
Figure II-13: Protocole expérimental de réticulation de PVA-co-AA-co-AA.	24
Figure II-14: PVA-co-AA-co-AA _m	25
Figure II-15: PVA fonctionnalisés par A _m	25
Figure II-16: Protocole expérimental de fixation du colorant Rh.	26
Figure II-17: appareil UV (Shimadzu UV-1700).	28
Figure II-18: Spectromètre FTIR Agilent Cary série 680.	29
Figure II-19: Appareil ATG (Setaram).	29
Figure II-20: liaisons mises en jeu dans une chélation.	30
Figure III-21: spectres IR des différentes matrices élaborées.	34
Figure III-22: C _{ads} = f(t) qui sont représentées par ordre ci-après.	36
Figure III-23: Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cu ²⁺ par la modèle pseudo premier ordre. (A): PVAm-Rh, (B): PVA-co-AA-co-AA _m -Rh, (C): PVA-AM-Rh.	38
Figure III-24(a, b et c): Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cu ²⁺ par la modèle pseudo second ordre. (A): PVAm-Rh, (B): PVA-co-AA-co-AA _m -Rh, (C): PVA-AM-Rh.	40
Figure III-25: Les résultats expérimental de désorption de PVAm-Rh, PVA-co-AA-co-AA _m -Rh et PVA-AM-Rh dans l'eau.	41
Figure III-26: Courbe d'étalonnage de la HSA.	42

Figure III-27: Isotherme d'adsorption de la HSA sur les trois adsorbants PVAm-Rh-Cu ²⁺ PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu ²⁺ et PVA-AM-Rh-Cu ²⁺ , Variation de la concentration interracial, en fonction de concentration de la solution d'albumine.	43
Figure III-28: la modélisation de l'isotherme d'adsorption selon Langmuir. (A): PVAm-Rh-Cu ²⁺ , (B): PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu ²⁺ , (C): PVA-AM-Rh-Cu ²⁺	44
Figure III-29: courbes linéaires illustrant la modélisation de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich.(A):PVAm-Rh-Cu ²⁺ , (B): PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu ²⁺ , (C): PVA-AM-Rh-Cu ²⁺	46
Figure III-30: Spectres ATG et ATD de : PVAm-Rh, la vitesse de chauffage 10°C /min.	47
Figure III-31: Spectres ATG et ATD de PVA-co-AAm-Rh, la vitesse de chauffage 10°C /min. ...	48
Figure III-32: Spectres ATG et ATD de PVA-AM-Rh, la vitesse de chauffage 10°C /min.....	48

Liste des tableaux

Tableau I-1: polymères adsorbants chélateurs utilisés pour l'extraction des métaux lourds.	5
Tableau II-1: caractéristique du polyvinyle alcool.	19
Tableau II-2: les caractérisations des réactifs utilise dans les déférentes expériences.	20
Tableau II-3: Conditions de préparation du monolithe de PVA _m	23
Tableau II-4: récapitulatif des conditions de la modification PVA.	26
Tableau III-1: Données d'adsorption dans l'IR du copolymère styrène- divinylbenzène et de ses dérivées.....	35
Tableau III-2: calcule des paramètres de cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren).....	39
Tableau III-3: calcule des paramètres de la cinétique du pseudo second ordre.	40
Tableau III-4: calculs des paramètres de Isothermes d'adsorption (Modèle de Langmuir)	45
Tableau III-5: calculs des paramètres de Freundlich	46

LISTE DES ABREVIATIONS

Pva	Polyvinyle Alcool.
Paa	Acide Polyacrylique.
Edta	Ethylènediaminetétraacétique
Zn-DTPA	Pentetate Zinc Trisodium.
Ca-DTPA	Pentetate Calcium Trisodium.
Irm	Imagerie Par Résonance Magnétique.
Hsa	Albumine Du Sérum Humain.
Trp	Tryptophane.
Sab	Sérum Albumine Bovine.
Pvam	Polyvinyle Alcool Monolithe.
Tegda	Tétra-Ethylène Glycol Diacrylate.
Aam	Acide Amide.
Aa	Acide Acrylique.
Am	Anhydride Maleic.
-Co-	Copolymère.
Rh	Rhodamine.
Ps	Polystyrene.
Ps-Dvb	Polystyrene-Divinylbenzene.
Ps –Pan	Polystyrene-Polyacrylonitrile.
An-Dvb	Acrylonitrile- Divinylbenzene.
Pasp	Poly (Glycidilmethacrylate-Acide Aspartique).
Cmps	Copolymère (Styrene- Divinylbenzene).
Pmm	N-(2-Pyridyl Methyl)-Lmethionine Méthyle Ester.
Pamsq	Poly (Aminopropyl –Méthyl) Silisesquioxane.
Poly (NIPAM-Co-AA)	Copolymère(N-Isopropylacrylamid- Acide Acrylique).
Cmgoh-G-NVP	Copolymère(Carboxyméthyleguar Gum-G-N-Vinyl-2-Pyrrolidone).
GMA-Co-EGDMA	Poly (Glycidyl Methacrylate-Co-Éthylène Glycol Dimethacrylate).
Pvac	Poly (Acétate De Vinyle).
Pa	Polyallylamine.
Pei	Polytehyleneimine.
Pdms	Poly (Diméthylesiloxane).
Kda	Kilodalton.

Introduction générale

Les protéines biomolécules indispensables aux êtres vivants, sont des constituants exceptionnellement importants des cellules vivantes, non seulement d'un point de vue quantitatif (elles représentent en générale plus de la moitié du poids sec des cellules) mais aussi du point de vue qualitatif, puisque à côté des protéines dites structurales, on trouve des protéines ayant un rôle biologique fondamental en particulier les enzymes, catalyseurs biologiques indispensables au déroulement des réactions dans les cellules des organismes vivants [1 ,2].

L'immobilisation des protéines sur des supports organiques ou inorganiques est à l'origine d'un grand nombre de travaux de recherche avec des applications extrêmement importantes en biologie, en pharmacie ou aussi en biochimie.

Les procédés d'adsorption dans le domaine de la biologie tendent à se développer rapidement et sont essentiellement utilisés pour l'élimination et la séparation des protéines. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux polymères naturelles ou synthétiques.

Parmi les différentes matrices organiques, on trouve les polymères, qui connaissent actuellement un développement très important présentant un intérêt croissant dans le domaine des biomatériaux d'intérêt médical et pharmaceutique. La conception de biomatériaux par des méthodes adaptées au contrôle de ces propriétés est donc d'un intérêt indispensable car elle conduit à des formes nouvelles et à la compréhension des interactions engagées entre des hémoprotéines et des polymères. Ainsi ces interactions favorisent la formation de complexes entre les matériaux et les sites actifs de la biomolécule.

Cette propriété très particulière et rare permet de concevoir des bio adsorbants spécifiques. Parallèlement ces matériaux organiques, les polymères synthétiques modifiés, ont été utilisés pour immobiliser des molécules biologiques.

Toutefois, les composés les plus importants dans la pratique sont ceux qui associent une ou plusieurs entités « complexentes » appelées chélateurs. Les coordinats peuvent être des molécules organiques ou inorganiques ou des anions, ou des cations pour qui nous limiterons notre propos.

Dans ce contexte le polymère qui fait l'objet de ce travail est le PVA, polymère largement utilisée dans un bon nombre de ces domaines. L'intérêt accordé à ce matériau se justifie par son abondance, sa facilité de synthèse, sa capacité d'échange, sa porosité, sa biocompatibilité [35].

L'attention a été concentrée par conséquent sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux polymères modifiés. Dans ce travail nous tâcherons de mettre en évidence le rôle éventuel des ions Cu^{2+} dans les complexes se produisant à la surface des polymères modifiés.

Comme protéine, nous avons choisi l'Albumine du sérum humain 'HSA'. Les différents polymères préparés ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques avant d'être utilisés comme matrices d'immobilisation. Les propriétés absorptives des supports immobilisée ont été étudiées.

Le but de notre travail est donc l'étude de phénomène « adsorption » de l'albumine humaine sur des supports polymérique synthétisés au laboratoire.

Dans ce contexte, nous avons entrepris la synthèse de polymères fonctionnels insolubles susceptibles d'interagir spécifiquement avec la HSA et, de ce fait, utilisables pour sa purification.

Ce travail est constitué de deux parties principales, et sera présenté selon le plan suivant :

Dans une première partie nous présenterons une synthèse bibliographique sur les protéines, d'adsorption d'une manière générale, mécanisme d'adsorption des protéines sur les polymères, la diversité des supports, procédés chromatographiques.

La deuxième partie comprenant les différentes étapes expérimentales est aussi consacrée aux méthodes de travail suivies. Une discussion des différents résultats obtenus sera exposée. Enfin on terminera avec une Conclusion générale.

CHAPITRE I

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LES POLYMERES

I.1.1 Définition

Le mot polymère est dérivé du mot grec qui signifie « plusieurs parties ». Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères « parties uniques » [3, 4].

Ce qui a conduit à la définition suivante : On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un **polymère**.

Exemple : acide polyacrylique PAA



L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant :

Acide acrylique AA



Les polymères peuvent être d'origine biologique (par exemple, protéines, cellulose, ADN, et ARN), ou d'origine synthétique (par exemple, polyéthylène, polystyrène, nylon, et polyester).

I.1.2 La modification chimique des polymères

Dans la synthèse des polymères par polymérisation ou par polycondensation, la chaîne est construite à partir de composés de faible masse moléculaire appelés mono- mères. Dans la modification chimique, un polymère est transformé en un autre par réaction intramoléculaire ou par réaction intermoléculaire avec lui-même ou avec d'autres composés.

La modification chimique permet de préparer des polymères dont le monomère n'existe pas, tel que le poly (alcool vinylique), de modifier les polymères naturels et de préparer une gamme très large de produits à partir d'un seul polymère. Elle devrait connaître un développement très important [5].

La modification des chaînes polymères est un thème en plein essor au niveau académique, assurant un meilleur contrôle de la fonctionnalité superficielle. En effet, le terme « modification » désigne un changement de structure ou de composition entraînant une amélioration de certaines propriétés du polymère. A titre d'exemple, à partir d'un polymère de départ on peut souvent prépa-

CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

rer un nombre important de polymères dérivés, la figure I-1 ci-dessous, regroupe quelques réactions chimiques permettant d'avoir des polymères ayant une grande importance à partir de la cellulose [3].

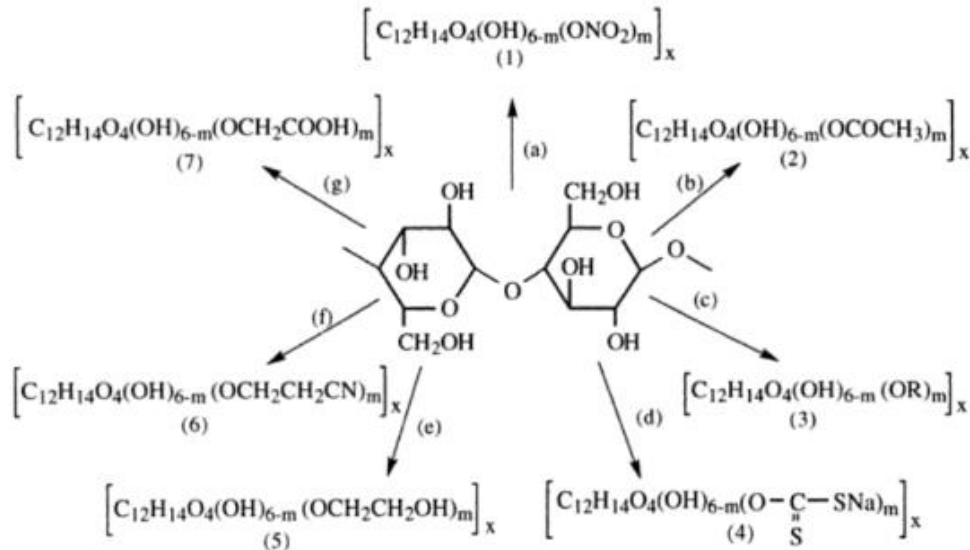


Figure I-1 : Préparation des polymères industriels par modification chimique de la cellulose; (1) nitrates de cellulose; mélange sulfo-nitrique (a); (2) acétates de cellulose; anhydride acétique (b); (3) ethers de cellulose; chlorure ou sulfates d'alkyle(c); (4) xanthates de cellulose; soude+ sulfure de carbone (d); (5) hydroxyéthylcelluloses; soude + oxyde d'éthylène(e); (6) cyanoéthylcellulose; soude + acrylonitrile (f); (7) carboxyméthylcellulose; soude+chloracétate de sodium (g) [5].

I.1.3 Fonctionnalisation des polymères

Pour moduler des propriétés de surface, il est classique d'utiliser les traitements de surface. Ceux-ci vont permettre d'optimiser les interactions entre le matériau polymère et son environnement. Les progrès en science des matériaux permettent d'imaginer la création de surfaces qualifiées par certains d'intelligentes [6,7], stimulables par le ph, la température, la lumière, etc... Par exemple, le matériau pourrait présenter une surface tantôt hydrophile, tantôt hydrophobe, conductrice ou isolante, adhésive ou non selon l'environnement. Ces différentes raisons expliquent pourquoi le contrôle des propriétés de surface des polymères, en termes de fonctionnalité ou d'organisation, est un domaine en pleine expansion avec un champ d'application très large. Cette partie sera donc dédiée aux différentes méthodes retenues pour la fonctionnalisation de surfaces polymères. Les méthodes de fonctionnalisation par traitement chimique ou physique (figure 2) permettent de créer des surfaces comprenant des groupements fonctionnels de type acide carboxylique, alcool, amine, etc... ensuite, ces surfaces sont généralement utilisées telles quelles ou servent de préparation au greffage de chaînes polymères, par des méthodes de "greffage à partir de" ou "greff-

fage sur". La physisorption peut aussi être une technique de modification de surface polymère, grâce à des interactions favorables entre les chaînes physisorbées et le substrat.

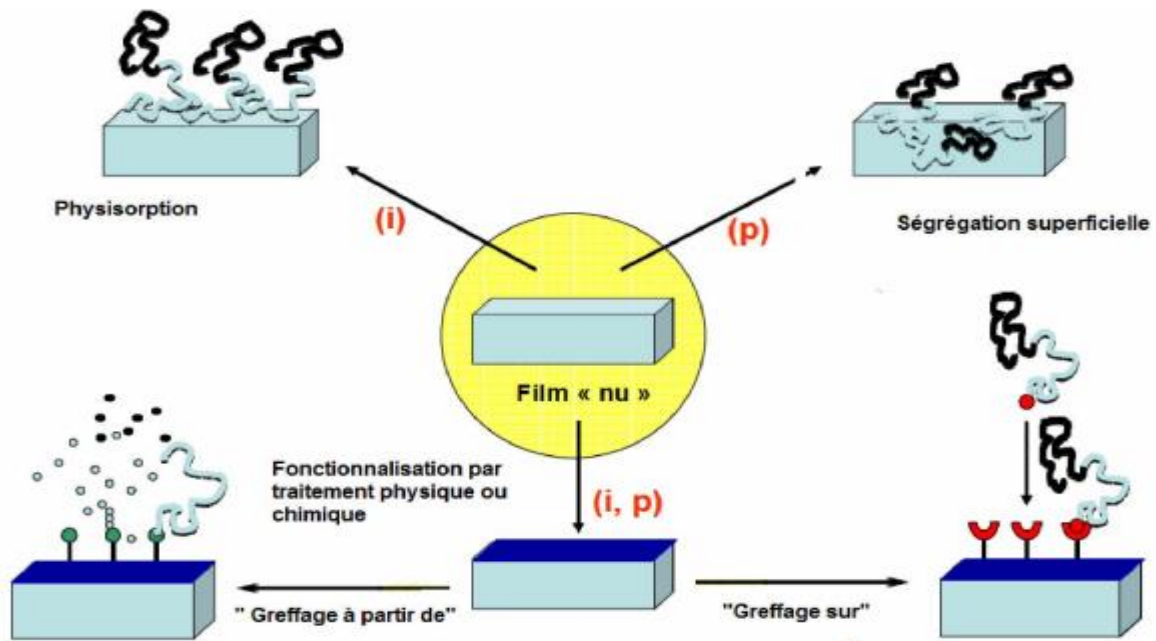


Figure I-2: Techniques de modification de surfaces inorganiques (i) et polymères (p).

I.1.4 Greffage des polymères

C'est la modification des surfaces polymères par l'introduction d'autres chaînes polymères de nature chimique différente, Le greffage de ces chaînes ne peut se faire que si un point d'accroche existe, une fonction chimique préalablement créée par une modification chimique ou physique. La modification de surface des polymères peut se faire soit de façon non-covalente par physisorption de très fortes interactions (électrostatiques, liaisons hydrogènes, van der Waals) [8,9], soit de manière covalente. Le greffage de polymères sur des surfaces organiques et inorganiques peut se faire selon deux méthodes : le « grafting to » et le « grafting from ».

a- Le greffage par la technique « grafting on » « greffé sur » (Figure3) consiste à attacher sur une surface une chaîne polymère fonctionnalisée par physisorption ou par le greffage covalent d'une extrémité du polymère capable de réagir avec une fonction présente en surface .Les chaînes greffées peuvent donc être élaborées par n'importe quelle méthode de polymérisation vivante ou contrôlée qui garantit une maîtrise de la fonctionnalité et de la composition chimique dans le cas de copolymères [9].

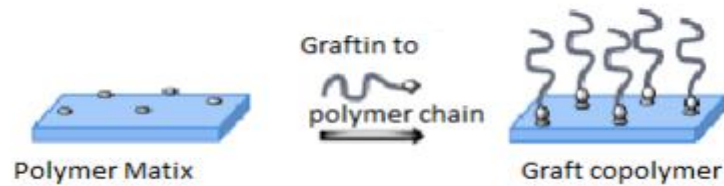


Figure I-3: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique «grafting on ».

Ce type de greffage reste très limité à cause de difficultés d'obtention de polymères ayant des densités élevées. En effet, la répulsion stérique entre chaînes polymère ne permet pas d'avoir des surfaces avec des densités en polymère élevées [10,9].

b- La technique « grafting-from » greffer un amorceur sur la surface puis à déclencher Une polymérisation à partir de celui-ci [11, 12,9] en particulier sur les surfaces de polymère qui sont souvent inertes chimiquement. La densité de chaînes greffées par la méthode « graftingfrom » est plus élevée que par la technique « grafting to ». En effet, l'encombrement stérique est moins important lorsque la polymérisation se fait à partir de l'amorceur greffe car le monomère diffuse jusqu'à la surface.

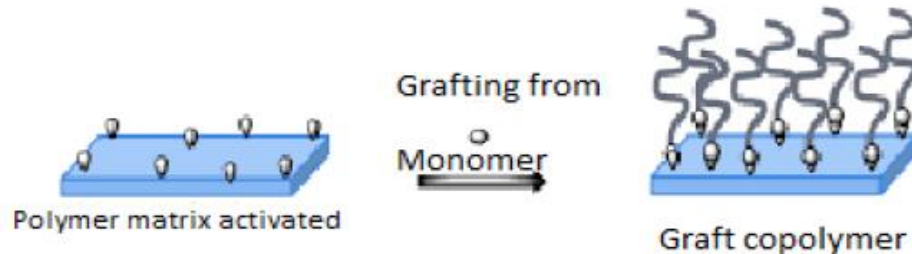


Figure I-4: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique « grafting from ».

I.1.5 Polymères adsorbants chélateurs de métaux

Les polymères adsorbants chélatants sont sélectivement synthétisés pour absorber les métaux lourds à partir des effluents industriels ou autres milieux aqueux. Ces adsorbants sont généralement constitués de deux parties: la matrice polymère et les groupements chélateurs. L'intérêt est porté sur différents groupements chélateurs qui sont censés développer des interactions spécifiques avec les ions métalliques grâce à la formation de complexes. Ces interactions spécifiques sont généralement interprétées par le principe de réaction d'acide de lewis-base de lewis, où les groupements chélateurs peuvent être considérés comme bases de lewis et les ions métalliques comme acides de lewis[13,7]. Certains polymères adsorbants chélatants utilisés pour l'extraction des métaux lourds sont résumés dans le (tableau1).

CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1: polymères adsorbants chélateurs utilisés pour l'extraction des métaux lourds.

Polymère adsorbant	Groupe ment chélateur	Ions métalliques
PS-DVB	Benzothiazole	Cd(II), Cu(II) Pb(II)
PS-DVB	Azophénol carboxylate	Cr(VI), Cr(III)
PS- DVB	Iminodiacétate	Cd(II), Cr(VI), Ni(II),Pb(II)
PS	Nitrosonaphtol	Cu(II), Ni(II)
PS	Dithiooxamide	Cu(II), Zn(II), Cd(II),
PS	Bis-2[(O-carbométhoxy)-phenoxy] éthylamine	La(III), Nd(III), Sm(III)
PS	Carboxylate	Pb (II)
PS -PAN	N-Chlorosulfonamide	Hg (II)
copolymère (AN-DVB)	Iminodiacétate	Pb(II), Cd(II) Zn(II) Cu(II), Ni(II), Co(II)
PASP	Sodium aspartate	Cu(II), Cd (II),
Fibres de chitosane	Isatin	Cu(II), Co(II), Ni(II)
CMPS	Cyanoguanidine	Hg(II)
PMM	Acide carboxylique	Cr(III), Cr(VI)
PAMSQ	Amine	Cu(II), Pb(II)
PAN	Amidoxime	Pb(II), Cu(II)
Poly (NIPAM-co-AA)	Amide,Acide carboxylique	Cu(II)
Copolymer(CmgOH-g-NVP)	Acide carboxylique	Ni(II), Zn (II), Pb (II)
Poly (GMA-co-EGDMA)	Ethylènediamine	Cu(II),Fe(II), Mn(II),Cd(II), Zn(II),Pb(II),Cr(III), Pt(IV)
PVAC	Iminodiacétate	Cu(II)
PA, PEI	Acide carboxylique Amine	Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Ti(IV), Zn(II).
PDMS	Amine	Cu(II)

I.1.6 Application des polymères et de leurs dérivés dans l'adsorption des ions de métaux

Par définition le terme agent chélateur désigne toute substance chimique qui a la propriété de fixer durablement des ions positifs pour former un complexe soluble. Certains agents chélateurs sont utilisés dans les intoxications aux métaux (plomb, mercure, cuivre, fer ou chrome) car ils permettent d'empêcher leur action nocive pendant que l'organisme les élimine naturellement. Le plus connu est l'EDTA.

La **chélation** est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit « chélateur » (ou chélatant), et un cation (ou atome) métallique, alors complexé, dit « chélaté ». Il s'agit d'une fixation où une substance organique (l'agent **chélateur**) se lie à des minéraux ou à des métaux ionisés (ions métalliques) comme le fer, le calcium, le plomb, le cuivre.

Les applications des chélateurs sont nombreuses, par exemple :

En médecine : lors d'une intoxication avec des poisons métalliques ou contamination interne par des produits radiologiques (plutonium, américium, berkélium, curium...), cette propriété est mise à profit avec des antidotes - par exemple du Zn-DTPA ou Ca-DTPA - qui forment un chélate éliminé lors de la miction. Cette capacité de soustraire les cations métalliques du milieu est appelée séquestration : on donne donc aussi aux chélateurs le nom d'*agents* séquestrant; on cherche à élargir le panel des chélateurs médicaux disponibles, par exemple pour chélateur l'aluminium et le phosphore [14], en imagerie médicale : en IRM, le gadolinium est utilisé comme agent de contraste sous forme de chélate pour limiter la toxicité de celui-ci sur l'organisme vivant [15].

I.2 L'ADSORPTION

I.2.1 Définition

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat [16,17]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles.

I.2.2 Notion de surface et interface

On appelle "surface" la ligne de séparation entre une phase diluée (gaz) et une phase condensée (liquide ou solide). Le terme "interface" désigne, par contre, la zone séparant deux phases condensées (liquide-liquide, liquide-solide ou solide-solide) et définissant les dernières dizaines de nanomètres en périphérie d'un matériau (Figure5) [18,7], Ces derniers nanomètres superficiels sont en

constante réaction avec le milieu extérieur et les propriétés qui en découlent sont dues à des interactions plus ou moins profondes avec le matériau.

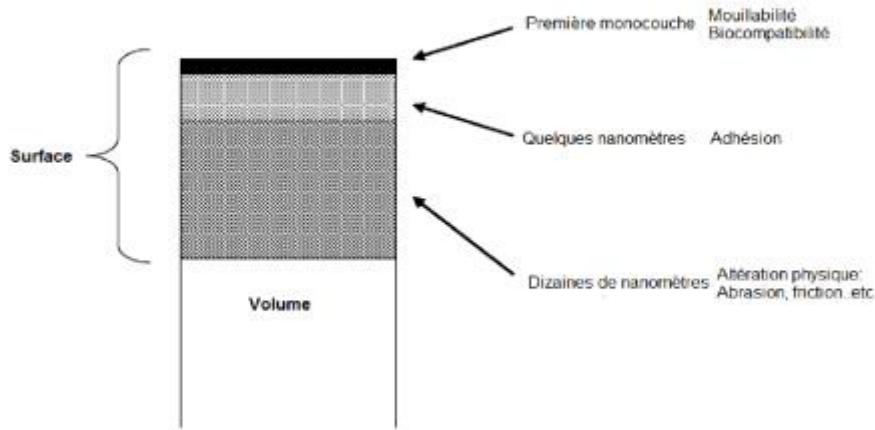


Figure I-5: schéma de l'épaisseur d'une surface d'un matériau et des propriétés associées aux différentes profondeurs.

I.2.3 Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse, Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide [19]. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption chimique (ou chimisorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

I.2.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires, La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide [20].

I.2.3.2 Adsorption chimique

La chimisorption, phénomène irréversible, est caractérisée principalement par des potentiels d'interaction élevés, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent des valeurs de liaison chimique. Cette observation, renforcée par d'autres méthodes (spectroscopie, résonance, susceptibilité magnétique, etc.) confirme que la chimisorption donne lieu à une véritable liaison entre l'adsorbé et la surface du solide. Une liaison forte est nécessaire, en présence d'énergie thermique élevée, si l'on veut voir apparaître une adsorption. De plus, comme pour la plupart des réactions chimiques, la chimisorption est en général associée à une énergie d'activation. Un autre facteur important en chimisorption est que les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'un lien chimique entre la molécule d'adsorbé et un site spécifique sur la surface. L'adsorbé n'est plus libre de migrer sur la surface [21].

I.2.4 Les paramètres d'adsorption

L'étude d'élimination des cations métalliques en milieu aqueux par un adsorbé solide consiste à étudier la cinétique d'élimination pour déterminer [22]:

- le temps de contact nécessaire à l'équilibre.
- le rendement maximal après optimisation des paramètres influençant.
- la quantité maximale adsorbée par gramme de solide.

Ces résultats nous permettent:

- de définir l'ordre de la réaction.
- d'étudier les domaines de diffusion.
- de présenter les modèles et les isothermes d'adsorption.
- de déterminer les paramètres thermodynamiques.

I.2.5 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [23].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes [24]:

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.

- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.

- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

I.2.5.1 Modèle du pseudo premier ordre (Modèle Lagergren)

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante [24,25].

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K}{2.303} t$$

Avec :

K_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (*heure*⁻¹).

T : Temps de contact (heure).

Q_e : Capacité d'adsorption (mg/ g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

Q_t : Quantité adsorbée (mg / g) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

I.2.5.2 Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [25, 26] est le suivant:

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_{e2} - Q_t)^2$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

Q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg / g).

Q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg / g) par le matériau à l'instant t.

h : qui correspond $aK_2Q_{e2}^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g h).

I.2.5.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [27,28]:

$$Q_t = K_{int}t^{1/2} + C$$

K_{int} : Constante de la vitesse de diffusion (mg/g.min^{-1/2}).

Q_t : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à un instant t (mg/g).

C : L'ordonnée à l'origine, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite (mg/g); une grande valeur de C correspond à une couche limite épaisse.

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape militante dans le cas où la droite passe par l'origine.

I.2.5.4 Modèle d'Elovich

Le modèle d'**Elovich** est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption, Ce modèle s'exprime selon l'équation suivante dite équation d'elovich qui est donnée par [29].

Le modèle d'Elovich a été utilisé sous sa forme simplifiée [30] :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Où :

Q_t : La concentration du soluté adsorbé au temps t (mg.g⁻¹).

α : La constante de vitesse initiale (mg.g⁻¹.min⁻¹).

β :La constante d'adsorption (mg.g⁻¹), Au cours de n'importe quelle expérience.

t : le temps d'adsorption.

En portant Q_t en fonction de $\ln t$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent la détermination de β et α , respectivement.

I.3 L'ALBUMINE

L'albumine est une protéine plasmatique produite par le foie, l'intervalle normal de concentration en albumine dans le sang est 35 à 50 g/l, et elle représente habituellement environ 60% des protéines plasmatiques, toutes les autres protéines du plasma sont désignées collectivement sous le nom de globulines. L'albumine est essentielle pour le maintien de la pression oncotique indispensable pour la bonne répartition des liquides entre les vaisseaux sanguins et les tissus [31].

I.3.1 L'albumine du sérum humain (HSA)

L'albumine du sérum humain (HSA de l'anglais *humanserumalbumin*) est une protéine de 66 kDa, sa concentration plasmatique normale est comprise entre 3.5 et 5g /100 ml et elle constitue jusqu'à 60 % des protéines plasmatiques. Sa demi-vie est d'environ 20 jours dans des conditions normales. La structure de HSA se compose de 585 résidus d'acides aminés et d'environ 67 % d'alpha-hélice et aucun feuillet bêta à l'état cristallographique. HSA contient un seul résidu de tryptophane, Trp-214, qui participe à des interactions hydrophobes [32].

I.3.2 Le structure de l'albumine

La structure de l'albumine permet d'expliquer ses fonctions multiples et son rôle dans l'organisme, qui seront détaillés ultérieurement. Cette structure est identique chez tous les individus de l'espèce humaine, mais présente des différences de séquence avec celles des autres espèces animales. Ainsi, le sérum albumine bovine (SAB) et humaine (SAH) ont une étroite homologie dans la séquence polypeptidique ainsi que dans leur structure [33].



Figure I-6: Structure tridimensionnelle de l'albumine avec ses 3 domaines et ses ponts disulfures d'après Carter et al.

I.3.3 L'albumine chez l'homme

Chez l'Homme, l'albumine se présente sous trois formes principales dont la répartition varie en fonction de son équilibre redox:

- la mercaptalbumine (MAH), forme réduite de l'albumine possédant un groupe thiol libre encystéine-34, il s'agit de la forme prédominante (70 %)
- la non-mercaptalbumine-1 (NAH1), caractérisée par la présence d'une cystéine, d'une homocystéine ou d'un glutathion liés par un lien disulfide ;
- la non-mercaptalbumine-2 (NAH2), dotée d'une radicale cystéine oxydé par un acide sulfonique ou sulfonique [34].

I.3.4 Les propriétés physico-chimiques de l'albumine

L'albumine a un rôle primordial dans le maintien de l'homéostasie plasmatique. Elle agit par différents biais : oncotique, anti oxydation, immun modulation, transport, pouvoir d'expansion volumique, propriétés anti- oxydantes, propriétés anti-inflammatoires, les fonctions acido-basiques, il y a autres propriétés :

L'albumine assure plusieurs fonctions essentielles pour l'homéostasie et en thérapeutique. Elle sert d'ancre à diverses molécules chargées positivement ou lipophiles, C'est un transporteur essentiel des hormones thyroïdiennes, de plusieurs produits du métabolisme, de toxines et de médicaments. De nombreuses substances et leurs métabolites sont liés aux protéines plasmatiques et donc essentiellement à l'albumine par exemple les benzodiazépines (midazolam, lorarepam, diazepam), les antibiotiques (ceftriaxone, oxacilline), les immunosuppresseurs (tacrolimus) et bien d'autres [33].

CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Références bibliographiques

- [1]: C. Branden, J. Tooze, Introduction to protein structure, second edition, Garland Publishing, New-York, 1999.
- [2]: Circulating Biomarkers of Collagen Metabolism in Cardiac Diseases. Begoña López, Arantxa González, Javier Díez, Circulation; 121, 1645-1654, 2010.
- [3]: Magister En Physique Option Physique Des Polymeres Présenté Par Mr Boudraa Kamel Eddine Sur Le Thème Elaboration Et Caractérisation De Réseaux De Polymères Interpénétrés A Base De Monomères D'acrylate De Butyle (Abu) Et D'éthyl-Héxyl-Acrylate (EHA) : Gonflement Dans Des Solvants Isotropes
- [4]: A.Ram; Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).
- [5]: Chimie des polymères (TM volume 13), Synthèses, réactions, dégradations de Jean-Pierre Mercier, Ernest Maréchal Collection : Traité des Matériaux octobre 1996 chapitre 9 modifications chimiques des polymères page 353.
- [6]: luzinov. i, minko. s, tsukruk. v.v, “adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers”, progress in polymer science, v. 29, n °7, (2004), 635-698.
- [7]: these de doctorat spécialité : chimie industrielle fonctionalisation du polyacrylamide/acide polyacrylique par hydroquinone/ tetrahydroxybenzene. etude ph metrique et adsorption metallique par bensacia nabila.p25.p36.
- [8]: Zhao, B.; Brittain, W,J. Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules. Progress Polymer Science. 2000, 25, 677–710.
- [9]: Université Ferhat Abbas - Setif1 Faculté De Technologie .These Présentée au Département de Génie des Procédés. Pour l'obtention du diplôme de Doctorat En Sciences Option: Génie des Polymères Par MADANI Salim THÈME Synthèse, caractérisation, étude des propriétés adsorbantes et activité antibactérienne du polystyrène-4-(5-mercapto1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one, chélateur des ions métalliques Soutenue le 20/01/2020
- [10]: Ruhe, J.; Knoll, N. Functional polymer brushes, Journal of Macromolecular Science, Part C, 2002, 42. 91-138.
- [11]: Jennings, G. K., Brantley, E. L. physicochemical properties of surface-initiated polymer films in the modification and processing of materials,Adv Mater 2004, 16, 1983-1994.
- [12]: Radhakrishnan, B., Ranjan, R., Brittain, W. Journal Surface initiated polymerizations (1) from silica nanoparticles. Soft Matter, 2006, 2, 386–396.
- [13]: pan .b, zhang .w, lu. l, zhang q, zheng.s, “development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters”, journal of chemical engineering, v.151, (2009), 19-29.

CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [14]: Graff L (1996). *Recherche et étude de nouveaux chélateurs de l'aluminium et du phosphore utilisables en médecine* (Doctoral dissertation, Metz).
- [15]: Arla J. Baxter et Edward P. Krenzelok, « Pediatric fatality secondary to EDTA chelation », *Clinical Toxicology*, vol. 6, 2008, p. 1083–1084
- [16]: Sébastien Comte. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité « Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2004)
- [17]: Mémoire présenté par : Mme DjidelTadjia Pour l'obtention du diplôme de Magister Thème : Etude De La Préparation D'un Charbon Actif A Partir Des Grain D'olives Et Application Sur Des Rejets Industriels Date de soutenance : 21 Avril 2011.
- [18]: salamone. j. c, *polymericmaterialsencyclopedia*, v. 10, (1996), 8179-8183.
- [19]: Projet De Fin D'études Pour L'obtention Du Diplome De Master En Chimie Option : Chimie Appliquée Theme : Traitement d'une substance polluante par adsorption en utilisant un support poreux à base de graines de figues de barbarie Présenté par : IkramKhaoulaDameneSamraMoussa Année universitaire : 2020 /2021
- [20]: Moulay-Rachid Babaa. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois. Autre [cond-mat.other]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2004. Français. NNT : 2004NAN10239ff.
- [21]: Christelle Vagner. Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2003. Français. NNT : 2003METZ007S
- [22]: MEMOIRE DE FIN D'ETUDE En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés Option : Eaux - Environnement et Développement Durable Thème ADSORPTION DES IONS METALLIQUES SUR L'ACIDE POLYACRYLIQUE MODIFIE . ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE Proposé par : Réalisé par : Mme Nabila BENSACIA Me : Chahra ABERDACHE
- [23]: Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [24]: Ikhlass Marzouk Trifi. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1149ff. ffdtel-00807936f
- [25]: Y.S. Ho & G. McKay (1999) Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34:5, 1179-1204
- [26]: Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [27]: WEBER W.J., MORRIS J.C. (1962). *Advances in water pollution research: Ind. Proc. Int. Conf. On water pollution Symp.*, 2. 231-266.

CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

[28]: Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorécalcitrants en milieu aqueux. N. YedouMezenner et al. / Larhyss Journal, 11 (2012), 7-16.

[29]: Int. J. Mol. Sci. 2014, 15, 6111-6136; doi:10.3390/ijms15046111

[30]: Int. J. Biol. Chem. Sci. 6(3): 1337-1359, June2012.

[31]: Thèse Présentée Par : Tahar Mekhalif Pour L'obtention Du Diplôme De Doctorat En Sciences Option : Génie Des Polymères ThemeSynhese Et Caracterisation De ResinesFonctionnalisees Et Etude De Leur Affinite Vis-A-Vis De L'albumine Humaine « HSA ».

[32]: Thèse Présentée À L'université Du Québec À Trois-Rivières Comme Exigence Partielle Du Doctorat En Biologie Cellulaire Et Moléculaire Par Ahmed Belatik Étude De L'effet Toxique Du Plomb Sur L'activité Photo Synthétique Des Plantes Août 2014.

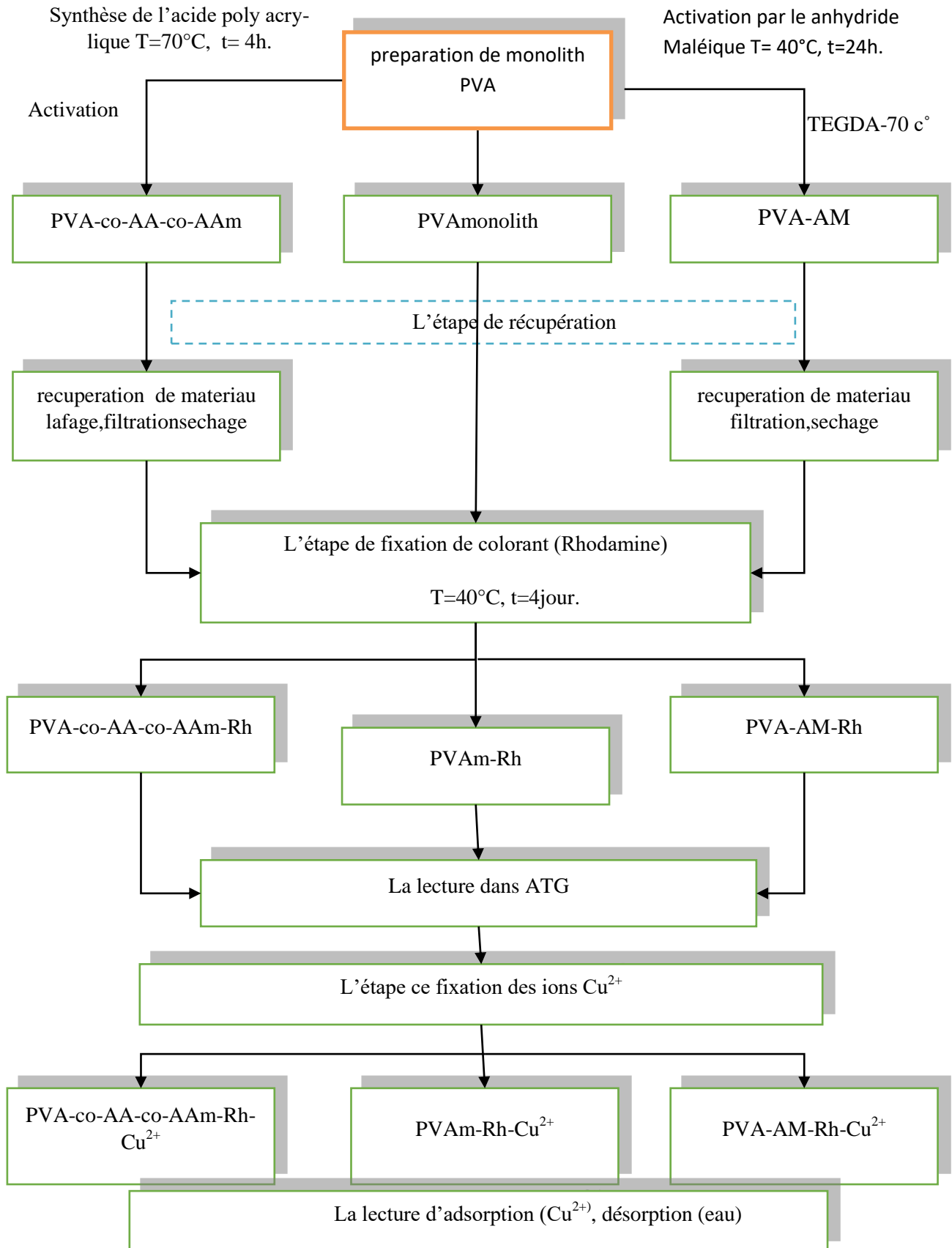
[33]: mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de docteur en pharmacie, thème l'intérêt de l'utilisation de l'albumine péri opératoire dans les anastomoses digestives : étude descriptive, Mr. KEDROUSSI Mohammed Ibrahim, université Abou BekrBelkaïdfaculte De Medecinedr. B. Benzerdjeb – Tlemcen.

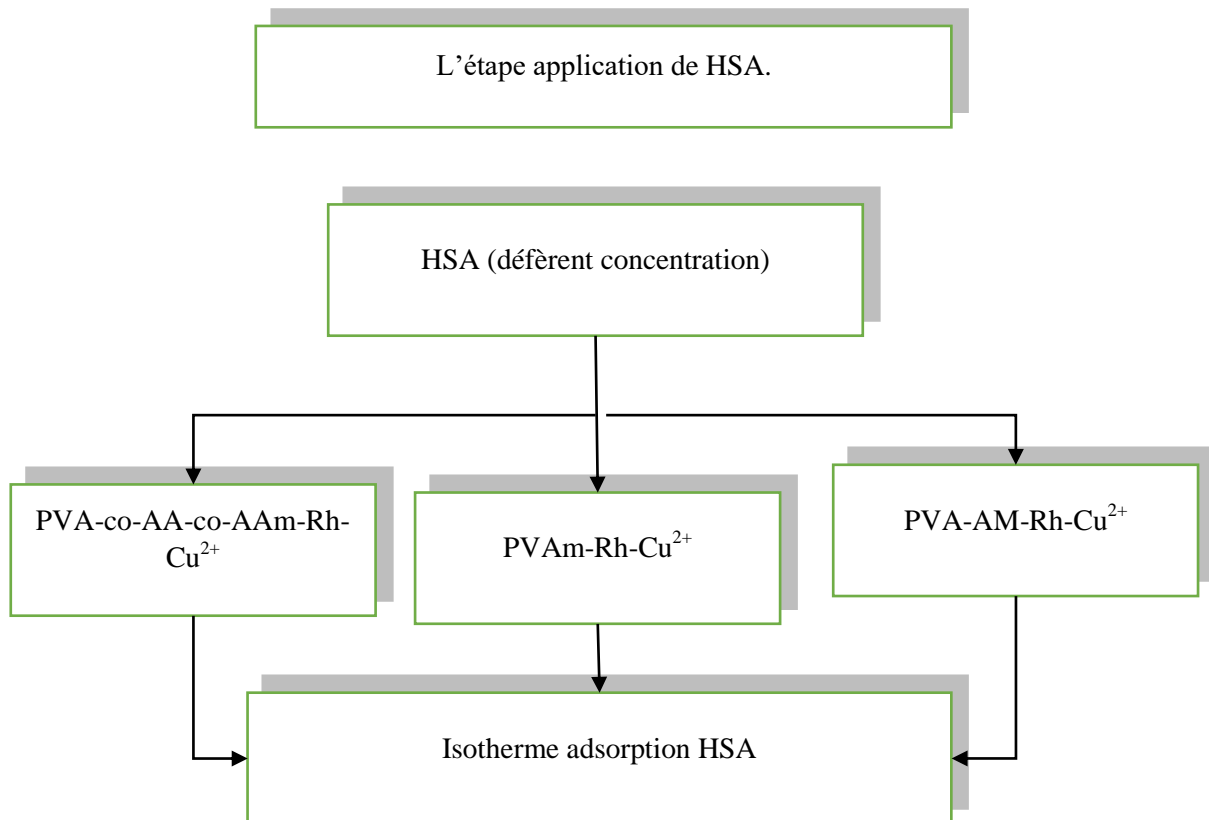
[34]: Albumine en reanimation : evaluation des pratiques professionnelles, thèse d'exercice en médecine, par pauline roberjot née a mâcon le 22 juin 1987.

[35]: Thèse Présentée Par : Tahar MEKHALIF Pour l'Obtention du diplôme de DOCTORAT en sciences option : génie des polymères theme synhese et caracterisation de resines fonctionnalisees et etude de leur affinite vis-à-vis de l'albumine humaine « hsa » p15.

CHAPITRE II
PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE II- PARTIE EXPERIMENTAL





Objectif :

Le but de ce chapitre était donc de présenter les différentes méthodes de préparation et de synthèse des matériaux utilisés au cours de cette étude ainsi que les différents résultats de caractérisation des échantillons préparés.

II.1 MATERIEL ET METHODES

II.1.1 Matériels et produits chimiques

II.1.1.1 Produits chimiques

a. Le polyvinylalcool (PVA)

Dans cette étude on a utilisé le polyvinylealcool 'PVA', qui est un polymère biocompatible et très hydrophile. Le PVA est obtenu par hydrolyse alcaline (soude, potasse) de l'acétate de polyvinyle -- $(CH_2CHOAc)_n$ --. Il se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau suivant :

Tableau II-1: caractéristique du polyvinyle alcool.

Synonymes	Poly(alcoolvinylique), polymer alcoolvinylique, PVOH, PVA
Formule	$(C_2H_4O)_n$
Masse molaire	Du motif de répétition : 44,052 6 g/mol
T transition vitreuse	85°C
T fusion	(décomposition) : 200°C
Solubilité	Dans l'eau : bonne
Masse volumique	1,19-1,31 J ^{1/2} .cm ⁻³

b. Réactifs Utilisés

Dans le tableau ci-après sont présentées les caractéristiques des réactifs utilisés dans les différentes expériences: mais particulièrement l'EGDA dont la formule ci-après.

EGDA: Le Tetra-Ethylène glycol diacrylate(Ethylène diacrylate) est un agent de réticulation homo-bifonctionnel. D'une manière générale l'Ethylène glycol diacrylate peut être polymériser pour former les poly(éthylène glycol)diacrylates dans la synthèse de polymères a usage dans les systèmes de relargage de médicaments (drugdelivery) [1].

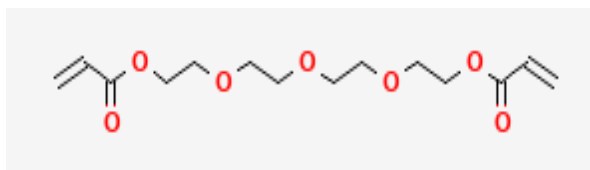


Figure II-7: formule chimique de l'EGDA.

CHAPITRE II- PARTIE EXPERIMENTAL

Tableau II-2: les caractérisations des réactifs utilise dans les déférentes expériences.

/	Formule	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g /cm ³)	Température d'ébullition °C	Température de fusion °C	Etat
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07		78,5	-117	liquide
Acetone	C ₃ H ₆ O	58,07		56,05	-94,6	liquide
Anhydride maleique	C ₄ H ₂ O ₃	98,05	1,5-1,3	202 (liquide à 70°C)	53	solide
Acideacrylique	C ₃ H ₄ O ₂	72,06	1,05	141	14	liquide
Tétra (éthylène glycol di acrylate)	C ₁₄ H ₂₂ O ₇	302.32	/	/	/	liquide
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	34,01	1,03 a 10% 1,13 a 35%, (25°C)	102(10% m) 108(35% m)	-6(10% m) -33(35% m)	liquide

II.1.1.2 Le matériel

Dans la partie pratique on a utilisé les verreries suivant :

- ou moins 5 béchers
- ballon tri-cols 500ml
- chaffant ballon
- thermometre
- tube de circulation d'eau froide
- Source d'azote N₂
- pipetes graduée
- Entonnoirs
- barreau magnétique 2cm
- papier filtre wattman 42
- éprouvettes
- Etuve
- agitateur plaque chauffant

II.2 Préparation des hydrogels adsorbant

Les hydrogels à base de polymère, sont des réseaux tridimensionnels hydrophiles qui peuvent absorber d'énormes quantités d'eau tout en restant insolubles dans les solutions aqueuses, ne subissant qu'un gonflement, en raison de la réticulation chimique pour réponse à des stimuli de l'environnement comme (le ph, la température, la force ionique et le champ électrique).

Dans leurs structures, les hydrogels incluent, soit des homopolymères, soit des copolymères ou des réseaux de copolymères de molécules hydrophiles ayant la propriété d'absorber une grand quantité d'eau, de solvant organique, ou de fluide biologique sans se dissoudre mais en subissant gonflement [2].

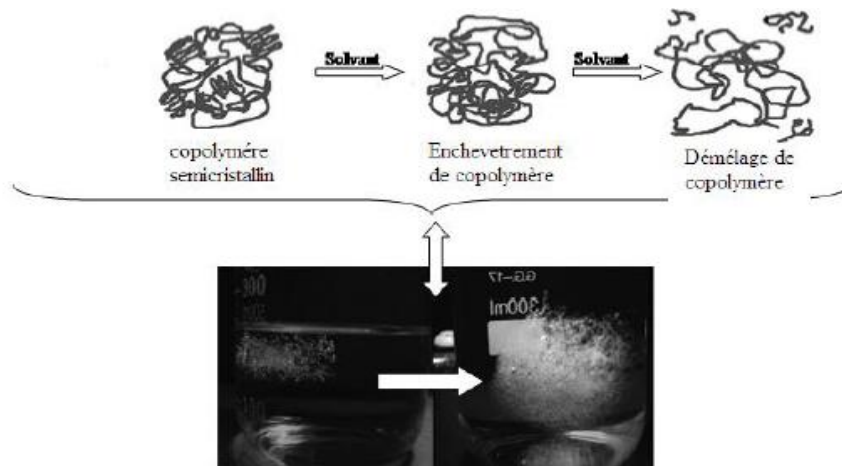


Figure II-8: gonflement d'un hydrogel dans une solution.

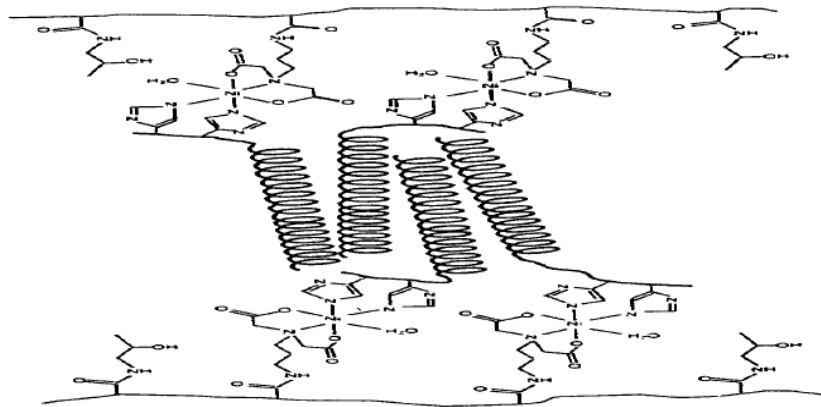


Figure II-9: hydrogel super-absorbant.

II.2.1 Préparation des monolithes de poly vinyle alcool (PVA)

Dans notre approche dans les préparations de nos gels nous avons choisi le PVA comme support pour toutes les synthèses qui ont été effectuées. Le PVA a été choisi pour créer ses qualités importantes : hydrophile élevée, réactivité accrue, biocompatibilité très importante, permettent de créer une matrice adaptée à la fixation de groupes fonctionnels pour l'adsorption voir par la suite une purification sélective des protéines telle que l'Albumine.

Des films minces de polymères actifs ont été préparés sur une matrice de support plate, poreuse en poly (alcool vinylique) (PVA) monolithe par adsorption à partir de solutions aqueuses et ont été caractérisés afin d'étudier l'adsorption non spécifique de protéines (HSA) sur une surface spécifique pertinente.

II.2.1.1 Définition

Le poly (alcool vinylique) de structure $-(CH_2-CHOH)-_n$, désigné par PVOH, est un polymère hydrosoluble très utilisé, obtenu par hydrolyse directe du poly (acétate de vinyle) (PVAc).

C'est un des rares polymères vinylique qui soient biodégradables. Cet alcool est un polymère synthétique largement développé et utilisé pour des applications industrielles (stabilisant pour les suspensions colloïdales, adhésif, agent d'encollage et de revêtement dans les industries du textile et du papier [3]).

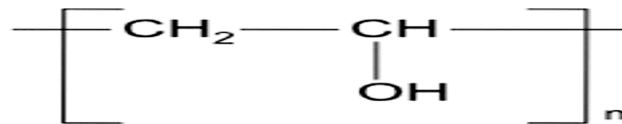


Figure II-10: la structure chimique de polyvinyl alcool.

II.2.1.2 Le procédé

Le PVA est soluble dans l'eau chaude et froide. La solution type serait préparée comme suit :

La poudre PVA est ajoutée lentement à de l'eau froide pour éviter la formation de grains, car elle devient collante et la tendance à la formation de grains augmente avec celle de température. Dans certains cas, une eau à température inférieure à la température ambiante peut être utilisée pour réduire ce risque.

Une fois la poudre entièrement dispersée, le mélange est chauffé à la température à laquelle le polymère est solubilisé (de 90 à 98°C).

Le mélange se poursuit à cette température jusqu'à ce que le PVA soit complètement solubilisé. En fonction de la qualité du matériau et de là l'efficacité du système d'agitation, cela peut prendre un certain temps.

II.2.1.3 Mode opératoire

Dans un 3 béciers qui contiennent un mélange alcool/eau (5% ,10% ,20%), et ont procédé comme suit : on ajoute progressivement une masse de 10g de PVA à la quantité d'eau nécessaire tout en agitant pendant 10min après chauffé à 95°C pendant environ 3h, pour obtenir enfin une solution aqueuse homogène de PVA. la solution est ensuite refroidie à 55°C, Ensuite, de l'acétone (non solvant) est ajoutée goutte à goutte à la solution de PVA pour éviter la formation de précipités solides non poreux. le rapport de mélange d'un rapport mixte eau/acétone de 4/3 est maintenu à 20°C pendant une durée de 24h, au cours de laquelle la séparation de phase a eu lieu et conduit à la formation d'un matériau monolithique blanc.



Figure II-11: Le montage expérimentale de préparation .

Récupéré par simple filtration, suivit d'un séchage en étuve à 45°C pendant 10min pour enfin récupérer le monolithe.



Figure II-12: Le matériau monolithique (PVA_m) obtenu.

Tableau II-1: Conditions de préparation du monolithe de PVA_m .

Nombre expériences	Masse de PVA (g)	Volume d'eau (ml)	Volume d'éthanol (ml)	Volume d'acétone
1	10	161,5	8,5	20
2	10	153	17	20
3	10	136	34	20

II.2.2 Synthèse des hydrogels de l'acide polyacrylique (PAA)

Les hydrogels ont été synthétisés selon la procédure donnée par Moulay et son collaborateur [4] comme suit:

Dans un ballon tri col de 500ml muni d'un réfrigérant, introduit 5g de PVA_m, 60ml de H₂O₂ (0,2M) et 40ml de FeAmSO₄ (0,02M), le mélange est agiter pendant 10min (mixture A),

Ensuite 0,02g AAamide et 2g d'acide acrylique sont ajoutés à la mixture A. Pour obtenir a la fin de cette étape de synthèse un copolymère greffé qui est le PVA-co-AA-co-AA_m. L'étape de polymérisation est une phase critique dans le processus de synthèse qui nécessite donc des conditions spécifique notamment éviter la présence d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel qui peut nuire au rendement de la polymérisation, qui est donc éliminé par barbotage de l'azote. Le mélange est porte à une température de 70°C pendant 4h.

a. Etape de Récupération suivante

- Récupéré le copolymère par filtre wattman 42.
- Lavée par l'eau distille ou bien éthanol.
- sèche a l'étuve a40-45°C.

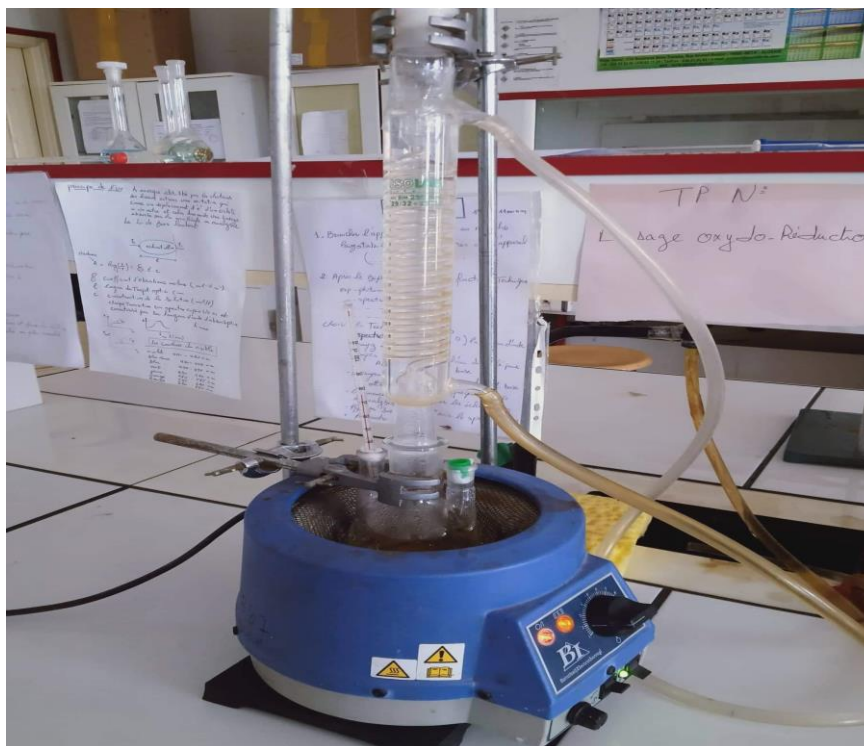


Figure II-13: Protocol expérimentale réticulation de PVA-co-AA-co-AA.



Figure II-14: PVA-co-AA-co-AA_m.

b. Activation du PVA par l'anhydride maléique : Réaction d'acétylation du PVA

Dans un ballon tricol de 500ml muni d'un réfrigérant, on introduit 5g de PVA_m, on rajoute ensuite un mélange d'anhydride maléique et d'acétone (10g/25ml) sous agitation pendant 10min, au mélange on ajoute un volume 2ml de Tétra (éthylène glycol)-diacrylate (TEGDA), L'étape de fonctionnalisation est une phase critique dans le processus de cette phase de la synthèse qui nécessite donc des conditions critiques notamment éviter la présence d'oxygène et de l'humidité dissolus dans le milieu réactionnel qui peuvent défavoriser et réduire le rendement de la réaction, et qui sont donc éliminés par barbotage d'azote dans le mélange, Le mélange ensuite est porté à une température de 40°C pendant 24h.



Figure II-15: PVA fonctionnalisés par A_m.

Récupération: le polymère récupéré est filtré et séché à l'étuve entre 35° et 40°C.

CHAPITRE II- PARTIE EXPERIMENTAL

Tableau II-3: récapitulatif des conditions de la modification PVA.

Le rapport	Masse de PVA g	Volume de TEGDA ml	Volume d'anhydride Maléique ml	Volume H ₂ O ₂ ml	Volume de pAcrylamide	Volume de sel de mhor
PVA /Acide acrylique	5	2	/	60	0,02	40
PVA/anhydride maleic	5	2	10g/25mlacétone	/	/	/

c. Reaction de fixation de la molecule de colorant « Rhodamine »

Dans trois béchers de 50ml sont introduit successivement dans les différents béchers : 1g de PVA monolithe (becher1) ,1g de PVA/AAc, 1g de PVA/Maléique, 10ml l'eau distille les différents mélanges sont mis sous agitation (l'agitateur magnétique) pendant 10min après ajoute un volume 0,4ml HCl et 0,1ml de la solution de Rhodamine, Le mélange est porté à une température de 40°C pendant 2 jour.

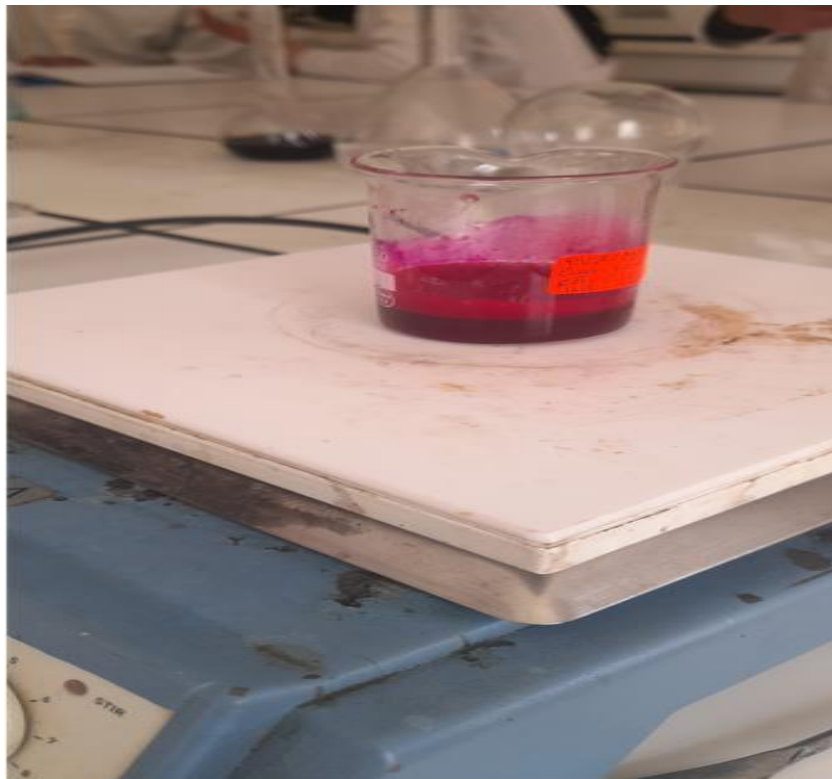


Figure II-16: Protocol expérimentale de fixation du colorant Rh.

d. Récupération des Produits préparés

Les trois produits : PVA_m, PVA-co-AA, PVA/Maléique sont récupérés par filtration simple, ensuite lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séché à l'étuve pendant 2 jours. A la fin de cette étape le produit est broyé au mortier.

II.2.3 Modification chimique des polymères

La modification chimique des polymères a été l'objet de nombreuses études, malheureusement très dispersées et sans essai de systématisation. Ceci en grande partie dû à ce que théoriquement toute réaction de la chimie organique peut être appliquée à un polymère ; le mécanisme et la cinétique peuvent cependant être très différents dans le cas de la petite molécule et du polymère. Ce n'est que récemment que sont parus des monographies et des livres efforçant de synthétiser les résultats obtenus en ce domaine [5].

II.2.4 Réticulation des polymères préparés

La réticulation correspond à la formation de ponts entre les molécules de polymères par liaisons chimiques dans les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel non soluble si le polymère ainsi obtenu est très hydrophile il constituera un gel et qui peut absorber par la suite des quantités importantes d'eau [6].

II.2.5 Méthodes de Caractérisation des polymères

II.2.5.1 Spectroscopie UV-visible

Le spectre UV des différents échantillons qui a été étudié à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, en solution de sulfate de cuivre CuSO₄, dans l'eau et dans le HSA, et trace les corps d'adsorption et désorption, vérifier la longueur d'onde et le changement de longueur de chaque solution après utilisation de l'échantillon, on utilise une cellule en quartz.

Le principal atout du spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 est probablement sa résolution de 1 nm pour la bande passante spectrale en mode balayage (qui peut être inférieure d'un ordre de grandeur à un réglage de longueur d'onde fixe). Une telle précision de longueur d'onde se traduit par une résolution plus élevée et une lecture plus claire des spectres d'absorbance par rapport aux autres instruments de la même catégorie. La large plage de longueurs d'onde (190 à 1100 nm) et la plage photométrique (Abs - 0,5 à +3,0) rendent ce spectrophotomètre idéal pour de nombreux types de tests nécessitant une excitation UV/VIS. La fiabilité du spectrophotomètre UV-1700 découle éga-

lement d'une belle précision et répétabilité photométriques ($\pm 0,002$ et $\pm 0,001$, respectivement, à 0,5 ABS comme déclaré par Shimadzu). Il convient de mentionner que les optiques à double faisceau sont liées à des supports de cuvette doubles ; cela permet une soustraction de fond en temps réel. Alternativement, la ligne de base peut être soustraite sur la base d'un ordinateur. Tout cela dans un spectrophotomètre mesurant 550 x 470 x 380 mm et pesant 17 kg. Le spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 est compatible PC, mais il n'est pas piloté par PC et il possède son propre écran LCD et ses propres touches de fonction [7].



Figure II-17: appareille UV (Shimadzu UV-1700).

II.2.5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques mononucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles sont illustrées figure 24 en prenant pour exemple la liaison C-H [8].



Figure II-18: Spectromètre ET microscope FTIR Agilent Cary série 680.

II.2.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique est destructive. Elle permet d'enregistrer la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps. L'appareil de base est constitué d'une balance de précision, placée dans un four à température programmée pour l'augmenter linéairement en fonction du temps à une vitesse de chauffe prédéfinie, balayant ainsi une plage de température qui peut aller de la température ambiante jusqu'à 900 ° C. Cette balance doit contenir un échantillon qui se trouve sous différents états (granulés, poudres ou films solides, liquide), d'une masse allant de 10 à 20 mg, mis dans une nacelle en matériau réfractaire (platine ou porcelaine). Cette analyse peut s'effectuer dans une atmosphère inerte ou oxydante [9].



Figure II-19: Appareille ATG (Setaram).

II.3 APPLICATION A L'ADSORPTION DE LA HSA

II.3.1 Fixation des ions Cu^{2+}

Tous les ingrédients, les différents produits, incorporés dans les différentes préparations exhibent un pouvoir chélateur assez important au vu des groupements qui constituent ces molécules. On peut observer entre autres interaction ou liaisons de chélation des interactions qui ont lieu entre les ions du Cu et les groupements NH_2 comme le figure ci-dessous.

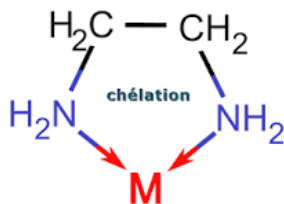


Figure II-20: liaisons mises en jeu dans une chélation.

II.3.1.1 Préparations des échantillons des polymères (adsorbant)

Le PVA_mRh et le PVA-Aac-Rh et PVA-Maléique sont des polymères, les polymères sont utilisés de façon de poudre en évitant la forme granulaire pour ne pas avoir des difficultés lors des prélèvements durant les opérations d'adsorption.

II.3.1.2 Préparation des solutions (adsorbant)

La solution de cuivre, sont préparées par dilution de la solution mère, qui est de 0,5g du sulfate de cuivre dans 200ml d'eau distillée, la solution est conservée au labri de la lumière.

II.3.1.3 Cinétique d'adsorption

Pour déterminer la variation de longueur d'onde pour les trois échantillons adsorbant dans une solution de cuivre nous introduit dans un trois béchers placés sous agitation, des masses d'adsorbant (PVAmonolithe-Rh et PVA-AAc-Rh et PVA-Amaleic-Rh) de 0,5g, après nous ajoutons 50ml de la solution mère dans chaque bécher. Chaque des intervalles de temps 10min les filtrats sont analysés par spectrométrie moléculaire, la longueur d'onde maximale de la solution est appropriée 810nm.

II.3.1.4 Modélisation cinétique de l'adsorption

La modélisation de cinétique et des isotherme d'adsorption a été appliquant quelque modèle pour la recherche bibliographique, dans le but de calcul les coefficients de corrélation R^2 et les autres paramètres qui caractérisés dans cette modèles, pour nous utiliser le logiciel Origin 2018.

II.3.2 Adsorption de la HSA

II.3.2.1 Isotherme d'adsorption

Prendre 10 tubes et dans chaque tube mettre 50mg du produit LPVA monolithe –Rh et le PVA-Aac-Rh et PVA-Amaleic.

Ajouter un volume de 10microlitre ,20 ,30.....de albumine dans chaque a un intervalle de 5min
Complete les tubes a 5ml avec eau distillée.

Agiter a la main 20min. ensuite laisser décanter et prendre 4ml et faire un lecteur Uv après avoir détermine la longueur d'onde max (pour le premier tube seulement).

Liste des références

- [1]: KeLuo, et al. On shockwave propagation and attenuation in poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels. *J MechBehavBiomed Mater.* 2021 Jun;118:104423
- [2]: mémoire magister synthèse et caractérisation hydrogels a base de biocide a ammonium quaternaire, Sebti houari, université d'Oran
- [3]: mémoires de fin d'étude, thème Silylation d'alcool polyvinylique. Application en pervaporation, Melle abdennebiDjahida, universite de Blida 1
- [4]: Moulay .[S , Mahdaoui . R , " Hydroquinone / catechol - bearing polyacrylic acid : Redox polymer " , *Reactive and functional polymers* , V.61 , (2004) , 265-275 .
- [5]: 13Chimie des polymères, Ernest Marechal, Jean Pierre Mercier, page353.
- [6]: la chimie des polymères Société Francophone de Biomateriaux Dentaires, P.WESS page 10 date de création du document 2009-2010
- [7]: El Hannafi N., Boumakhla M.A., Berrama T., Bendjama Z., 2008, *Desalination*223,264–268
- [8]: Caractérisation par infrarouge transformée de Fourier des réaction chimique entre poste-décharges et précurseurs organosilicies : cas du 3-aminopropyltriethoxysilane(APTES), Magamou Gueye, PAGE52.
- [9]: Université Bordj Bou Arréridj, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département des Sciences de la Matière Module : Analyse physico-chimique des échantillons Niveau : Master 2 Chimie Analytique Chargée du Cours : Mme A. HAMMA 1 Intitulé du Master: Chimie analytique.

CHAPITRE III
RESULTATS
ET DISCUSSIONS

III .1. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. 1. 1. Caractérisation des Matériaux

Analyse spectroscopique infrarouge (IR)

L'étude, par analyse spectroscopique infrarouge, de la composition des résines préparées a été effectuée par comparaison des spectres obtenus (Figure III.21) avec un ensemble de spectres typiques (PS) et un nombre de revues bibliographiques.

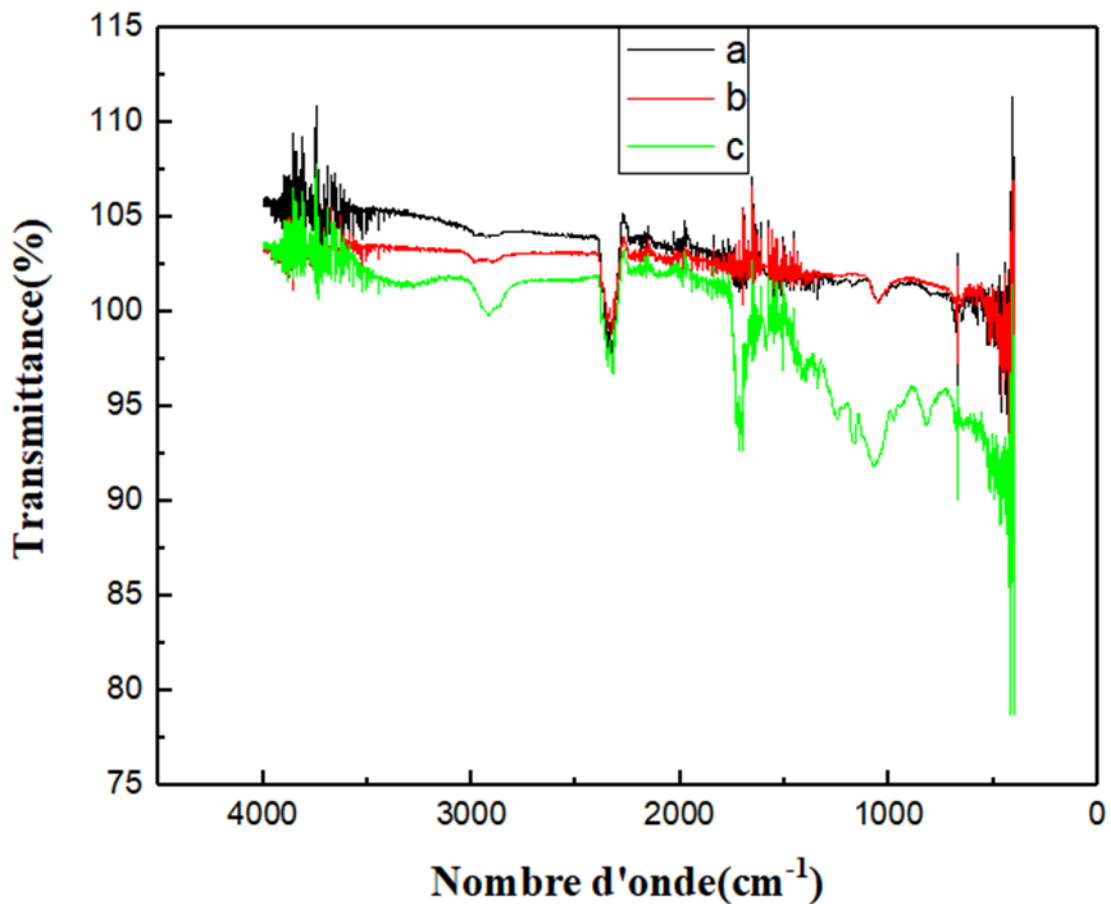


Figure III-21: spectres IR des différentes matrices élaborées.

- a) PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu-albumin.
- b) PVA-Rh-Cu+2-albumine.
- c) PVA-AM-Rh-Cu₂+albumine.

CHAPITRE III-Résultats et discussions

Tableau III-1: Données d'adsorption dans l'IR du copolymère styrène- divinylbenzène et de ses dérivées.

Liaison	Fonction	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Affectation, Mode de vibration
N-H	Amine secondaire	1375- 1315 1350- 1250 1380	
C- N	Amine	1020-1220	Moyenne,
N- H	Amine primaire (2 bandes) Amine secondaire (1 bande)	3500- 3300 1650- 1550 1600- 1490	N- H élongation - N- H déformation

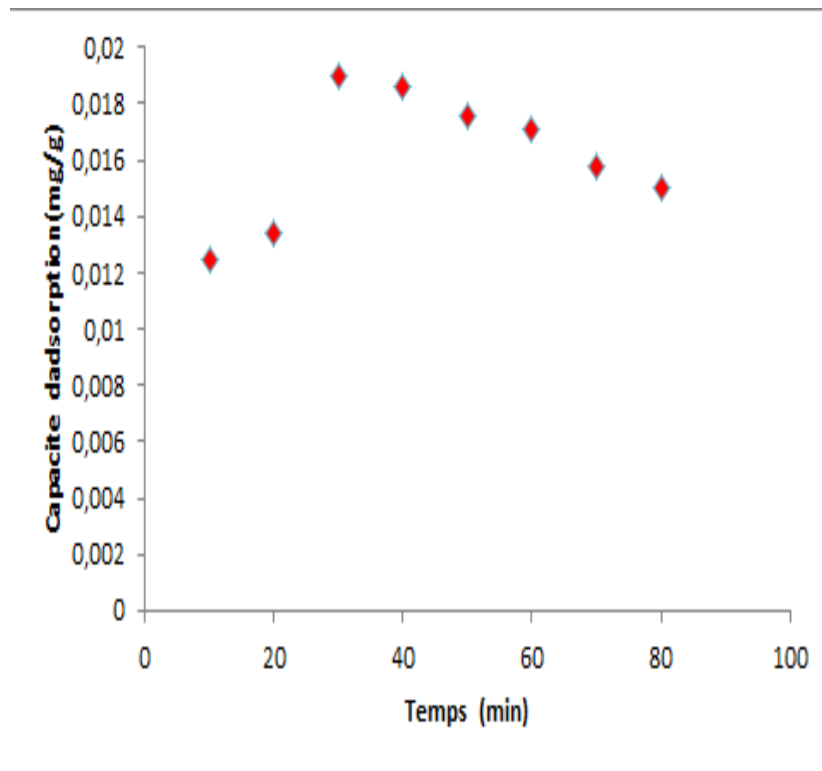
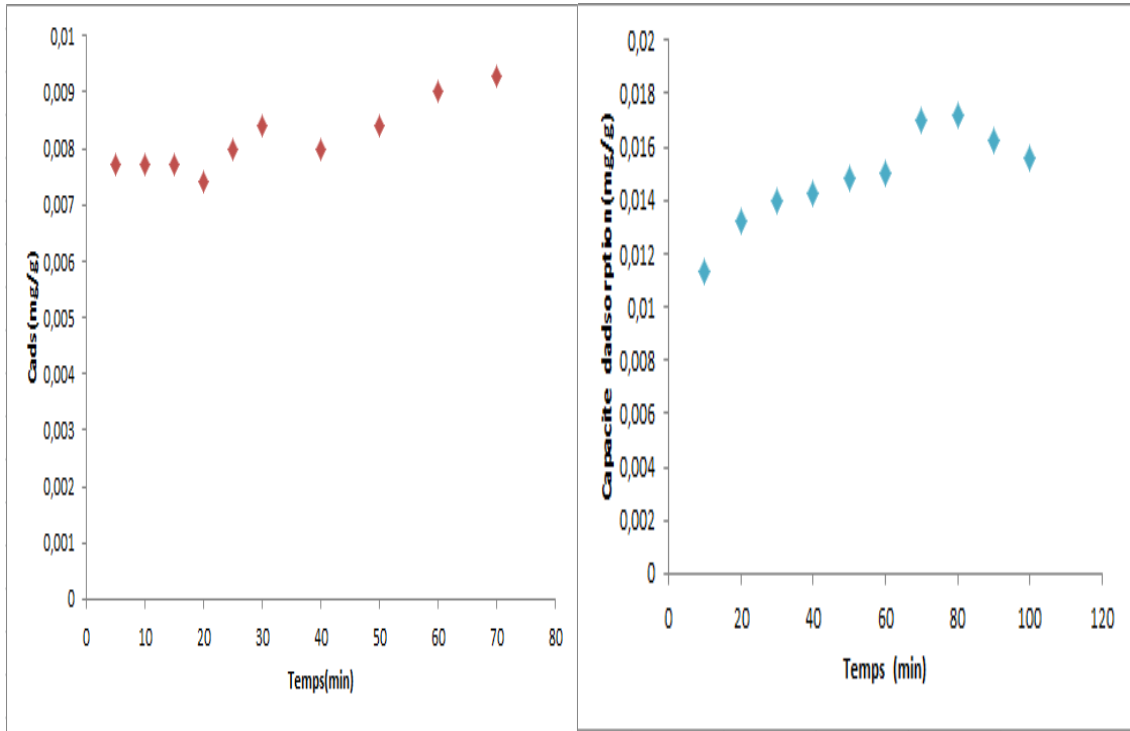
Observation:

Un pic intense aux alentours 1750 cm⁻¹ correspondant aux groupes carboxyliques de AM qu'on retrouve également pour a mais qui est moins intense à cause des taux en groupements COOH impliqués dans la structure. IL est a note l'absence de pic a environ entre 1625 et 1680 cm⁻¹ correspondant à l'absence de double liaison vinyle signifiant que la polymérisation a bien eu lieu.

III.1.1 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'évolution de la concentration des ions métallique en fonction de temps a permis de connaître le temps d'équilibre. Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption des ions Cu²⁺ sur les adsorbants PVAm-Rh, PVA-co-AA-co-AAm-Rh et PVA-AM-Rh et représenté sur la figure III.1 qui représenté le développement de la capacité d'adsorption en fonction de temps.

CHAPITRE III-Résultats et discussions



◆ PVAm-Rh
 ◆ PVA-co-AA-co-AAm-Rh
 ◆ PVA-AM-Rh

Figure III-22: $C_{ads} = f(t)$ qui sont représentées par ordre ci-après.

III.1.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour bien mener l'étude de l'évolution de la concentration des ions métallique adsorbés en fonction du temps d'incubation qui est représenté dans la figure III.1.

Nous avons choisi les trois modèles suivants :

- Modèle de la cinétique du pseudo première ordre (Modèle Lagergren),
- Modelé de la cinétique du pseudo second ordre,
- Modèle de la diffusion intra particulaire,

III.1.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

L'équation du modèle cinétique du pseudo premier ordre est représentée comme suivant :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K}{2.303} t \dots\dots\dots\text{III.1}$$

Avec :

K_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (*heure*⁻¹).

T : Temps de contact (heure).

Q_e : Capacité d'adsorption (mg/ g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

Q_t : Quantité adsorbée (mg / g) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Pour vérifie la relation de lagergren, on tracer la courbe $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps d'agitation, les corps dans une allure de pente - k. La figure III.2, représenté la variation de :

$\log(Q_e - Q_t)$ En fonction de t.

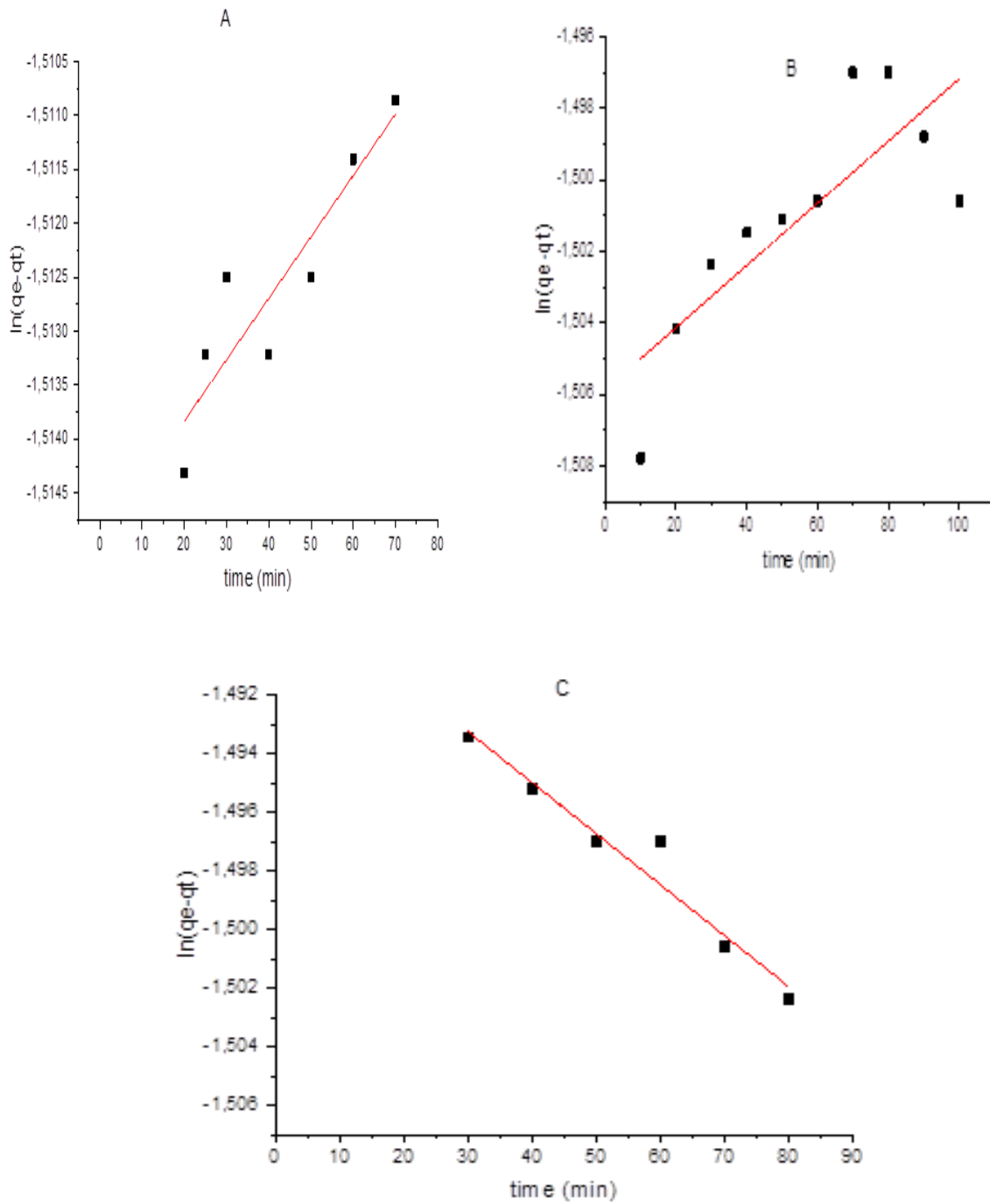


Figure III-23: Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cu^{2+} par la modèle pseudo premier ordre. (A): PVAm-Rh, (B): PVA-co-AA-co-AAm-Rh, (C): PVA-AM-Rh.

Le tableau III.2 regroupe les paramètres de réaction calculés par rapport au model pseudo premier ordre. Voir Annexe :

CHAPITRE III-Résultats et discussions

Tableau III-2: calcul des paramètres de cinétique du pseudo premier ordre(Lagergren).

Courbe	Intercepter	Pente	qe (Kg/g)	K1	R ²
A	-1,51497	5,69×10 ⁻⁵	0,21981478	5,6932×10 ⁻⁷	0,83103
B	-1,50587	8,69×10 ⁻⁵	0,22182422	8,6887×10 ⁻⁷	0,65304
C	-1,48805	-1,74×10 ⁻⁴	0,22581256	-1,7378×10 ⁻⁶	0,29845

La variation de ln (qe-qt) en fonction de temps n'est pas révélée linéaire soit l'échantillon 3 car les coefficients de R² pas satisfaisants, nous constatons a la cinétique d'adsorption de ion étudiées échantillons 1 et 2 ne répond pas au le modèle de lagergren cinétique pseudo premier ordre.

III.1.2.2 Modelé de la cinétique du pseudo second ordre

Cette modèle est décrire par l'équation suivant :

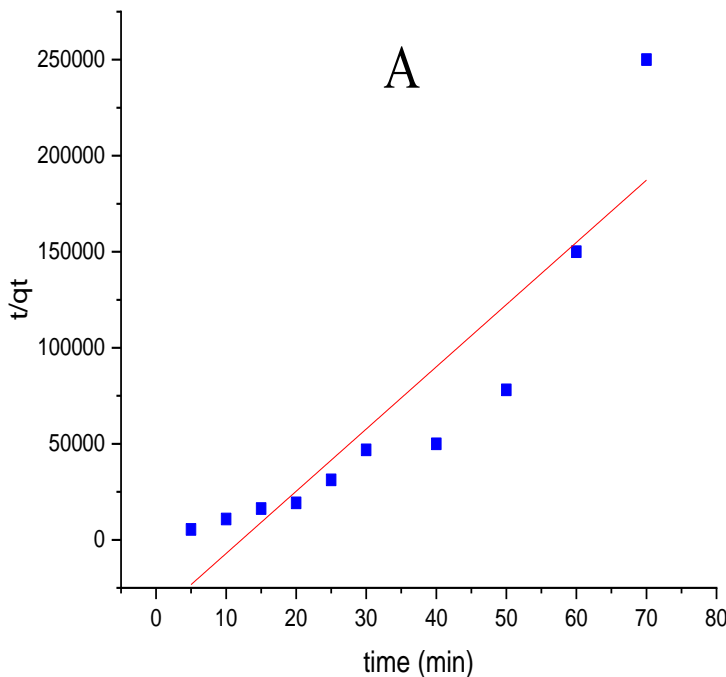
$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \dots \dots \dots \text{III.2}$$

Avec :

- K_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.
- Q_e : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg / g).
- Q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg / g) par le matériau à l'instant t.
- h : qui correspond $aK_2 Q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g h).

On la variation de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de temps est représenté dans la figure III.3, la pente de la courbe est

$\frac{1}{Q_e}$, $\frac{1}{K_2 Q_e^2}$ est une origine ordonnée.



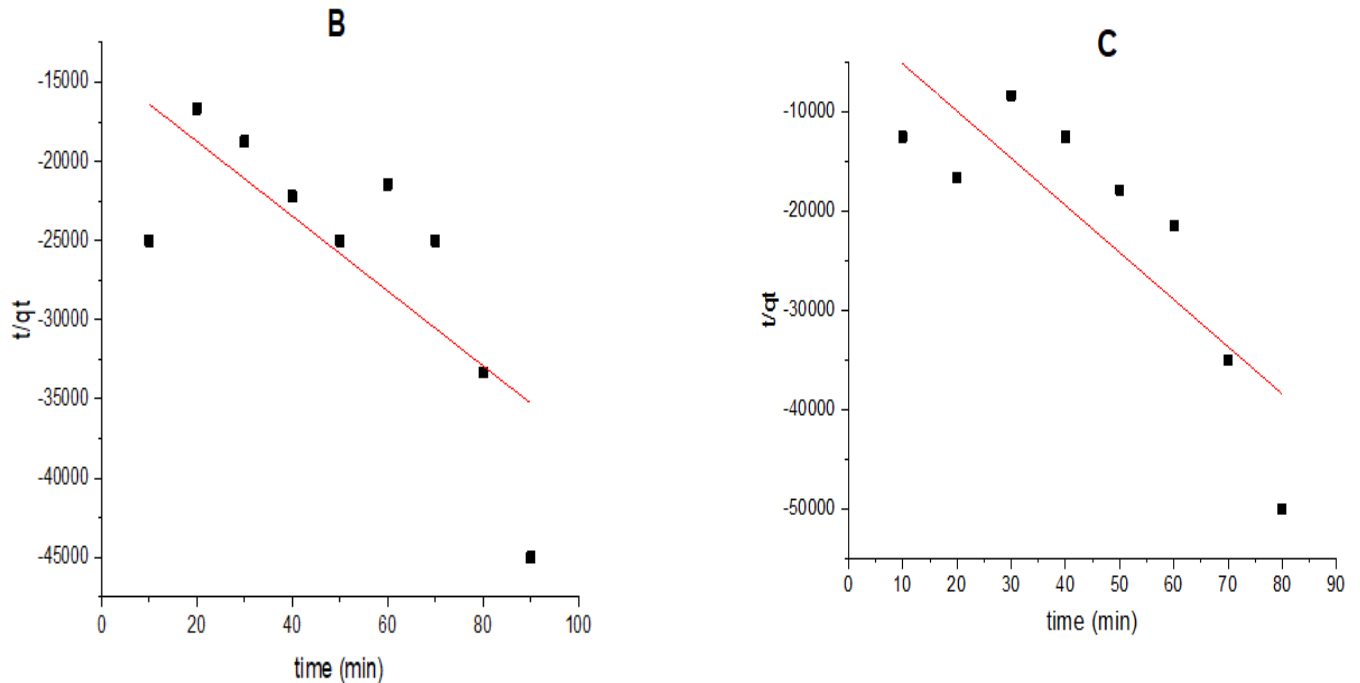


Figure III-24(a, b et c): Modélisation de la cinétique d'adsorption du Cu²⁺ par la modèle pseudo second ordre. (A): PVAm-Rh, (B): PVA-co-AA-co-AAm-Rh, (C): PVA-AM-Rh.

Tableau III-3: calcul des paramètres de la cinétique du pseudo second ordre.

Courbe	Intercepter	Pente	qe (Kg/g)	qe ²	k2	R ²
A	-39478,93	3239,62726	0,000308	0,00000016	-4,05279×10 ⁻¹²	0,83426
B	-14013,448	-236,17725	-0,004234	0,000019	-1,35584×10 ⁻⁹	0,56501
C	-420,91837	-474,77324	-0,002106	0,0000049	-1,16412×10 ⁻⁸	0,69314

La variation de t/q_t en fonction de temps n'est pas révélée linéaire car les coefficients de R^2 pas satisfaisants, nous constatons a la cinétique d'adsorption de ion étudiés dans les trois échantillons ne répond pas au le modèle de cinétique pseudo second ordre.

A partir de ces constatation de l'étude par la model de cinétique pseudo première ordre et second ordre, le première modèle a été teste $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps (Figure III.2) n'est pas linéaire sauf l'échantillon 3 pour l'échantillon 1 et 2 la diffusion de ion métallique à travers pour les deux échantillons étudiés ne pas être déterminante, dans le deuxième modèle a été teste t/q_t en fonction de temps (Figure III.3) n'est pas linéaire la diffusion de ion métallique a travers les trois échantillons étudiés ne pas être déterminante.

En conclusion le modelé qui bien l'étude c'est le modelé de lagregren cinétique première ordre.

III.1.3 Désorption

Dans cette partie on a suivi l'étude de l'évolution du processus inverse la désorption en fonction du temps d'incubation, des échantillons PVAm-Rh, PVA-co-AA-co-AAm-Rh et PVA-AM-Rh dans l'eau distillée après suite au processus de adsorption des ions métalliques du cuivre. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure III

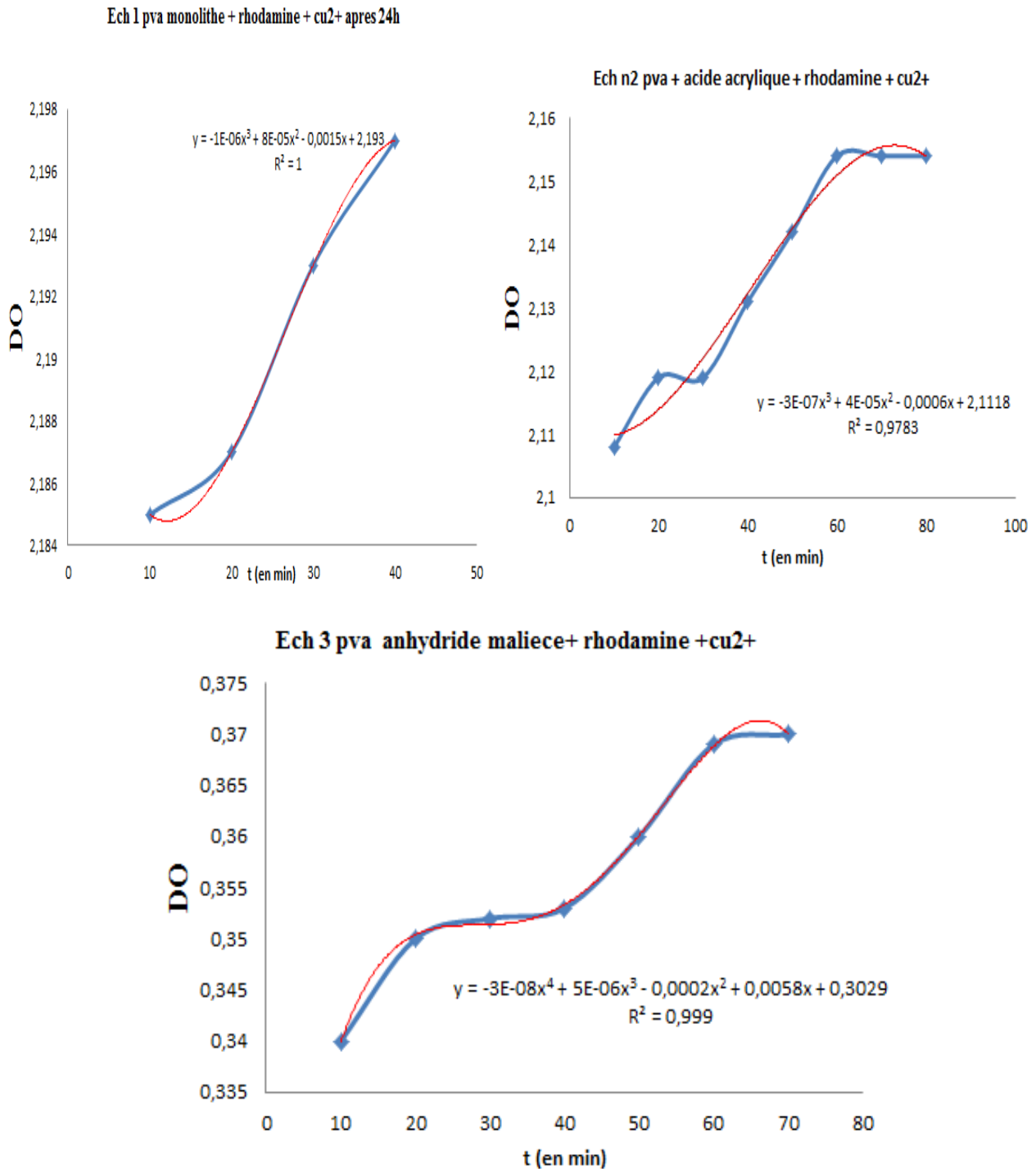


Figure III-25: Les résultats expérimentale désorption de PVAm-Rh, PVA-co-AA-co-AAm-Rh et PVA-AM-Rh dans l'eau.

III.1.4 Isothermes D'adsorption De la HSA

III.1.4.1 Détermination des Isothermes d'adsorption

Dans cette partie, nous avons intentionnellement choisi de travailler dans un système purifié, c'est adire dépourvu de tout autre protéine plasmatique que celle qui nous intéresse, à savoir l'albumine humaine.

La solution de HSA à différents concentration, Les concentration sont lues sur une courbe d'étalonnage Figure III.5.

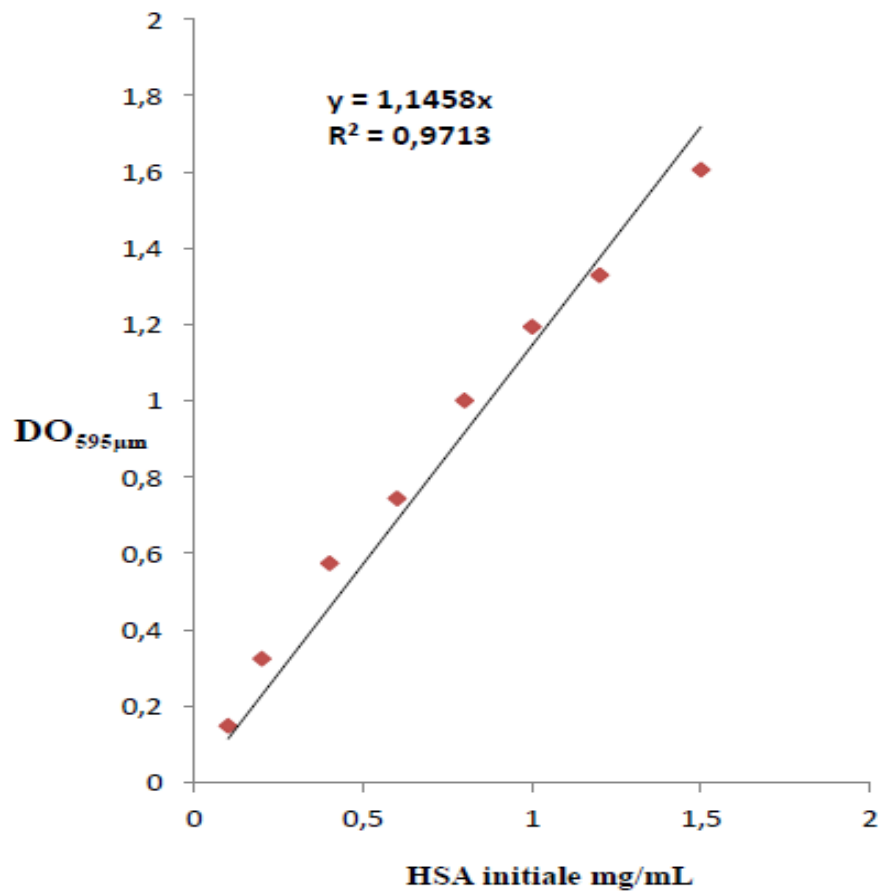
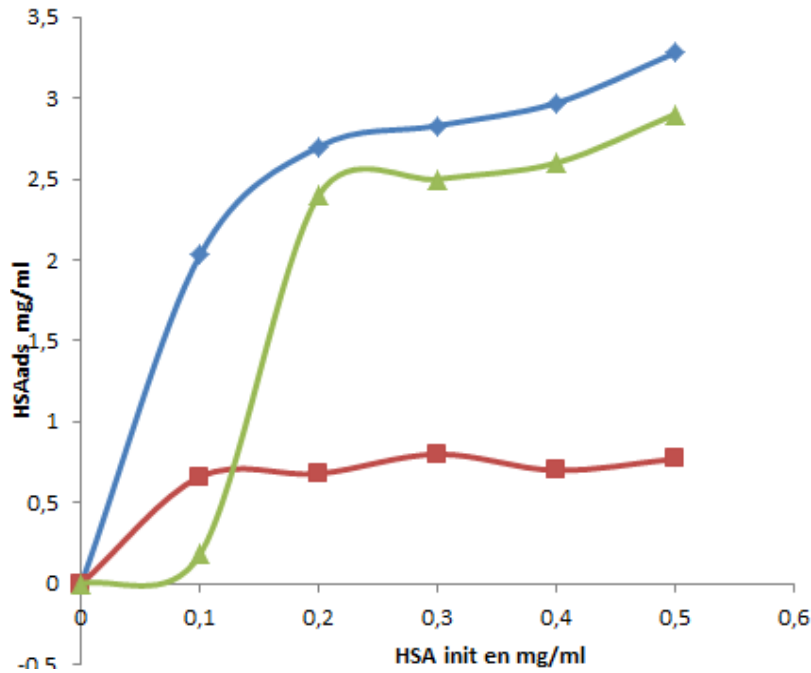


Figure III-26: Courbe d'étalonnage de la HSA.

La figure III. 26 représente les isothermes d'adsorption des trois adsorbants a savoir : le PVAm-Rh-Cu²⁺ PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu²⁺ et PVA-AM-Rh-Cu²⁺, on constant donc la variation de la concentration de HAS adsorbée sur les trois adsorbants, en fonction de la concentration initiales.



◆ PVAm-Rh-Cu²⁺ ■ PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu²⁺ ▲ PVA-AM-Rh-Cu²⁺

Figure III-27: Isotherme d’adsorption de la HSA sur les trois adsorbants PVAm-Rh-Cu²⁺ PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu²⁺ et PVA-AM-Rh-Cu²⁺, Variation de la concentration interraccial, en fonction de concentration de la solution d’albumine.

III.1.4.2 Modèles des isothermes d’adsorption

Afin de compléter l’étude des différents matériaux pour l’adsorption de l’albumine, et pour bien mener l’étude, nous avons choisi les trois modèles suivants :

- Modèle de Langmuir
- Modèle de Freundlich

a. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir propose que l’adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l’adsorbant.

Elle est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = Q_m \cdot [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)] \dots \dots \dots \text{III.4}$$

Q_e: Quantité adsorbée à l’équilibre (mg/g).

Q_m: Capacité maximale d’adsorption de la monocouche (mg/g).

K_L : Paramètre de LANGMUIR

Les résultats de l’essai de modélisation de l’isotherme d’adsorption selon le modèle de Langmuir sont montrés sur le tableau III.2. Voir Annexe :

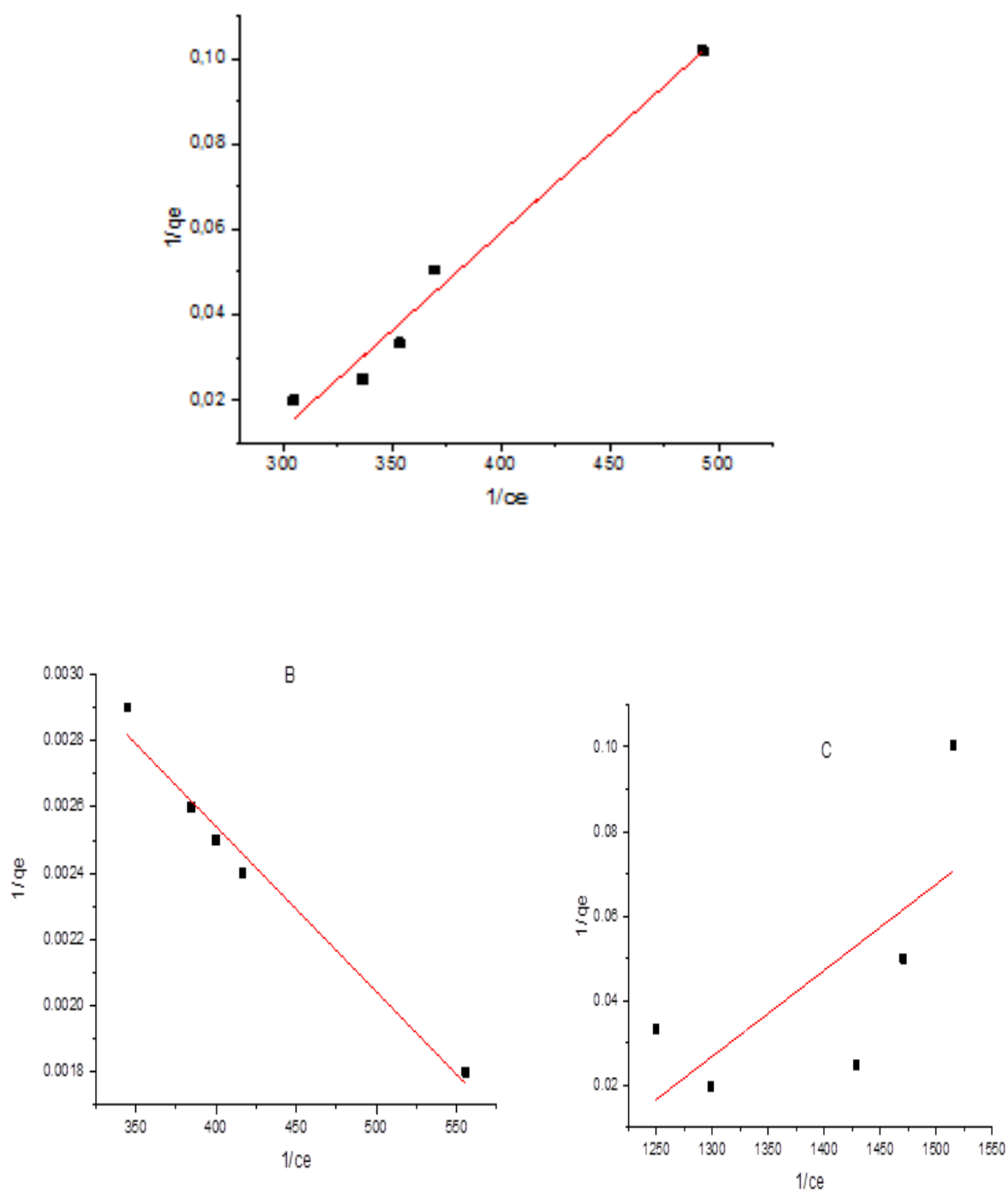


Figure III-28: la modélisation de l'isotherme d'adsorption selon Langmuir. (A): PVAm-Rh-Cu²⁺, (B): PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu²⁺, (C): PVA-AM-Rh-Cu²⁺.

CHAPITRE III-Résultats et discussions

Tableau III-4: calculs des paramètres de Isothermes d'adsorption (Modèle de Langmuir).

Courbe	Interception	Pente	Qm (mg/g)	K _l	R _l	R ²
A	-0,12356	4,57×10 ⁻⁴	-8,093234	-1,77×10 ⁴	-1,13×10 ⁻⁴	0,97907
B	0.00454	-4.99×10 ⁻⁶	220.26431	-9.11×10 ²	-1.10×10 ⁻⁴	-0.98953
C	-0.23807	2.04×10 ⁻⁴	-4.200445	-1.17×10 ³	-8.56×10 ⁻⁵	0.33373

b. Modèle de Freundlich

Il repose sur les équations empiriques suivantes :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots III.6$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration d'équilibre du corps dissous (mg/l).

K_F, n : Constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température.

L'équation de FREUNDLICH est cependant plus utile sous la forme logarithmique linéaire:

$$\ln Q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \dots\dots\dots III.6$$

La modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est tracer sous la forme $\ln (q_e) = f (\ln C_e)$

Les résultats de l'essai de modélisation de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich sont montres sur la figure III.29 et le tableau III.5. Voir Annexe :

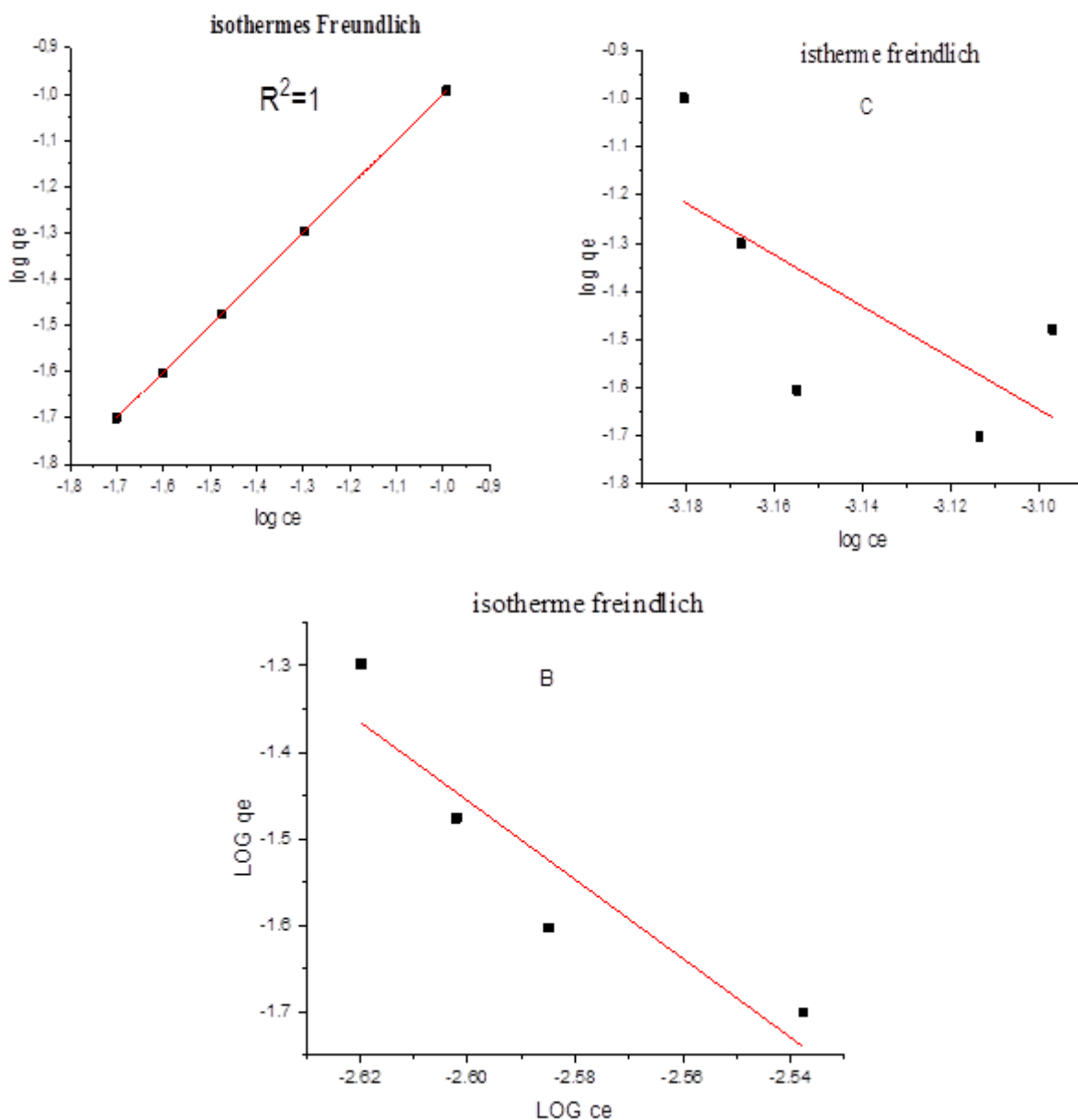


Figure III-29: courbes linéaires illustrant la modélisation de l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich. (A): PVAm-Rh-Cu²⁺, (B): PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu²⁺, (C): PVA-AM-Rh-Cu²⁺.

Tableau III-5: calculs des paramètres de Freundlich.

Courbe	Intercepter	Pente	1/n	Kf	R ²
A	0	1	1	0	1
B	-13.3	-4.56	-5.363	5.01×10^{-14}	0.781
C	-18.27108	-5.367	-5.363	5.367	0.30311

CHAPITRE III-Résultats et discussions

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat c'est à dire le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre [1].

Dans le mener travail, par deux modèles ont été étudiés à savoir Langmuir, Freundlich et les paramètres de la modélisation aux trois isothermes d'adsorption étudiés pour le HSA sont regroupés dans les tableaux III.4 et III.5.

Pour les coefficients de corrélation, pour l'isotherme de Langmuir le $R^2 > 0,97$ pour

PVAm-Rh-Cu²⁺ et PVA-co-AA-co-AAm-Rh-Cu²⁺ < 0 et PVA-AM-Rh-Cu²⁺ $> 0,32$ cependant

Cette valeur ne plus proche du comparée à celle trouvée pour Freundlich $R^2 = 1$ et 0,78 et 0,30 sensitive, donc le module de Freundlich et le modèle qui bien mené cette étude.

III.1.5 Caractérisation thermique des matériaux préparés

En fonction des méthodes utilisées, dans l'étude du comportement thermique des polymères dans la stabilité thermique et la température de variation.

Dans analyse qui utilisée on l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse calorimétrique différentielle (ATD).

La figure 8 est représenté l'analyse ATG, ATD des déférents échantillons.

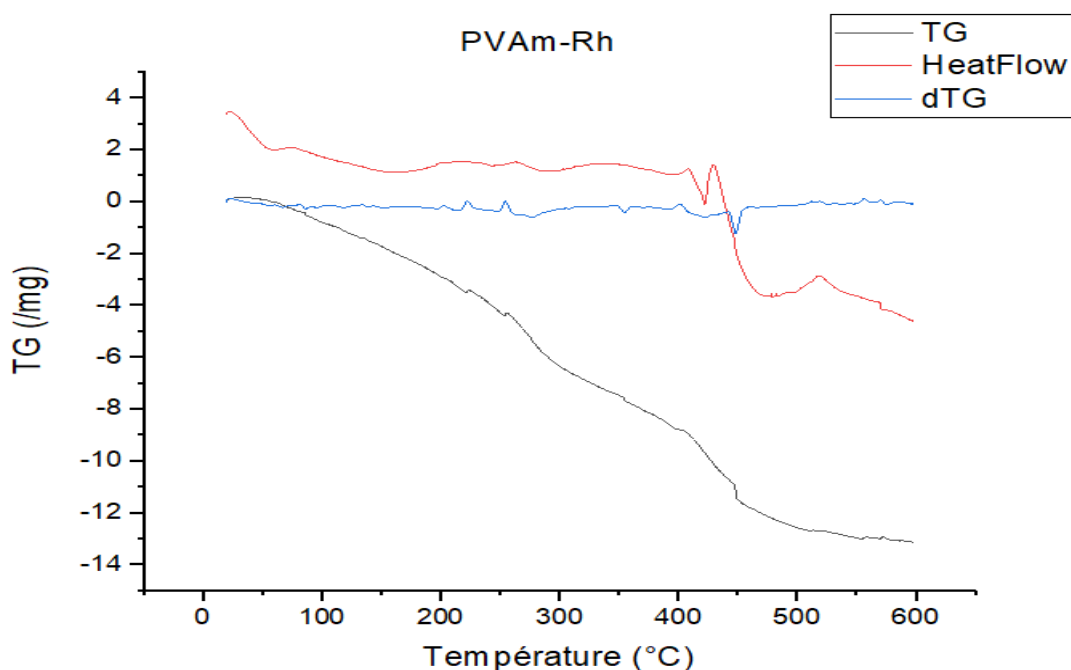


Figure III-30: Spectres ATG et ATD de : PVAm-Rh, la vitesse de chauffage 10°C /min.

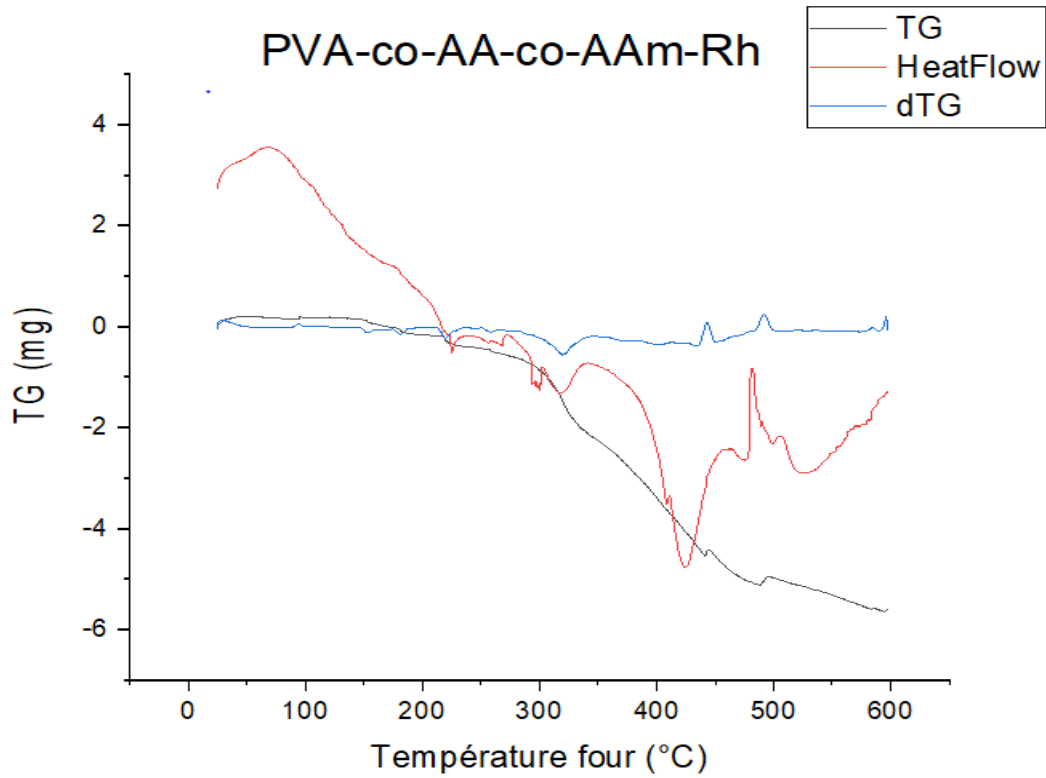


Figure III-31: Spectres ATG et ATD de PVA-co-AAm-Rh, la vitesse de chauffage 10°C /min.

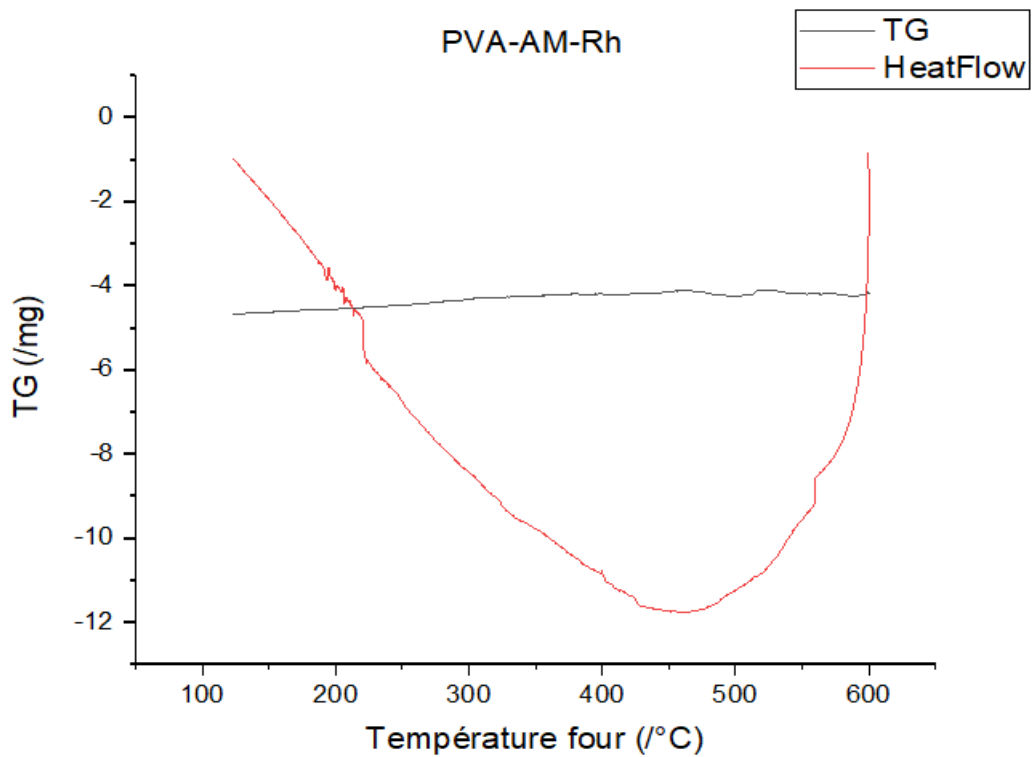


Figure III-32: Spectres ATG et ATD de PVA-AM-Rh, la vitesse de chauffage 10°C /min.

CHAPITRE III-Résultats et discussions

Les courbes ATG effectuées sur des échantillons des différents supports synthétisés révèlent une importante amélioration de la résistance à la dégradation des composés modifiés par rapport au substrat de base PVA. Ainsi l'incorporation de molécules d'anhydride maléique et la polymérisation in situ d'acide acrylique et d'acrylamide en présence d'agents de réticulation TEGDA qui ont piégés les macromolécules solubles à l'intérieure de la matrice via la création d'une matrice de polymères interpénétrés 'IPN' ce qui a conduit à renforcer les propriétés physiques des matrice relativement au substrat de départ. Ainsi à la température de décomposition qui d'environ 600°C l'on peut observer une perte de masse équivalente à environ 70, 30 et 25% respectivement pour les différentes matrices : PVA-Rh, PVA-Rh-AA et PVA-Rh-AM.

Soit : PVA- Rh, PVA modifiée par copolymérisation et PVA modifiée par réaction de 1 (Anhydride Maléique).

Conclusion:

L'objectif que nous nous étions assigné était de sélectionner une procédure pour préparer des résines permettant de fixer une protéine issue du plasma humain, l'Albumine.

Ayant choisi comme phases stationnaires des résines de PVA réticulé fonctionnalisées à la fois par des fonctions amines, carboxyliques et portant des ions du cuivre, notre travail a eu aussi pour but de préciser le mécanisme des interactions qui se développent entre la protéine et les résines.

A l'issue du travail de synthèse, nous avons préparé plusieurs types de résines fonctionnelles que nous avons caractérisées par leur taux en groupements fonctionnels, leur capacité d'adsorption et par leurs constantes d'affinité.

De tous ces résultats, il résulte que pour préparer un polymère dont l'affinité vis-à-vis de la HSA est forte et spécifique, il est nécessaire, selon la stratégie développée dans l'introduction de ce mémoire, d'imiter, au moins partiellement l'affinité au ions Cu^{2+} , en substituant le polymère avec des molécules portant des groupes chélateur groupements NH_2 et COOH ; ces matériaux présentant une excellente compatibilité avec le milieu sanguin.

Enfin, les propriétés, particulières des résines permettent d'envisager leur utilisation potentielle pour purifier la H.S.A par chromatographie d'affinité (sur colonne), et de confirmer l'hypothèse selon laquelle il est possible de réaliser des résines à affinités brospécifiques utilisables à des fins d'épuration plasmatique.

Nous avons décrit la préparation de matériaux insolubles dérivés du PVA par fixation d'acides-aminés ou d'amines. Ces matériaux ont été caractérisés par IR.....

Résumé:

Des matrices sous forme de films minces de polymère actives ont été préparés sur une matrice d'un support plate, poreux en poly(alcool vinylique) (PVA) monolithe modifiée par d'activation à partir de différentes solutions aqueuses avec l'anhydride Maléique, ensuite ses propriétés sont modifiées par l'incorporation de molécules fortement créatrices et qui ont été caractérisés afin d'étudier leur capacité à fixer des ions Cu^{2+} . Ces ions connus pour leur affinité vis-à-vis de la HSA, constitueront des sites importants d'adsorption non spécifique de protéines notamment la HSA via la mise en jeu d'interactions de coordination de la protéine sur une surface pertinente. La modification des couches de PVA fonctionnalisées ont été établies par analyse IR.

La fixation d'ions Cu^{2+} sur les différents substrats des polymères PVA-modifiés et l'adsorption non spécifique de la protéine sur la surface des différentes matrices ont été suivies à l'aide de la spectroscopie UV-vis et la cinétique et les isothermes étudiées selon plusieurs modèles représentatifs. Les résultats obtenus montre une très bonne concordance avec les propriétés des matrices élaborées par cette techniques et confirme notre approche à ce sujet.

Mots clés : Polymere active, PVAmmonolithe modifie, fixation ion Cu^{2+} , protei-neHSA,cinetique,esotherme.

Abstract:

Matrixes in the form of active polymer thin films were prepared on a matrix of a flat, porous support of monolithic poly(vinyl alcohol) (PVA) modified by activation from from different aqueous solutions with maleic anhydride, then its properties are modified by the incorporation of molecules strongly chelating and that have been characterized in order to study their capacity to fix Cu^{2+} ions. These ions known for their affinity towards the HSA, will constitute important sites of non-specific adsorption of proteins, in particular HSA, via the implementation of coordination interactions of the protein on a relevant surface. The modification of the functionalized PVA layers were established by IR analysis.

The fixation of Cu^{2+} ions on the different substrates of the PVA-modified polymers and the non-specific adsorption of the protein on the adsorption of the protein on the surface of the different matrices were monitored by UV-vis spectroscopy and UV-vis spectroscopy and the kinetics and isotherms studied according to several representative models. The results obtained show a very good agreement with the properties of the matrices elaborated by this technique and confirms our approach to this subject.

Key words: Active polymer modified PVAmolith, Cu^{2+} ion binding, protei-neHSA, kinetics, esotherm.

ملخص:

تم تحضير مصفوفات على شكل أغشية بوليمر نشطة رقيقة على مصفوفة من بولي مسامي مسطح (كحول الفينيل (PVA) تم تعديلها عن طريق التنشيط من محاليل مائية مختلفة باستخدام أنهيدريد المالك، ثم يتم تعديل خصائصها عن طريق دمج جزيئات مخلبة بقوة تم تمييزها من أجل ستشكل هذه الأيونات، المعروفة بتقاربها مع HSA ، مواقع مهمة للامتزاز غير المحدد للبروتينات، ولا سيما HSA ، من خلال تفاعل تفاعلات تنسيق البروتين على سطح ذي صلة. تم تحديد تعديل طبقات PVA الوظيفية من خلال تحليل IR.

تمت مراقبة تثبيت أيونات Cu^{2+} على الركائز المختلفة لبوليمرات PVA المعدلة والامتزاز غير المحدد للبروتين على سطح المصفوفات المختلفة باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والحركية والإيزوثيريمات التي تمت دراستها وفقاً للعديد من النماذج التمثيلية. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها اتفاقاً جيداً جداً مع خصائص المصفوفات التي طورتها هذه التقنية وتؤكد نهجنا في هذا الموضوع.

الكلمات الأساسية: بوليمر نشط ، متراسة PVA معدلة ، ربط أيون Cu^{2+} ، بروتين neHSA ، حركية ، إيزوثيرم.

CHAPITRE III-Résultats et discussions

Annexes :

Les calculs des différents modèles

1-modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Courbe A					
No	time (min)	ci (mg/l)	ce (mg/l)	qt (mg/g)	ln (qe-qt)
1	20	0,01	0,0074	0,00104	-1,51430957
2	25	0,01	0,008	0,0008	-1,51321905
3	30	0,01	0,0084	0,00064	-1,51249271
4	40	0,01	0,008	0,0008	-1,51321905
5	50	0,01	0,0084	0,00064	-1,51249271
6	60	0,01	0,009	0,0004	-1,51140417
7	70	0,01	0,0093	0,00028	-1,51086035

Courbe B					
No	time (min)	ci (mg/l)	ce (mg/l)	qt (mg/g)	ln (qe-qt)
1	10	0,01	0,011	-0,0004	-1,50778426
2	20	0,01	0,013	-0,0012	-1,5041774
3	30	0,01	0,014	-0,0016	-1,50237884
4	40	0,01	0,0145	-0,0018	-1,50148077
5	50	0,01	0,0147	-0,00188	-1,50112177
6	60	0,01	0,015	-0,002	-1,50058351
7	70	0,01	0,017	-0,0028	-1,49700248
8	80	0,01	0,017	-0,0028	-1,49700248
9	90	0,01	0,016	-0,0024	-1,49879139
10	100	0,01	0,015	-0,002	-1,50058351

Courbe C					
no	time (min)	ci (mg/l)	ce (mg/l)	qt (mg/g)	ln (qe-qt)
1	30	0,01	0,019	-0,0036	-1,49343424
2	40	0,01	0,018	-0,0032	-1,49521677
3	50	0,01	0,017	-0,0028	-1,49700248
4	60	0,01	0,017	-0,0028	-1,49700248
5	70	0,01	0,015	-0,002	-1,50058351
6	80	0,01	0,014	-0,0016	-1,50237884

CHAPITRE III-Résultats et discussions

2-Modelé de la cinétique du pseudo second ordre

Courbe A				
time (min)	ci (mg/l)	ce (mg/l)	qt (mg/g)	t/at.
5	0,01	0,0077	0,00092	5434,78261
10	0,01	0,0077	0,00092	10869,5652
15	0,01	0,0077	0,00092	16304,3478
20	0,01	0,0074	0,00104	19230,7692
25	0,01	0,008	0,0008	31250
30	0,01	0,0084	0,00064	46875
40	0,01	0,008	0,0008	50000
50	0,01	0,0084	0,00064	78125
60	0,01	0,009	0,0004	150000
70	0,01	0,0093	0,00028	250000

Courbe B				
time (min)	ci (mg/l)	ce (mg/l)	qt (mg/g)	t/at.
10	0,01	0,011	-0,0004	-25000
20	0,01	0,013	-0,0012	-16666,6667
30	0,01	0,014	-0,0016	-18750
40	0,01	0,0145	-0,0018	-22222,2222
50	0,01	0,015	-0,002	-25000
60	0,01	0,017	-0,0028	-21428,5714
70	0,01	0,017	-0,0028	-25000
80	0,01	0,016	-0,0024	-33333,3333
90	0,01	0,015	-0,002	-45000

Courbe C				
time (min)	ci (mg/l)	ce (mg/l)	qt (mg/g)	t/at
10	0,01	0,012	-0,0008	-12500
20	0,01	0,013	-0,0012	-16666,6667
30	0,01	0,019	-0,0036	-8333,33333
40	0,01	0,018	-0,0032	-12500
50	0,01	0,017	-0,0028	-17857,1429
60	0,01	0,017	-0,0028	-21428,5714
70	0,01	0,015	-0,002	-35000
80	0,01	0,014	-0,0016	-50000

CHAPITRE III-Résultats et discussions

3-Modèle de Langmuir et Freundlich

Courbe A Langmuir + Freundlich								
no	C mg/ml	C e mg/ml	1/Ce	log Ce	ln Ce	qe mg/g	1/qe	log qe
1	0,1	0,00203	492,610837	-2,69250	-6,19971	9,816594	0,10186833	-0,99196
2	0,2	0,002707	369,412634	-2,56751	-5,91191	19,8082172	0,0504841	-1,29684
3	0,3	0,00283	353,35689	-2,54821	-5,86747	29,895302	0,03345007	-1,47560
4	0,4	0,002973	336,360579	-2,52680	-5,81818	40,0203216	0,02498731	-1,60228
5	0,5	0,003283	304,599452	-2,48372	-5,71899	50,168417	0,01993286	-1,70043

Courbe B Langmuir + Freundlich								
no	C i mg/ml	C e mg/ml	1/Ce	log Ce	ln Ce	qe mg/g	1/qe	log qe
1	0,1	0.0018	555.555556	-2.7447274	-6.319968	9.83964	0.10162973	-0.99297
2	0,2	0.0024	416.666667	-2.6197887	-6.032286	19.83904	0.05040566	-1.29752065
3	0,3	0.0025	400	-2.6020599	-5.991464	29.9285	0.03341297	-1.47608495
4	0,4	0.0026	384.615385	-2.5850265	-5.952243	40.05792	0.02496385	-1.60268839
5	0,5	0.0029	344.827586	-2.537602	-5.843044	50.2071	0.0199175	-1.70076514

Courbe C Langmuir + Freundlich								
no	C i mg/ml	C e mg/ml	1/Ce	log Ce	ln Ce	qe mg/g	1/qe	log qe
1	0.1	0.00066	1515.15152	-3.180456	-7.323270	9.953868	0.10046346	-0.9979918
2	0.2	0.00068	1470.58824	-3.167491	-7.293417	20.011728	0.0499707	-1.3012845
3	0.3	0.0008	1250	-3.096910	-7.130898	30.09952	0.03322312	-1.4785595
4	0.4	0.0007	1428.57143	-3.154901	-7.264430	40.24944	0.02484507	-1.6047598
5	0.5	0.00077	1298.7013	-3.113509	-7.169120	50.42223	0.01983252	-1.7026220

Liste des références

[1]: Yin-Yin Xua, Min Zhoua, Hui-Juan Genga, Jun-Jie Haoa, Qian-Qian Oua, Sheng-Da Qia, Hong-Li Chena, Xing-Guo Chena, "A simplified method for synthesis of Fe₃O₄-PAA Nanoparticles and its application for the removal of basic dyes" Applied Surface Science 258, (2012), 3897– 3902.