

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

Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj

Faculté des Sciences et de la technologie

Département science de la matière

Mémoire

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MASTER

FILIERE : CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par

➤ **SAADA HASSINA**

Intitulé

Synthèse d'un support pour l'isolement de molécules bioactives

Soutenu le : 23/06/2024

Devant le Jury composé de :

<i>Nom & Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Etablissement</i>
<i>M. Boubatra Mustapha</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Mekhalif Tahar</i>	<i>MCA</i>	<i>Encadrant</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Saiad Amira</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. Belgra Houria</i>	<i>MAB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Au nom d'Allah le tout puissant qui nous a accordé force et

Patience pour accomplir ce travail.

Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et

administratif

De la Faculté science et technologie, pour la richesse et la qualité de

Leur enseignement et qui

Déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une

Formation actualisée.

Notre remerciements vont à notre encadreur **Mr Mekhalif Taher**,

Pour toute sa gentillesse, pour ses précieux conseils et pour sa

Patience avec nous, ainsi tous ceux qui nous ont aidés et soutenues

De notre travail.

Finalement je remercie les membres du jury.

Dédicace

Au nom de DIEU le Clément et le Miséricordieux Louange à ALLAH le Tout-

Puissant En tout premier lieu

J'ai l'honneur de dédie ce travail :

A ma mère et mon père

A mes frères, mes sœurs

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près durant mes études

A tous mes amis et camarades de classe chimie des matériaux

Sommaire

SOMMAIRE

<u>Titre</u>	<u>Page</u>
<u>Remerciements</u>	
<u>LISTE D ES FIGURES</u>	
<u>Liste des tableaux</u>	
<u>LISTE DES ABREVIATIONS</u>	
<u>Résumé</u>	
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : Les Polymères Dans Les Surfaces Bioactives	
I.1. Introduction	5
I.2. Définition	5
I.2.1. Les polymères	5
I.2.2. la polymérisation	6
a. polymérisation par étapes (polycondensation)	6
b. polymérisation en chaîne (polyaddition)	6
b.1. représentation schématique de la polymérisation radicalaire	7
b.2. Polymérisations Ionique	8
b.2.1. Polymerisation anionique	8
b.2.1. Polymerisation cationique	9
I.3. Procédés de polymérisation	9
I.3.1. Polymérisation en masse	9
I.3.2. Polymérisation en solution	9
I.3.3. Polymérisation en émulsion	10
I.4. Cas d'alcool polyvinylique le PVA	11
I.4.1. Généralités	11
I.4.2. Synthèse polyvinyl alcool PVA	12
1. 4.3. Caractéristiques du PVA	14
I. 4. 4. Avantages et inconvénients du PVA	16
I. 3. Les techniques de modification de surface	17
I. 3. 1. Introduction :	17
I. 3. 2. Notion de surface ou d'interface :	17
I. 3. 3. Modifications de surfaces par des méthodes chimiques	18
I.3.3.1. Hydrolyse acide ou basique	18
I.3.3.2. Attaque oxydante	20
I.3.3.3. Aminolyse	20

Sommaire

I.3.4. Modification physique de surface	21
I.3.4.1. Modification de surface par ozonolyse	22
I.3.4.2. Modification de surface par irradiation UV	22
I.3.4.3. Modification de surface par faisceaux d'électrons	23

Chapitre II : L'ALBUMINE

II. 1. Introduction	26
II. 2. Chimie de l'Albumine	26
II. 3. Rôle de L'albumine	27
II. 3. 1. Rôle chez l'être humain :	27
II. 3. 2. Rôle de l'Albumine sérique bovin	27

Chapitre III : LES PHENOMENES D'ADSORPTION

III.1 Introduction	30
III. 2. Définition	30
III. 2. 1. Les différents types d'adsorption	31
III. 2. 1. 1. L'adsorption physique (physisorption)	31
III. 2. 1. 2. L'adsorption chimique (chimisorption)	31
III. 3. Les Isothermes d'adsorptions	32
III.3.2 Isothermes de Freundlich	32
III.4 Cinétique d'adsorption	33
III.4.1 Réaction globale	33
III.5 .Adsorption de protéines à l'interface solide/liquide	34

Chapitre IV : LES METHODES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

IV. 1. La spectroscopie infrarouge (I.R)	36
IV. 2. Spectroscopie Ultra violette (UV-visible)	37
IV. 3. La chromatographie	38

Chapitre V : Matériels et Méthodes

V.1 Introduction	43
V. 2. Matériel et méthodes	43
V. 2. 1. Matériels et Produits	43
V. 2. 1.2. Produits et réactifs utilisés	43
V. 2. 1. 3. Les Monomères	45
V. 3. Méthodologie expérimentale	47
V. 4. Préparation des Substrats	48
V. 4. 1. Synthèse du Copolymère du PVA-co-acrylates	48
V. 5. Mode opératoire	48
V. 5. 1. Elaboration des polymères	49
V. 5. 2. Fixation du Colorant de Bromocrésol	49
V.5.3.Etape de Récupération des échantillons	50

Sommaire

V.6. Analyse Chromatographique	53
Chapitre VI : Résultats et Discussion	
V.1. Essuie Taux d'Humidité	56
V.2. Essuie Granulométrique	57
V.3. Les Analyses IR	57
V.4. analyses de Aspect visuel	58
V.5. Cinétique	59
V.6. Isotherme d'adsorption	60
VI.2. Discussions	62
CONCLUSION GENERALE	68
Références bibliographiques	70

Liste des Figures

LISTE DES FIGURES

Titre	Page
Figure I. 1 : unités répétitives ‘Monomères’	5
Figure I.2 : Schéma d’une réaction en chaîne	8
11	12
Figure I.4 : la structure chimique de polyvinylalcool	11
Figure I.5 : Hydrolyse du poly (acétate de vinyle) conduisa à la formation de poly (alcool vinylique).	12
Figure I.6 : Tautomérie de l’alcool vinylique.	13
Figure I.7 : Diagramme du procédé de fabrication industrielle de PVA	14
Figure I.8 : Compétition entre liaisons hydrogène Intermoléculaires et liaisons hydrogène avec l’eau	15
Figure I.9 : Solubilité du PVA dans l’eau en fonction du taux d’hydrolyse à différentes températures	16
Figure I.10 : Schéma de l’épaisseur d’une surface et Des propriétés associées aux différentes	18
Figure I.11 : a) Hydrolyse du PET, b) Oxydation du PET	19
Figure I.12 : Hydrolyse acide ou basique d’une surface de PMMA	19
Figure I.13 : Réaction d’aminolyse sur des fibres De PET avec le 1,2-iaminoéthane.	20
FigureI.14 : Réaction de la surface de PMMA avec des diamines	21
Figure II.1 : Structure moléculaire de l'albumine	26
Figure III.1 : Le phénomène d’adsorption	31
Figure III.2 : Cinétique d’adsorption du β -lactoglobuline mesurée sur des substrats hydrophiles et hydrophobes	34
Figure IV.1 : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge	36
Figure VI.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV Visible	38
Figure IV.3 : schéma des interactions des différents constituants	41
Figure IV.4 : Schéma de separation par Affinité	41
Figure V.1 : La structure chimique de TEGDA	47
Figure V.2 : montage utiliser dans la préparation des films de PVA modifie.	48
Figure IV.3 : Montrant la solution PVA sur un agitateur	49
Figure V.4 : Films de PVA modifie	50
Figure V.5 : Aspect des poudres obtenues après broyage	50
FigureV.6 : Image montrant le montage installé pour la fixation du colorant BCP.	51
FigureV.7 : filtration PVA-co-AA/BCP	51
FigureV.8 : filtration PVA-co-AA/BCP	52

Liste des Figures

Figure V.9 : PVAr-co-AA/BCP Récupération	52
Figure IV.10 : PVAr-BCP récupération	53
Figure IV.11 : le pH de solution Na_2HPO_4	53
Figure le pH de solution Na_2HPO_4	54
Figure VI.1.2 : photos au Microscope optique montrant Résultats finaux d'échantillons	58
FigureVI.1.3 : Cinétiques de PVAr-co-AA/BCP	59
FigureVI.1.4 : Cinétiques de PVAr-BCP	59
FigureVI.1.5 : Isotherme d'adsorption de PVAr-co-AA/BCP	60
Figure VI.1.6 : Isotherme d'adsorption de PVAr-BCP	60

Liste des Tableaux

Liste des tableaux :

Titre	Page
Tableau III.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	32
Tableau IV.1 : les matériels utilisé.	43
Tableau IV.2 : Liste des produits et réactifs utilisés	44
Tableau VI.1 : Résultats de la cinétique de PVAR-co-AA/BCP	61
Tableau VI.2 : Résultats de la cinétique de PVAR-BCP	61
Tableau VI.3 : Résultats Isotherme d'adsorption de PVAR-BCP	61
Tableau VI.4 : Résultats Isotherme d'adsorption de PVAR-BCP	61
Table VI. 2. 2 : Valeurs des Paramètres granulométriques	62

Liste des Abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS :

- PVA : Alcool polyvinylique.
- PVAc : Acétate de polyvinyle
- PBC : Bromocresole violet (Purpul Bromocresole)
- CPG : chromatographie en phase gazeuse
- HPLC : chromatographie liquide haute performance
- CCM : chromatographie sur couche mince
- TEGDA : Tri éthylène glycol di méthacrylate.
- IR : Infra-Rouge.
- t : Temps (s).
- T : Température
-

Introduction générale

I. Introduction Générale :

Les hydrogels (HG) sont formés par l'interaction hydrophile de l'eau et des polymères, qui produisent un réseau tridimensionnel qui facilite le taux de gonflement dans une quantité significative lors de l'interaction avec l'eau [1, 2,3]. Les polymères utilisés pour la fabrication de l'hydrogel doivent être hydrophiles, réticulés, gonflent et être peu toxiques. En raison de leur mouillabilité élevée, les hydrogels ont été éventuellement utilisés dans certaines applications thérapeutiques, telles que la cicatrisation des plaies, de la peau, des os, des dents et du cartilage, ainsi que l'administration de médicaments et le traitement du cancer [4, 5,6]. Des hydrogels plus résistants ont été fabriqués pour le remplacement du cartilage, des muscles artificiels, des organes artificiels et des lentilles de contact [7]. Plusieurs polymères, tels que le poly(alcool vinylique) (PVA) [8], l'acide polylactique (PLA) [9], et la cellulose [10] ont été largement utilisées dans la fabrication d'hydrogels à des fins de régénération des tissus.

En ce sens, l'utilisation du PVA dans la fabrication d'hydrogels surmonte les limitations des hydrogels naturels dans leur application pratique. En tant que polymère hydrophile, le PVA est considéré comme un matériau synthétique biocompatible approprié, qui possède les principaux groupes hydroxyle fonctionnels. La présence d'un groupe hydroxyle rend le PVA plus facilement disponible pour la réticulation avec d'autres polymères pour former des hydrogels [11]. En raison de leur structure et de leurs propriétés mécaniques uniques, les hydrogels PVA sont considérés comme d'excellents candidats et ont de grandes applications potentielles dans de nombreux domaines,

y compris, l'ingénierie des phases stationnaires.

De nombreuses études ont étudié la fabrication d'hydrogels composites PVA associés à différents biopolymères, des polymères synthétiques, tels le poly (acide acrylique), les polyuréthanes, le poly (N-isopropyl acrylamide), la poly (vinyl pyrrolidone), le poly (acide glycolique ect ; et leur potentiel dans les applications en ingénierie tissulaire [12].L'utilisation de copolymères du PVA en raison leurs propriétés physicochimiques et leur fonctionnalité biologique présente un grand intérêt dans le domaine des matériaux biofonctionnelles. En effet, Copolymères font partie des nanomatériaux les plus couramment utilisés dans les applications biomédicales principalement en raison de leur potentiel antimicrobien, [13]. De cette manière, il est particulièrement important de fabriquer des Copolymères de manière contrôlée pour développer des applications biomédicales telles que des dispositifs de

Introduction générale

détection, des systèmes d'administration de médicaments entre autres. Bien que le PVA et les PVA modifiés aient été largement utilisés pour la fabrication d'hydrogels et testés pour plusieurs applications, la plupart se concentrent sur le développement de matériaux biomédicaux.

Compte tenu des hypothèses ci-dessus, la présente étude nous a permis de fabriquer des supports de type hydrogel à base de PVA et de PVA fonctionnalisés et a étudié l'influence de certains paramètres sur les interactions de l'hydrogel ainsi modifié avec les protéines plasmatiques et leur capacité de liaison ici l'Albumine sérique comme référence.

Ainsi, le formaldéhyde a été privilégié pour la réticulation du PVA, de par son caractère biologique, et naturellement le formaldéhyde est également synthétisé pour diverses applications médicales c'est un réactif essentiel pour nombreuses substances chimiques.

L'acide Acrylique a également été utilisé comme composants pour la synthèse de nos gels afin d'améliorer les propriétés inhérentes du matériau synthétiser notamment son pouvoir hydrophilyque.

Dans le présent travail nous avons conçu plusieurs substrats pour préparer un hydrogel à base de PVA et de PVA réticulé à l'acide acrylique tout deux fonctionnalisés par un colorant le PBC indicateur spécifique de l'albumine.

Les gels PVA-ATG conçus ont été testés du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques et biologiques (adsorption protéine d'albumine sérique bovine (BSA)) pour être retenus comme matériaux de rétention dans le domaine biomédical application.

Ce mémoire est divisé en six chapitres

Le premier chapitre est consacré aux études bibliographiques sur les polymères et notamment le PVA et leurs modifications chimiques, et leur intérêt dans la mise au point de surfaces bioactives ainsi qu'une partie sur la BSA.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de le colorant Bromocresol et de son activité et ses interactions vis-à-vis de l'Albumine

Le troisième chapitre aborde les principes fondamentaux des phénomènes de surface et d'adsorption, afin de présenter les utilisations potentielles de PVA chimiquement modifié. Dans le quatrième chapitre, nous discutons des procédures et des approches expérimentales utilisées tout au long de ce travail.

Introduction générale

Enfin, dans la dernière section, les résultats de plusieurs expériences sont fournis, notamment la synthèse et la caractérisation physico-chimique des particules chimiquement modifiées, suivies d'une étude de l'activité chromatographique du produit synthétisé.

Chapitre I :
Les polymères dans les surfaces
bioactives

I. 1. INTRODUCTION :

Les polymères trouvent leurs applications dans de nombreux domaines, cela grâce à l'importance accrues de leurs propriétés physico-chimiques. De ce fait, connaître leurs structures Conformationnelles et configurationnelles, leurs propriétés physico-chimiques rend leur utilisation plus efficiente. Ainsi leurs domaines d'applications plus élargis [14].

Par définition un polymère est une matière composée de macromolécules constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées entre elles par des liaisons covalentes.

Ainsi les polymères, sont constitués de ces grosses molécules (jusqu'à des centaines de milliers d'atomes) se présentant sous forme de chaînes reliées entre elles par des liaisons physiques faible. Ces macromolécules sous formes de chaînes sont formées par polymérisation c'est-à-dire, par adjonction de ces petites unités (monomère) les unes aux autres [15].

I. 2. Les polymères :

I. 2. 1. Définition d'un polymère :

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes. [16]

Un polymère est donc une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités répétitives constitué d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs). La figure (I-1) montre un exemple d'un polymère vinylique, l'un des plus importantes classes des polymères industrielles. Dans l'unité de répétition, X est l'un des unités monofonctionnelles comme H, CH₃, Cl, et C₆H₅ (phényl). [16]

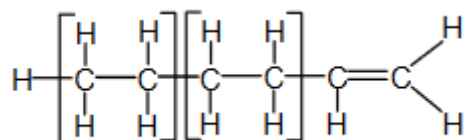


Figure I. 1 : unités répétitives 'Monomères'

I. 2. 2. La Polymérisation :

C'est un processus de plusieurs transformation chimiques successives qui s'effectue à partir de molécules identiques (monomères), qui s'associent sous l'effet direct ou combiné de la pression et de la température, par amorçage radicalaire ou ionique , ou de rayonnement , en présence ou non de catalyseurs pour donne un polymère se présentant sous la forme d'une macromolécule à chaîne linéaire ou ramifiée ,dans laquelle le motif structurel de la molécule d'origine est répété plusieurs milliers voir millions de fois (attachés l'un après l'autre) .

Si l'on opère à partir de molécules différentes, l'on obtient un copolymère [17].

Il en découle deux types principaux de polymérisation : la polymérisation en chaînes et la polymérisation par étape.

a. La Polycondensation ou Polymérisation par étape :

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successive entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnel. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules, l'eau en général [18].

b. la Polymérisation en chaîne ou (polyaddition) :

Sa facilité de mise en œuvre et ses attraits économiques lui ont conféré une importance particulière dans l'industrie. Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs R^* très réactifs (radicaux, anions, cations).

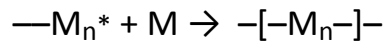
_ Caractères généraux

Le **processus de polymérisation en chaîne** est constitué d'une série de réactions durant laquelle une molécule M est additionnée sur un centre actif porté par la chaîne macromoléculaire en cours de croissance.

Si l'on appelle $[-M_n-]^*$ une chaîne active pour laquelle le degré de polymérisation $DP = n$

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

La polymérisation en chaîne peut être schématisée par [21] :



* désigne que le macroradical est un centre actif de type radicalaire, ionique ou organométallique.

Ces centres actifs s'additionnent, en un espace de temps très court. Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif. Les centres actifs M_n^* localisés peuvent être de trois types :

- **Un radical** : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.

- **Un cabanion** : donnant lieu à une polymérisation anionique.

- **Un carbocation** : donnant lieu à une polymérisation cationique [19].

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée.

C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie des polymères : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne.

Ce type de polymérisation comporte les étapes suivantes [20] :

- **L'amorçage** : est la formation des centres actifs à partir du monomère
- **La propagation** : Croissance des chaînes de polymère par additions successives.
- **La terminaison** : Destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

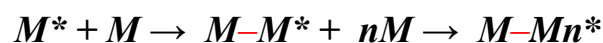
b. 1. Représentation schématique de la Polymérisation radicalaire : [21]

- **Amorçage**

Ce terme désigne la réaction au cours de laquelle une molécule monomère M est transformée en centre actif : $R^* + M \rightarrow RM^*$

- **Propagation (ou croissance)**

Il s'agit de l'étape au cours de laquelle se répètent un grand nombre d'additions successives de molécules monomères sur le centre actif ainsi formé :



Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

• Terminaison

Cette étape peut donner lieu à deux types de terminaison du processus :

- soit par **disparition** du centre actif : (terminaison de chaîne cinétique) ;



- soit à son **transfert** sur une autre molécule du milieu (T), laquelle, à son tour, génère un macroradical.

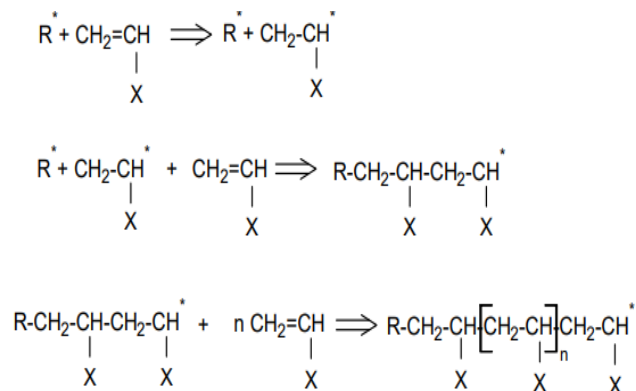


Figure I.2 : Schéma d'une réaction en chaîne [22].

b. 2. Polymérisation ionique :

Type de réaction, le centre actif est constitué par un ion. On distingue cependant, la polymérisation anionique et la polymérisation cationique [21]

b. 2. 1. Polymérisation anionique :

Une polymérisation par voie anionique permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par :

- Une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes.
- La croissance simultanée de toutes les chaînes (amorçage rapide par rapport à la propagation) ; la réaction s'arrêtant quand tous les monomères sont consommés.
- La suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les polymérisations radicalaires [21]

b.2.2. Polymérisation cationique :

La polymérisation cationique est une réaction cinétique en chaînes qui se produit sous l'action d'un amorceur acide et d'un centre actif porteur d'une charge positive, généralement associé à un contre ion négatif.

Les amorceurs utilisés peuvent être des acides portiques des acides de Lewis et de leurs sels. Les centres actifs sont des électrophiles et sont choisis selon la nature chimique du monomère [21]

I. 2. 3. Procédés de polymérisation :

Il existe quatre procédés de polymérisation :

- La polymérisation en masse.
- La polymérisation en suspension.
- La polymérisation en solution.
- La polymérisation en émulsion.

I. 2. 3. 1. La polymérisation en masse :

La polymérisation en masse est effectuée en ajoutant un initiateur de radical soluble au monomère pur à l'état liquide. L'initiateur doit se dissoudre dans le monomère. La réaction est initiée par chauffage ou exposition au rayonnement. À mesure que la réaction progresse, le mélange devient plus visqueux. La réaction est exothermique et une vaste gamme de masses moléculaires est produite.

La polymérisation en masse est effectuée en l'absence de tout solvant ou dispersant et est donc la plus simple en termes de formulation. Il est utilisé pour la plupart des polymères à croissance par étapes et de nombreux types de polymères à croissance en chaîne. Dans le cas des réactions de croissance en chaîne, qui sont généralement exothermiques, la chaleur produite peut rendre la réaction trop vigoureuse et difficile à contrôler à moins d'utiliser un refroidissement efficace. [23]

I. 2. 3. 2. Polymérisation en solution :

La polymérisation en solution est une méthode de polymérisation industrielle. Dans cette procédure, un monomère est dissous dans un solvant non réactif qui contient un catalyseur ou un initiateur. La réaction produit un polymère qui est également soluble dans le solvant choisi. La chaleur libérée par la réaction est absorbée par le solvant, ce qui réduit le taux de réaction. De plus, la viscosité du mélange réactionnel est réduite, ne permettant pas

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

l'accélération automatique à des concentrations élevées de monomères. La diminution de la viscosité du mélange de réaction par dilution contribue également au transfert de chaleur, l'un des principaux problèmes liés à la production de polymères, car la plupart des polymérisations sont des réactions exothermiques. Une fois la conversion maximale ou désirée atteinte, l'excès de solvant doit être éliminé pour obtenir le polymère pur. Par conséquent, la polymérisation de solution est principalement utilisée pour les applications où la présence d'un solvant est de toute façon souhaitée, comme c'est le cas pour les vernis et les adhésifs. Une autre application de solutions polymères est la fabrication de fibres par filature humide ou sèche ou des films plastiques. [23]

I. 2. 3. 3. La polymérisation en émulsion :

La polymérisation en émulsion est le procédé le plus adopté dans la production industrielle des polymères en milieux aqueux dispersés [24]. Il s'agit d'une polymérisation radicalaire en chaîne qui met en œuvre un ou plusieurs monomères dispersés dans une phase continue. Le milieu réactionnel est composé souvent d'un (ou plusieurs) monomère(s) préalablement dispersé(s) sous forme de gouttelettes dans une phase continue généralement de l'eau, un amorceur hydrosoluble, un agent tensioactif ou émulsifiant qui peut être ionique ou non et dont le rôle est de stabiliser la dispersion des gouttelettes de monomère ainsi que les particules de polymères. Au début du procédé, le milieu réactionnel est constitué de quatre phases (Figure I.3) :

-La phase continue (phase aqueuse) : Elle constitue environ 50 % de la masse des produits et dans lequel se forment par hémolyse thermique de l'amorceur des radicaux primaires. Cette phase continue, de faible viscosité, joue pendant la polymérisation le rôle de volant thermique.

- Les gouttelettes de monomères : les gouttelettes dispersées dans le milieu réactionnel et stabilisées par l'émulsifiant ont un diamètre moyen compris entre 1 et 10 μm . Elles contiennent la majeure partie des monomères et constituent un réservoir pour les réactions de polymérisation qui vont se dérouler principalement dans les particules de polymères.

-Les micelles : les micelles se forment spontanément dans la phase continue si la concentration en émulsifiant dépasse la CMC (Concentration Micellaire Critique). Ces micelles dont les diamètres sont de l'ordre de 5 à 10 nm, peuvent être gonflées par des molécules de monomère et être transformées en partie, en particules

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

- **Les particules** : les particules sont le siège principal des réactions de polymérisation. Elles présentent généralement des diamètres compris entre 50 et 1000 nm à la fin du procédé. Ces différentes phases coexistent au début de la polymérisation et évoluent au cours de son avancement, ce qui se traduit par la disparition des micelles, puis celles des gouttelettes selon trois étapes principales dites de nucléation, de croissance des particules et d'épuisement du (ou des) monomère(s).

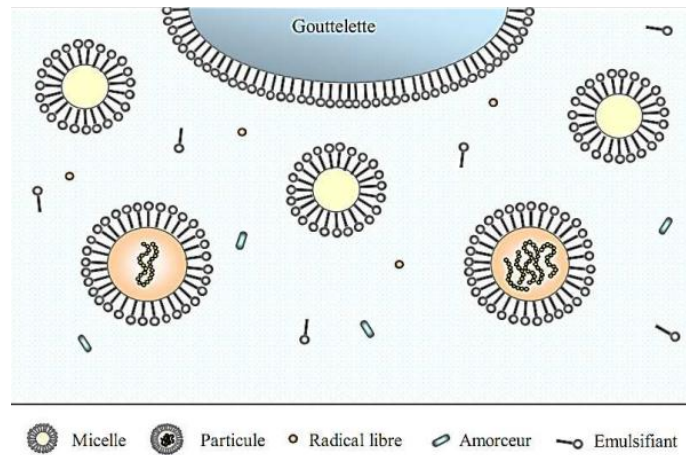


Figure I.3 : Représentation schématique de la polymérisation en émulsion[25].

On a opté pour la polymérisation en émulsion car elle présente beaucoup d'avantages par rapport aux autres procédés, on peut citer entre autres :

- La polymérisation en émulsion contrairement à la polymérisation en masse, permet de s'affranchir des contraintes liées à l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel et à l'élimination de la chaleur dégagée par l'étape de propagation.
- La polymérisation en émulsion contrairement à la polymérisation en solution permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques
- La polymérisation en émulsion contrairement à la polymérisation en suspension permet d'obtenir des particules beaucoup plus fines (50-200 nm) qui interdisent toute filtration ou lavage mais qui peuvent être utilisés telles quelles, sous le nom de latex, dans les peintures, les adhésifs...etc [26].

I. 2. 4. Le Poly (Alcool Vinylique) (PVA) :

I. 2. 4. 1. Généralités :

Le poly (alcool vinylique) désigné par PVA ou PVOH est un polymère obtenu par hydrolyse alcaline (soude, potasse) du poly (acétate de vinyle) (PVAc). Malgré que l'on parle vulgairement de PVA, dont la formule empirique est $(\text{CH}_2\text{-CHOH})_n$, il s'agit en réalité d'un copolymère de PVA et PVAc qui possède des propriétés et des applications différentes selon sa masse moléculaire (ou son degré de polymérisation) et son taux d'hydrolyse. De manière générale, le PVA possède les propriétés particulières suivantes :

- Grande capacité à former des films.
- Grand pouvoir adhésif.
- Très bonnes propriétés barrière aux gaz.
- Solubilité dans l'eau.
- Biocompatibilité.
- Biodégradable et recyclable

Du fait de ces nombreuses propriétés, le PVAI trouve des applications dans une multitude de domaines industriels tels que l'industrie papetière, textile, l'industrie de construction, l'automobile, l'industrie de l'emballage alimentaire, les cosmétiques, l'industrie pharmaceutique, etc. [27]

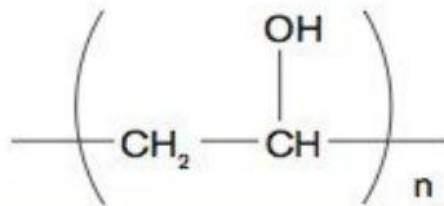


Figure I.4 : la structure chimique de polyvinylalcool

I. 2. 4. 2. Synthèse Polyvinylalcool (PVA) :

Le PVA est généralement obtenu par hydrolyse du poly (acétate de vinyle) (PVAc) : réaction entre l'eau et les fonctions acétates du polymère en milieu méthanolique (Figure I.5).

En effet, contrairement aux autres polymères qui sont généralement obtenus à partir de leurs monomères, l'alcool vinylique est trop instable pour pouvoir être polymérisé

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

directement car il conduit facilement à l'acétaldéhyde ou l'éthanal CH_3CHO par l'équilibre céto-énolique (auss appelé tautomérie) (Figure I.6).

Le PVAc est lui obtenu par polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCO}-\text{CH}_3$ par plusieurs procédés, les plus utilisés sont la polymérisation en émulsion ou en suspension [28].

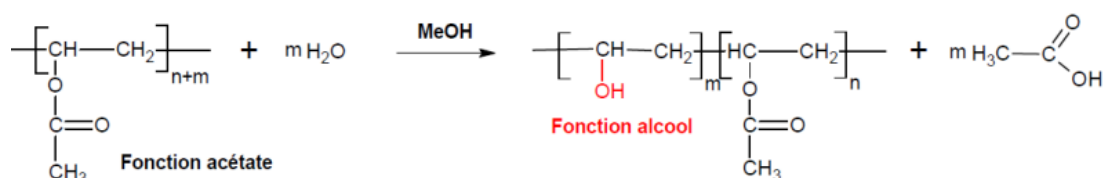


Figure I.5 : Hydrolyse du poly (acétate de vinyle) conduisant à la formation de poly (alcool vinylique).

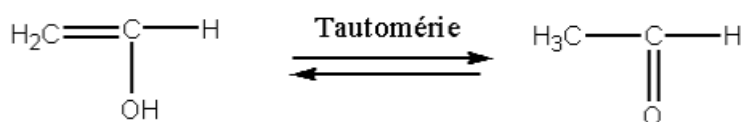


Figure I.6 : Tautomérie de l'alcool vinylique.

Dans l'industrie, les produits initiaux pour la production d'acétate de vinyle sont soit l'acétylène, soit l'éthylène. Le procédé utilisant l'acétylène consiste à faire passer une vapeur d'acétylène et d'acide acétique à travers une couche de catalyseur contenant de l'acétate de zinc [29].

En revanche, dans le procédé utilisant l'éthylène, on fait passer un mélange gazeux d'éthylène, d'acide acétique et d'oxygène dans une couche de catalyseur contenant du palladium L'acétate de vinyle purifié est polymérisé par chauffage en présence d'un catalyseur dans une solution de méthanol [29].

Le méthanol est utilisé car il est nécessaire dans l'étape suivante de dés acétylation. Pendant la polymérisation, le monomère n'est pas totalement polymérisé et la polymérisation s'arrête généralement pour un taux de conversion du monomère d'environ 70% [29].

Le monomère résiduel est éliminé du mélange réactionnel pour être recyclé avant qu'une petite quantité de composé basique soit ajoutée à la solution pour provoquer la méthanolyse.

Le PVA est ensuite précipité dans la solution Après élimination du PVA, le résidu constitué de méthanol, d'acétate de méthyle et d'une petite quantité d'acétate de sodium est hydrolysé en méthanol et acide acétique par l'intermédiaire d'un catalyseur acide [29].

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

Le méthanol et l'acide acétique sont récupérés pour être à nouveau utilisés dans le procédé de fabrication.

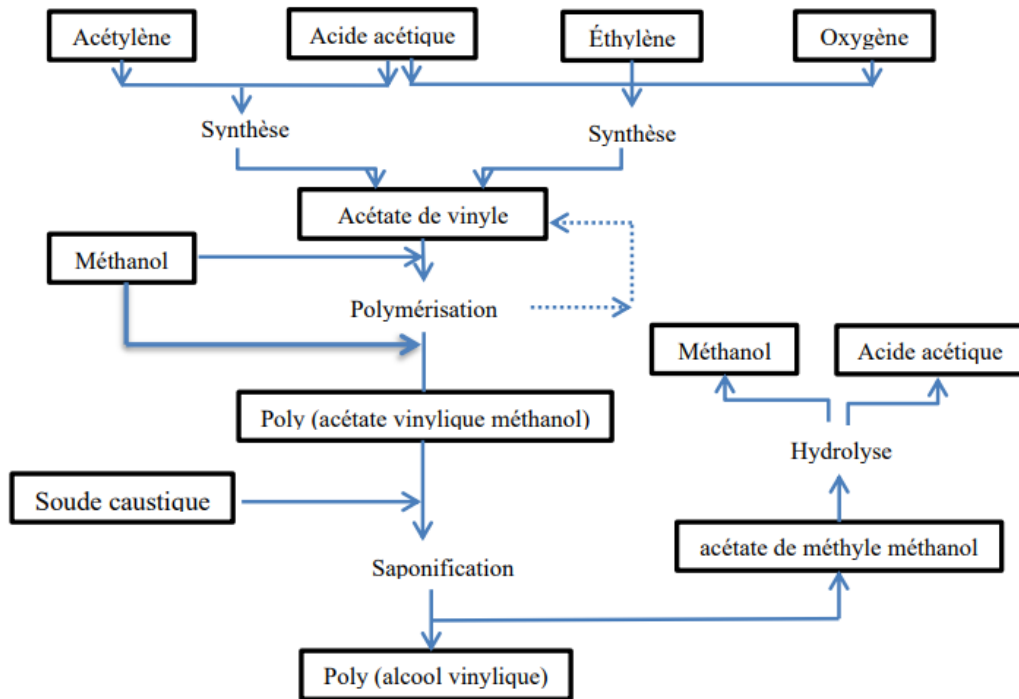


Figure I.7 : Diagramme du procédé de fabrication industrielle de PVA [29]

I. 2. 4. 3. Caractéristiques du PVA :

Le PVA est caractérisé par deux principaux paramètres selon la norme ISO 15023-1.

- son degré de polymérisation (DP), c'est-à-dire la longueur de ses chaînes macromoléculaires.

$$DP = m + n \quad (I.4)$$

Où m est le nombre d'unité monomère ayant une fonction hydroxyle (alcool), et n est le nombre d'unité monomère ayant une fonction acétate (Figure I.4).

- son taux d'hydrolyse, c'est-à-dire la concentration de fonctions hydroxyle (alcool) dans le matériau

$$\text{Taux d'hydrolyse} = \frac{m}{m+n} \times 100 \quad (I.5)$$

La valeur de ces deux paramètres dépend des conditions de polymérisation et d'hydrolyse. Pour déterminer le DP, il faut mesurer la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) du polymère. La chromatographie par permutation de gel (GPC) et le viscosimètre en

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

solution sont deux principales méthodes pour la mesure de Mn. Le taux d'hydrolyse est souvent mesuré par dosage des groupements acétate par l'hydroxyde de sodium selon la norme ISO 15023-2 [29].

Le DP n'a que peu d'influence sur la sensibilité environnementale (humidité, pH, etc.) du PVA, cependant, le taux d'hydrolyse est un paramètre beaucoup plus important permettant de qualifier le matériau et notamment de connaître son affinité vis-à-vis de l'eau. En effet, il existe deux types de liaison hydrogène au sein du PVA (Figure I.8) :

- **les liaisons hydrogène intermoléculaires** formées entre deux fonctions hydroxyle de chaînes macromoléculaires différentes.
- **les liaisons hydrogène avec l'eau** formées entre des fonctions hydroxyle et des molécules d'eau absorbées au La compétition de ces types de liaison hydrogène est dirigé par le taux d'hydrolyse du PVA.

Le PVA commercial est souvent classifié en deux groupes :

Le PVA partiellement hydrolysé (taux d'hydrolyse d'environ 85%) et le PVA totalement hydrolysé (taux d'hydrolyse > 98%). Dans le PVA partiellement hydrolysé, les liaisons hydrogène avec l'eau sont prédominantes. Par conséquent, le PVA est soluble dans l'eau froide. Dans le PVA entièrement hydrolysé, les liaisons hydrogène intermoléculaires sont prédominantes, donc l'affinité du PVA avec l'eau est relativement faible, et le PVA n'est pas soluble dans l'eau froide [29]

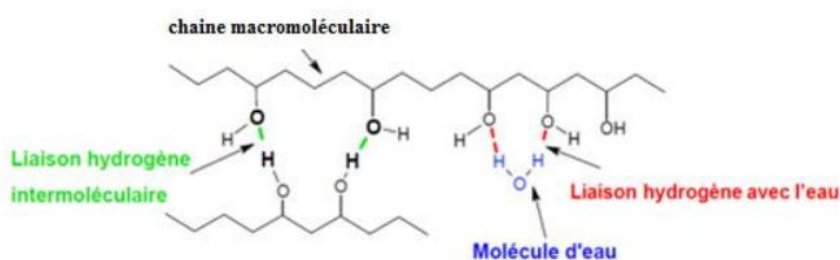


Figure I.8 : Compétition entre liaisons hydrogène Intermoléculaires et liaisons hydrogène avec l'eau

La figure I.9 présente la relation entre le taux hydrolyse et la solubilité de la poudre de PVA dans l'eau à différents température. On voit clairement que la solubilité du PVA dépend de son taux d'hydrolyse et température. Les PVA complètement hydrolysés sont insolubles

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

dans l'eau (à $T < 80^{\circ}\text{C}$), alors que les PVA partiellement hydrolysés sont solubles même dans l'eau froide [29].

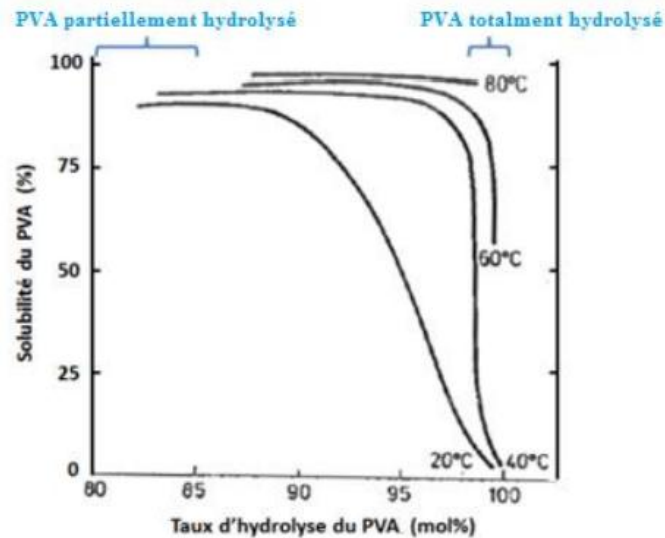


Figure I.9 : Solubilité du PVA dans l'eau en fonction du taux d'hydrolyse à différentes températures [29].

Les PVA totalement hydrolysés sont généralement ceux qui sont utilisés dans la production de fils ou fibres de PVA de haute ténacité (HT-PVA) pour la fabrication des renforcements de sol [29].

I. 2. 4. 4. Avantages et inconvénients du PVA :

Le PVA possède également les mêmes avantages que celles des hydrogels qui sont en premier intention la non toxicité et la biocompatibilité, deux avantages principaux qui permettent une large application médicale

Le PVA a une résistance thermique et une stabilité thermique relativement faible pour certaines applications, d'excellentes propriétés mécaniques telles que : résistance ($1,6 \pm 0,1$ GPa), module élastique (48 ± 3 GPa), souche ($6,5\% \pm 1,4\%$) et ténacité (40 ± 6 J. G⁻¹) et la flexibilité à l'état sec.

Pour surmonter les performances biologiques limitées et pour améliorer les propriétés mécaniques du PVA, une nouvelle classe de bio nano composites PVA conçue par l'ingénierie a été introduite récemment.

On peut ajouter comme avantage :

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

- Un bon transport de cellules et de produits nutritifs à partir de cellules.
- Peut être facilement modifié avec des ligands d'adhésion cellulaire.
- Habituellement biocompatible.

Les principaux inconvénients sont la difficulté de manipulation, Peut être difficile à charger des médicaments et des cellules, puis réticuler in vitro comme une matrice préfabriquée, Peut être difficile à stériliser, en plus qu'ils sont habituellement mécaniquement faibles [30].

I. 3. Les techniques de modification de surface

I. 3. 1. Introduction :

Afin d'obtenir de nouvelles propriétés, il est essentiel de fonctionnaliser la surface des matériaux. Cette approche consiste à fixer de façon covalente, des groupements chimiques fonctionnels spécifiques sur une surface. En modifiant ainsi la surface de ces polymères, il est possible d'obtenir des matériaux possédant des propriétés uniques. En effet, il va être facile de jouer sur certains propriétés telles que l'énergie de surface du matériau, la balance hydrophobe/hydrophile, la réactivité, les propriétés mécanique (réticulation de la surface), ou encore la conductivité électronique suivant l'application souhaitée et les propriétés visées. Dans ce contexte, un certain nombre de méthodes ont été développées qui sont principalement choisies en fonction du type de matériau et de la surface à fonctionnaliser.

I. 3. 2. Notion de surface ou d'interface :

On appelle surface la ligne de séparation entre une phase diluée (gaz) et une phase condensée (liquide ou solide). Le terme interface indique la zone qui sépare deux phases condensées (liquide-liquide, liquide-solide ou solide-solide). Pour la suite du texte, nous emploierons le nom surface comme terme général, qui définit la dernière couche constitué de dizaines de nanomètres en extérieur d'un matériau.

Ces derniers nanomètres superficiels sont en constante interaction avec le milieu extérieur et les propriétés qui découlent sont dues à des interactions plus ou moins profondes avec le matériau (Figure I.10). Si la mouillabilité et la biocompatibilité ne sont gouvernées que par les liaisons chimiques ou physiques avec les groupements fonctionnels de l'extrême surface, l'adhésion est un phénomène qui peut mettre en jeu des interactions avec une

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

profondeur un peu plus grande (de l'ordre de 5 nanomètres). Enfin, les phénomènes de dégradation physique peuvent altérer le matériau sur une épaisseur d'une vingtaine de nanomètres [31]

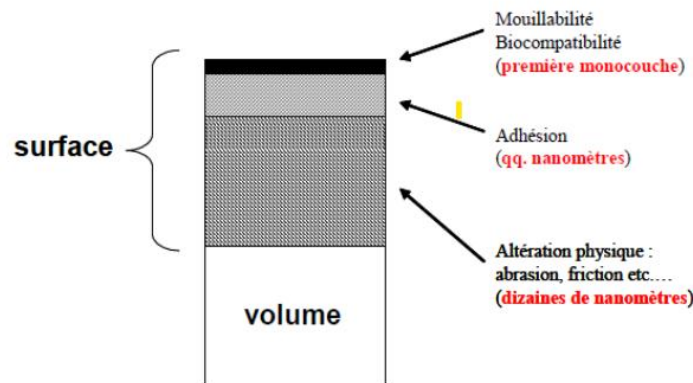


Figure I.10 : Schéma de l'épaisseur d'une surface et Des propriétés associées aux différentes[31].

Les surfaces et les interfaces sont des régions dans lesquelles certaines propriétés du matériau peuvent être très différentes de celles qui situées dans le volume. Sur cette faible épaisseur, le polymère a un comportement particulier. En effet, la dynamique des polymères à la surface est un des sujets de prédilection de la physique macromoléculaire où des grandeurs telles que la température de transition vitreuse (T_g) peuvent être très différentes de celles du volume [32].

I. 3. 3. Modifications Chimiques:

Ce type de modification de surface implique la réaction entre un produit chimique plus ou moins réactifs en solution et une Surface. Les réactions d'hydrolyses acide ou basique ainsi que les attaques oxydantes et l'aminolyse constituent les grandes méthodes de modification chimique de surfaces. Le liquide en contact avec la surface sera capable de créer des greffons de fonctionnalité plus ou moins contrôlée. Cette approche ne nécessite pas d'équipement particulier et peut être conduite dans n'importe quel laboratoire.

I. 3. 3.1. Hydrolyse acide ou basique :

Dans le cas de certains polyesters, les groupements hydroxyles et acides carboxyliques sont générés par hydrolyse de liaisons esters. Ce traitement chimique des matériaux polyesters

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

a été très utilisé par de nombreux groupes et conduit à une augmentation de l'hydrophilie et de la rugosité de surface [33].

Demoustier et Colle [34] ont effectué une hydrolyse basique sur des films de PET afin d'incorporer des fonctions réactives sur les surfaces. L'hydrolyse des films de PET a créé à la surface des fonctions alcools et acides carboxyliques, les fonctions alcools étant ensuite oxydées en fonctions acides carboxyliques (Figure I.11).

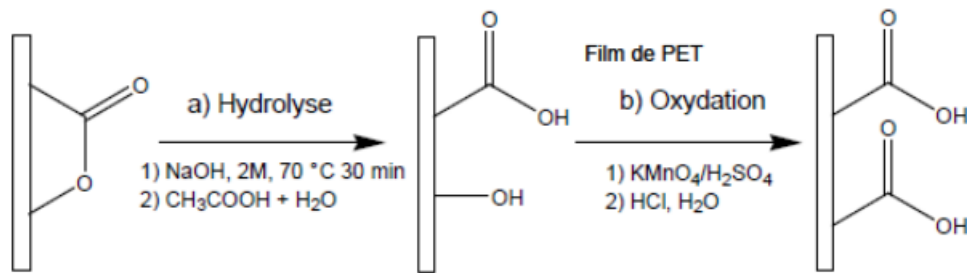


Figure I.11 : a) Hydrolyse du PET, b) Oxydation du PET [35].

Le poly (méthacrylate de méthyle) est un polymère biocompatible qui entre dans la composition des lentilles de contact ou d'autres objets intracorporels. Ainsi, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études de fonctionnalisation en surface pour des applications dans le domaine biomédical. Par exemple, l'hydrolyse des groupements esters du PMMA en surface (Figure I.12) a déjà été réalisée en milieu acide ou basique pour créer des fonctions acide carboxylique [36].

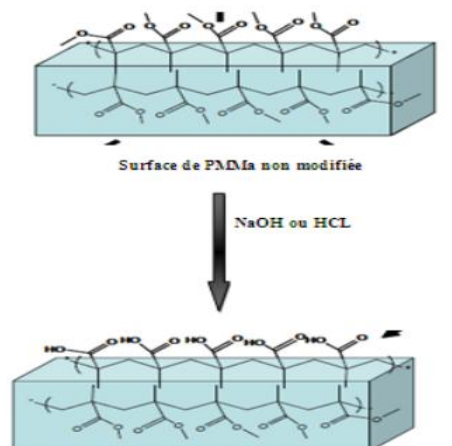


Figure I.12 : Hydrolyse acide ou basique d'une surface de PMMA [31].

I. 3. 3.2. Attaque oxydante :

L'oxydation des polyoléfines par l'acide chromique ou le permanganate de potassium dans l'acide sulfurique est un prétraitement permettant d'incorporer sur des polymères inertes chimiquement (polyéthylène (PE), polypropylène (PP), PET) des fonctions alcool, cétone, acide ou encore ester [37].

Heath et Desai ont observé que des surfaces de PP et PE devenaient plus hydrophiles après un traitement oxydant à l'acide chromique du fait de l'apparition de fonctions acides carboxyliques et cétones. De plus, la rugosité croît significativement conduisant ainsi à des surfaces hétérogènes [38].

I. 3. 3. 3. L'Aminolyse :

Comme l'hydrolyse, l'aminolyse est une réaction de dégradation de surface par coupure des chaînes de polyester [39].

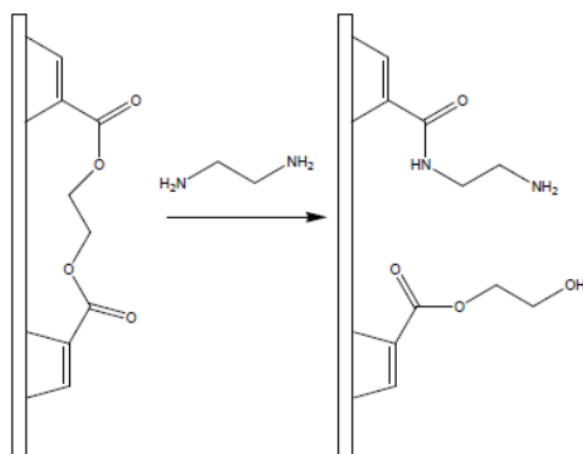


Figure I.13 : Réaction d'aminolyse sur des fibres de PET avec le 1,2-diaminoéthane [35].

Différents paramètres tels que la température, la concentration en diamine et le temps de réaction ont des effets importants sur le rendement de greffage de fonctions amine et sur la rugosité de surface. Par exemple, il a été observé qu'augmenter le temps de traitement améliore l'incorporation de fonctions amines mais dégrade de plus en plus la surface. En effet, la surface devient hétérogène et le diamètre des fibres diminue [34].

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

Croll et *Coll* [39] ont aussi observé une perte de poids des fibres de PET et de poly(acide lactique) (PLA) traitées par aminolyse impliquant une forte dégradation de surface et une modification des propriétés intrinsèques du matériau .

La réaction de la surface de PMMA avec des diamines lithiées permet d'obtenir des fonctions pendantes NH_2 .

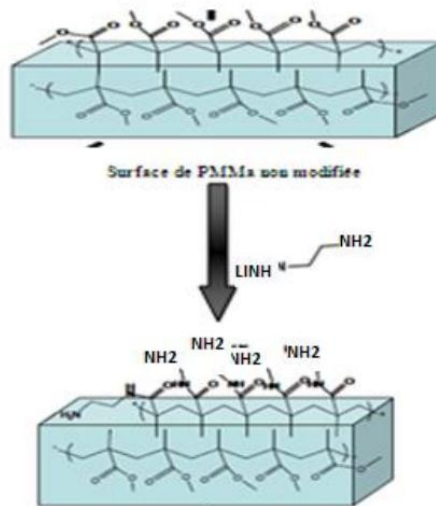


Figure I.14 : Réaction de la surface de PMMA avec des diamines [31].

En dépit d'une grande variété de fonctions produites à la surface, les traitements chimiques ont quelques inconvénients, notamment un manque de maîtrise du nombre de fonctions greffées et des difficultés à reproduire les résultats. Des dégradations de la surface sont aussi observées avec ces traitements chimiques affectant ainsi les propriétés mécaniques des matériaux. C'est pour pallier à ces inconvénients que les traitements physiques de surfaces ont été largement étudiés ces dernières années [40].

I. 3. 4. Modification physique de surface :

De nombreux procédés de modification de surface ont été développés au cours des dernières années. Ces techniques permettent d'incorporer des fonctions réactives à la surface d'un matériau polymère qui peuvent aussi, lors d'une deuxième étape, être utilisées pour greffer de manière covalente des molécules ou des chaînes polymères. Les intérêts de ces traitements physiques sont multiples.

- Plus faciles à mettre en œuvre que les traitements chimiques, ces traitements sont largement utilisés pour des applications industrielles [41] ;

- Si les conditions opératoires sont adaptées (temps de traitement, intensité des faisceaux etc.), les modifications n'engendrent généralement pas de changements sur les propriétés essentielles du substrat (propriétés mécaniques, transparence, etc.)
- Le greffage covalent de polymères peut aussi être effectué via la combinaison de procédés physiques et chimiques ou de deux procédés physiques [42].

I. 3. 4. 1. Modification de surface par ozonolyse :

L'ozone est couramment employé dans les industries textiles et papetières, procédés d'épuration de l'eau, ou encore pour modifier la surface des polymères. Ses propriétés oxydantes, sa réactivité élevée vis-à-vis de la plupart des composés chimiques expliquent l'intérêt que portent les industriels à l'ozone.

L'action de l'ozone sur les polymères est un processus d'oxydation dont les mécanismes sont complexes car ils dépendent de nombreux paramètres, mais qui s'avère efficace en pratique. Ainsi Hoffman et Coll ont introduit des fonctions peroxydes et hydroperoxydes par ozonolyse sur des surfaces de Polypropylène PP. Ils ont observé une diminution importante de la masse molaire du PP après cinq minutes de traitement.

Il en a ainsi résulté une augmentation de l'hydrophilie de la surface [43].

Les réactions d'ozonolyses peuvent être utilisées seules, mais il a été montré que combiner ozonolyse et traitement UV augmente la cinétique de réaction. En effet, Walzak & Coll ont comparé les effets de l'ozonolyse seule, et de la combinaison UV/ozonolyse sur le PET. Ils ont montré qu'avec une réaction d'ozonolyse seule, il fallait un temps de traitement plus long pour augmenter l'hydrophilie de la surface de PET. En effet, le traitement par ozonolyse est un traitement lent avec moins de coupures de chaînes par rapport à un traitement UV/ozonolyse [44].

I. 3. 4. 2. Modification de surface par irradiation UV :

L'irradiation par UV représente une technologie de traitement de surface qui utilise la radiation électromagnétique (radiation UV) pour induire des changements chimiques (incorporation des fonctions réactives) ou physiques à la surface des matériaux (réticulation) [45].

Le traitement par irradiation UV a également été utilisé pour greffer des polymères sur des surfaces en présence de photo-amorceurs comme la benzophénone. Xing et Coll ont

greffé photo-chimiquement la polyvinylpyrrolidone (PVP) sur des films de PP pour leur conférer des propriétés antibactériennes [46].

Yu et Coll [47] ont greffé du polyacrylamide (PAAM) et du poly (2-aminoéthylmethacrylate) par irradiation UV sur des membranes de PP afin d'améliorer les propriétés antiadhésives du PP. La présence de fonctions amines sur les polymères greffés semble améliorer les propriétés antibactériennes du matériau

Cette technique présente divers avantages, par exemple aucun dégagement de la part du matériau, pas de dégagements de produits volatils, la possibilité de modifier la formulation pour obtenir des propriétés particulières.

I. 3. 4. 3. Modification de surface par faisceaux d'électrons :

Lorsqu'un matériau est exposé à des rayonnements ionisants, l'interaction radiation-matière éjecte dans le substrat des électrons et conduit à la création de radicaux libres sur la surface traitée. Cette technique ne traite pas que l'extrême surface du matériau mais également le volume [48].

Jagieslski et Coll [49] ont montré que l'irradiation du PE par faisceaux d'électrons conduit à la création de radicaux par coupures de liaisons C-H puis oxydation de la surface par contact avec l'air. La surface est plus hydrophile, ce qui augmente la biocompatibilité. Les nouvelles fonctions créées à la surface peuvent être utilisées comme amorceurs pour le greffage de polymères.

C'est dans le but de greffer des polymères que Riquet et Coll [50] ont utilisé l'irradiation par faisceaux d'électrons sur des films de PP. Après irradiation, des radicaux sont formés à la surface et par contact avec l'air, des fonctions peroxyde sont créées en surface. Les auteurs ont utilisé ces fonctions peroxydes pour amorcer la polymérisation de l'acide acrylique (AA).

Riquet et Coll [50] ont aussi utilisé les faisceaux d'électrons comme prétraitement afin d'obtenir des surfaces de PP avec des propriétés antimicrobiennes. Des copolymères à base de AA et de sel d'ammonium quaternaire (SAQ) sont ensuite greffés en solution. Les ratios molaires AA/SAQ sont étudiés afin d'obtenir des surfaces avec des propriétés antibactériennes. Avec un ratio AA/QAS : 1/2, les surfaces modifiées deviennent très hydrophiles. Ainsi, les bactéries gram positives de type *Listeria monocytogenes* présentent moins d'adhésion sur des surfaces modifiées que sur des surfaces de PP vierges.

Chapitre I : Les polymères dans les surfaces bioactives

Le prétraitement par rayonnement ionisant est efficace pour incorporer des fonctions réactives sur des matériaux polymères quelle que soit leur forme. Contrairement au traitement plasma, les faisceaux d'électrons ne modifient pas que l'extrême surface du matériau mais pénètrent plus ou moins dans le volume selon l'énergie du faisceau d'électrons ce qui peut altérer ses propriétés intrinsèques comme la cristallinité ou la stabilité thermique [50].

Chapitre II :
L'ALBUMINE

Chapitre II : L'ALBUMINE

II. 1. Introduction :

Chez les mammifères, ce sont des protéines plasmatiques produites par le foie. Elles font partie des rares protéines du plasma sanguin à ne pas être glycolysées, c'est-à-dire qu'elles ne comportent pas de portion osidique ajoutées par un processus enzymatique. Par contre, elles font partie de la fructosamine (l'ensemble des protéines glyquées présentes dans le sérum), elles peuvent donc être glyquées. Le blanc d'œuf est lui aussi constitué d'albuminoïdes. On les trouve dans le lait, dans les muscles et dans le plasma sanguin.

Elles sont également présentes dans les végétaux ; elles sont en particulier abondantes dans les haricots, les fèves, les asperges et dans les graines de plusieurs plantes oléagineuses. Les substances protéiques que l'on trouve dans les sucres végétaux sont connues sous le nom d'albumine végétale [51,52].

II. 2. Chimie de l'Albumine :

Les albumines sont des protéines globulaires solubles dans l'eau pure, moins dans l'eau salée. Leur masse est d'environ 65 kDa, elles sont composées d'environ 580 acides aminés et ne contiennent pas de résidus de glucides.

Les albumines [53] sont aussi un groupe de protéines simples formées de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et d'un petit pourcentage de soufre. L'albumine est coagulable sous l'action de la chaleur, des acides minéraux, de l'alcool, de l'éther. Elle est soluble dans l'eau et dans les solutions faiblement concentrées de sel.

La sérualbumine humaine (ou albumine sérique humaine) comporte 585 acides aminés [54] et sa masse moléculaire est d'environ 65 à 70 kilodaltons. La demi-vie de l'albumine dans le sang humain est d'environ 20 jours. Le point isoélectrique de la sérualbumine est de 4,9.



Figure II.1 : Structure moléculaire de l'albumine

Chapitre II : L'ALBUMINE

II. 3. Rôle de L'albumine :

L'albumine stabilise le volume du sang circulant et assure un rôle de transporteur d'hormones, d'enzymes, de médicaments et de toxines.

L'albumine est essentielle pour le maintien de la pression osmotique indispensable à la bonne répartition des liquides entre les vaisseaux sanguins et les tissus ou le milieu interstitiel.

II. 3. 1. Rôle chez l'être humain :

L'albumine sérique humaine ou (ASH), est la protéine principale du plasma sanguin humain [55]. L'intervalle normal de concentration en albumine dans le sang est de 34 à 46 g L⁻¹, mais la moyenne reste généralement de 40 g L⁻¹ et elle représente habituellement environ 60 % des protéines plasmatiques ; toutes les autres protéines du plasma sont désignées collectivement sous le nom de « globulines ». Elle lie l'eau, les cations (tels que Ca²⁺, Na⁺ et K⁺), les acides gras, les hormones, la bilirubine, la thyroxine (T4) et les produits pharmaceutiques (y compris les barbituriques) : sa fonction principale est de réguler la pression oncotique du sang.

L'alpha-fœtoprotéine (alpha-fœtoglobuline) est une protéine plasmatique qui lie divers cations, acides gras et bilirubine. La protéine de liaison à la vitamine D, qui appartient à la famille des albumines, se lie à la vitamine D et à ses métabolites, ainsi qu'aux acides gras.

L'albumine sérique humaine a démontré son rôle dans l'immunité innée contre certaines infections bactériennes. En particulier, elle a montré sa capacité à se lier à la toxine B de *Clostridioides difficile*, entravant ainsi son entrée dans les entérocytes [56].

II. 3. 2. Rôle de l'Albumine sérique bovin :

L'albumine de sérum bovin ou (ASB), est une source d'albumine extraite du sérum du sang de bœuf. Elle est utilisée en biologie.

L'ASB est une protéine extraite du sérum de bovin largement utilisée en laboratoire de biologie moléculaire, par exemple pour saturer les membranes d'hybridation du western blots. Cette albumine peut être utilisée comme agent diluant ou bloquant dans de nombreuses manipulations telles que l'ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay), l'immunohistochimie et le Western blot.

Elle est également utilisée comme nutriment dans les cultures de cellules eucaryotes et microbiennes. Dans la technique de digestion par restriction enzymatique, l'ASB sert à la

Chapitre II : L'ALBUMINE

Stabilisation de certaines enzymes de restriction pendant la digestion de l'ADN et évite l'adhésion de l'enzyme aux matériels de laboratoire. Elle a l'avantage de ne pas interférer avec les autres protéines, qui ne nécessitent pas sa présence.

Sa grande utilisation est due à sa stabilité, à son absence d'effets dans de nombreuses réactions biochimiques et à son faible coût ; en effet, elle est disponible très facilement et en grande quantité parce qu'elle provient du sang de bovin purifié, qui est un sous-produit de l'industrie bovine

Chapitre III :

LES PHENOMENES D'ADSORPTION

III.1 Introduction :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier une condensation d'un gaz à la surface de l'adsorption d'un gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. [57]

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, entraînant une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. [58]

Le phénomène d'adsorption a une grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Il est utilisé en catalyse, en électrochimie, pour la récupération des molécules biologiques. L'adsorption joue un rôle très important dans la dépollution des eaux des rejets industriels. [59]

III. 2. Définition :

L'adsorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur un solide, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces de fixer des molécules de réversiblement, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure du solide où subsistent, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre. [60]

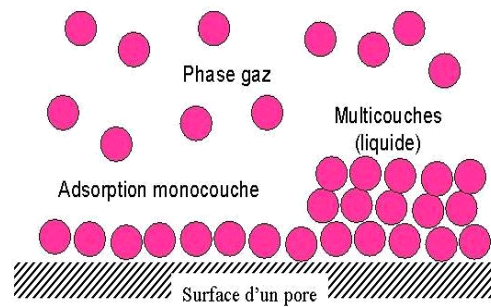


Figure III.1 : Le phénomène d'adsorption [61]

III. 2. 1. Les différents types d'adsorption :

Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de force non composées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant respectivement à deux types d'adsorption : [62]

III. 2. 1. 1. L'adsorption physique (physisorption) :

L'adsorption physique est un phénomène réversible, rapide et peut spécifique. Elle résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide [63]. Ces molécules sont électriquement neutres. Il n'existe pas d'interactions électrostatiques entre elles. Il existe cependant toujours des forces d'interaction faible, dite van der Waals. Ce sont elles qui rendent compte du phénomène de physisorption [64].

III. 2. 1. 2. L'adsorption chimique (chimisorption) :

Il s'agit d'un phénomène irréversible, lent et très spécifique, qui s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. Il résulte d'une interaction chimique entre les molécules à la surface du solide et les molécules des soluté provoquant un transfert ou mise en commun d'électrons (liaison covalentes ou ioniques). Par conséquent, il y a formation d'un composé chimique à la surface les molécules qui s'accumulent en une seule couche et en parle de monocouche.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. Le tableau suivant exprime la différence entre les deux types.

Chapitre II : LES PHENOMENES D'ADSORPTION

Tableau III.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.[65]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorptions	5 à 10 k cal/mol	20 à 100k cal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorption	Elevée
Nature de liaison	Physique (van der waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mais en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit toute ou plus à une monocouche

III. 3. Les Isothermes d'adsorptions :

L'adsorption est en général limitée à la monocouche. En effet, les interactions soluté-solide sont assez fortes pour concurrencer avec succès les interactions solvant-solide dans la monocouche. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par une unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide. [66]

Parmi les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir et Freundlich

III.3.1 Isothermes de Langmuir :

Ils reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais elles restent les plus utilisées : [66]

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. [67]

En appelant **qm** la capacité maximale d'adsorption (mg/g), et **K** la constante de l'équilibre d'adsorption, Langmuir a établi une équation de la forme :

$$q = q_m \times [K \times C_r / (1 + K \times C_r)] \quad (\text{IV.1})$$

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$1/q = [(1/q_m \times K) \times (1/ C r)] + (1/ q_m) \quad (\text{IV.2})$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \times K$ et d'ordonnée à l'origine : $1/q_m$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre **qm** et **K**.

Chapitre II : LES PHENOMENES D'ADSORPTION

III.3.2 Isothermes de Freundlich : [68]

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par Freundlich :

$$q = K_f \times C_r^{(1/n)} \quad (\text{IV.3})$$

Où :

K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support.

$1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

La linéarisation conduit à l'équation suivante :

$$q = \text{Log } K_f + (1/n) \log C_r \quad (\text{IV.4})$$

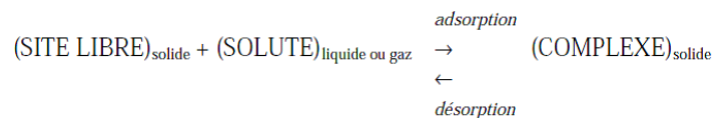
On constate que cette isotherme ne prévoit pas de limite supérieure pour l'adsorption ce qui implique qu'elle n'est pas applicable dans le domaine des taux de recouvrement élevés.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche.

III.4 Cinétique d'adsorption :

III.4.1 Réaction globale :

La réaction de sorption d'un soluté (ou adsorbat) en solution sur un adsorbant (ou solide) pour conduire à des complexes de surface entre le soluté et le solide peut être globalement schématisée par [69] :



Globalement, l'expression cinétique de cette réaction de sorption doit s'appuyer, comme pour tout équilibre chimique, sur la combinaison des expressions d'une réaction spontanée d'adsorption (constante de vitesse k_{ads} ou k_1) et de sa réaction inverse de désorption ($k_{\text{dés}}$ ou k^{-1}), les deux constantes de vitesse étant reliées par la constante d'équilibre K_0 .

Compte tenu de l'équilibre, q_m ne peut jamais être atteint dans des conditions classiques d'expérimentation et la réaction s'arrête quand $q_t = q_e$ et $C_t = C_e$ [69].

Généralement trois cas sont impliqués pendant le processus d'adsorption sur les particules d'adsorbant poreux : [70]

- Le transfert de la matière interne (résistance de surface). Le transport intra particule
- les molécules s'absorbent en surface avec une vitesse finie.

III.5 Adsorption de protéines à l'interface solide/liquide :

L'étude de l'adsorption de protéines à l'interface solide/liquide est un domaine de recherche très actif. En particulier, la compréhension des différents aspects du processus est une étape cruciale pour de nombreuses applications telles que l'emploi de protéines pour la stabilisation de colloïdes, le développement d'implants chirurgicaux et de biosenseurs, la mise au point de surfaces susceptibles de réprimer l'adsorption ou encore l'administration de protéines thérapeutique [71,72]. L'adsorption de protéines sur des surfaces solides et leurs interactions sont donc des préoccupations majeures dans un certain nombre de domaines tels que la biologie, la médecine, la biotechnologie et la transformation des aliments [73].

Lorsqu'une surface est en contact avec une solution de protéines, les protéines sont susceptibles de s'y adsorber. Ce phénomène est dû à des effets enthalpiques et entropiques.

Clairement, le spectre change après adsorption ce qui indique que l'ellipsométrie est sensible à l'adsorption des protéines. L'ajustement de ces données permet de déduire la quantité de protéines adsorbées en fonction du temps. La cinétique d'adsorption correspondant.

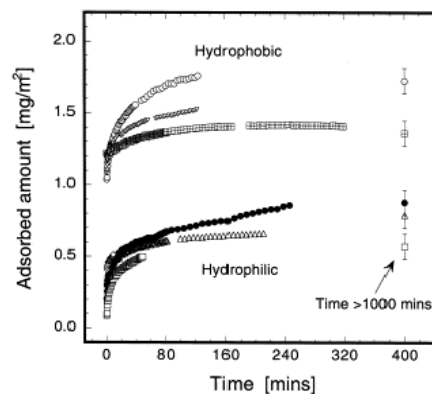


Figure III.2 : Cinétique d'adsorption du β -lactoglobuline mesurée sur des substrats hydrophiles et hydrophobes.

CHAPITRE IV :
LES METHODES D'ANALYSES
PHYSICO-CHIMIQUES

IV. 1. La spectroscopie infrarouge (I.R)

IV. 1.1. Définition

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des produits chimiques. L'utilité de la spectroscopie infrarouge est démontrée par le grand développement de cette méthode dans plusieurs domaines des sciences appliquées [74].

Dans le domaine de la chimie, la spectroscopie IR permet de déceler la présence ou l'absence des groupements chimiques fonctionnels (insaturations, fonctions organiques, liaisons...)

La spectroscopie IR utilise les radiations du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} [75].

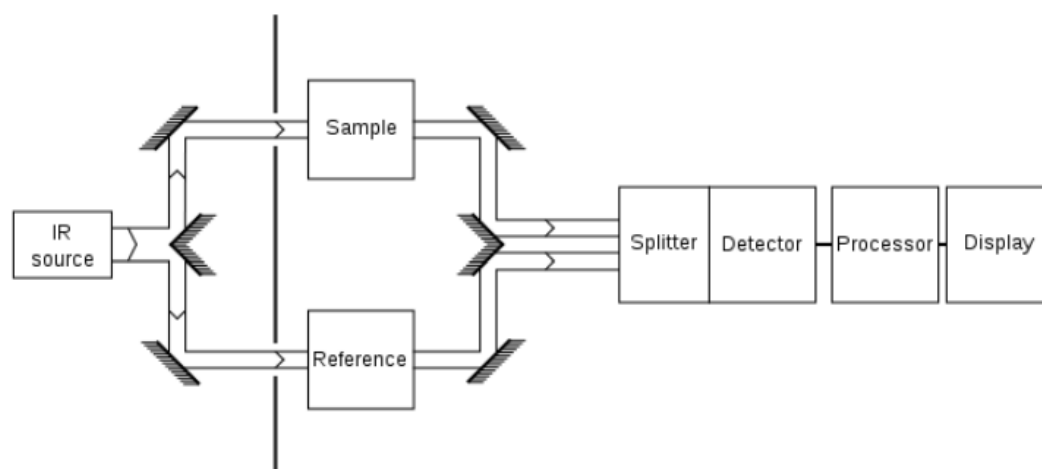


Figure IV.1 : Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge. [76]

IV. 1.2. Applications :

C'est une technique d'analyse utilisée pour :

L'identification des groupements fonctionnels d'un produit inconnu.

Le suivi d'un processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition des bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel.

Le contrôle de la pureté d'un produit connu par l'absence de bande signalant la présence d'un composé étranger.

Chapitre IV : LES METHODES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

L'analyse qualitative et quantitative des substances chimiques [77].

Les travaux en spectroscopies infrarouges sont réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier, équipé d'un double faisceau qui compare la transmission de l'échantillon à celle d'une substance de référence [77].

Un spectre infrarouge se divise approximativement en trois régions :

La région 4000-1500 cm⁻¹ contient les bandes de vibrations de valence correspondant aux principaux groupements : OH, C=O, NH₂,... etc. [77].

La région 1500-1000 cm⁻¹ est appelée « zone des empreintes digitales » du composé transformée de Fourier, équipé d'un double faisceau qui compare la transmission de transformée de Fourier, équipé d'un double faisceau qui compare la transmission de transformée de Fourier, équipé d'un double faisceau qui compare la transmission de bandes de vibrations de valence des liaisons C-O, des alcools, esters,...etc., grâce souvent à leur forme et à leur intensité [77].

La région 1000-600 cm⁻¹ très utile pour la détermination pour les structures éthylénique et aromatiques, grâce aux déformations en dehors du plan des liaisons CH et de déformation de cycle [77].

IV. 2. Spectroscopie Ultra violette (UV-visible) :

IV. 2. 1. Définition :

La spectrophotométrie ultraviolette visible est à la fois une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée.

A l'intérieur de spectrophotomètre UV-Visible, un faisceau d'intensité I₀ traverse une matière d'épaisseur l (solution diluée dont l'épaisseur de la cuve est 1). Si la matière en question a des propriétés absorbantes, une partie de la lumière incidente I₀ sera donc absorbée. L'intensité I du faisceau de la concentration des molécules de la substance analysée est exprimée par la loi de Beer-Lambert [78] :

$$A = \text{Log } I / I_0 = \epsilon Cl$$

Où:

A: Absorbance.

I_0 : Intensité du faisceau lumineux incident.

I : Intensité du faisceau lumineux transmis.

ε : Coefficient d'extinction molaire ou d'absorptivité molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

C : Concentration de la solution analysée en (mole/litre).

l : Epaisseur de la cuve (1 cm).

IV. 2. 2. Appareillage:

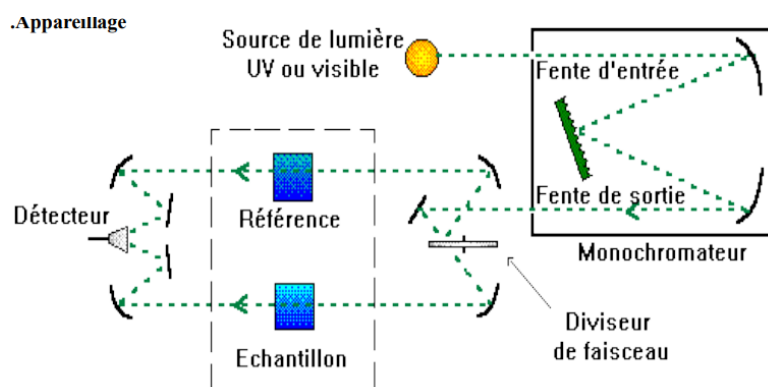


Figure VI.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV Visible [78].

IV. 2. 3. Application :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle constitue le mode de détection le plus courant en chromatographie liquide. De nombreuses applications ont été développées en particulier dans le domaine pharmaceutique ; pureté des matières premières et détermination de la teneur en principe actif dans les formes pharmaceutiques mais également dans l'agroalimentaire, l'environnement ou la toxicologie[79].

1. Analyse qualitative ou identification de substance.
2. Analyse quantitative.
3. Détermination de constante thermo dynamique (constante de complexation, constante d'ionisation).
4. Colorimétrie [79].

IV. 3. La chromatographie

IV. 3. 1. Généralités :

La chromatographie en phase liquide est une méthode physicochimique de séparation des espèces présentes dans un échantillon liquide. Elle met en œuvre les interactions entre les solutés de la phase mobile et ceux de la phase stationnaire (solide). Selon les interactions

Chapitre IV : LES METHODES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

entre les composés d'intérêt qu'on cherche à déterminer et la nature du solide, on distingue plusieurs types de chromatographie, notamment la chromatographie sur colonne échangeuse d'ions.

La chromatographie permet de séparer différents composés d'un mélange homogène et de les identifier. Elle permet également de vérifier la pureté d'une substance.

Notre manipulation portera sur la séparation des colorants organiques par chromatographie sur colonne de gel de silice.

IV. 3. 2. Objectif de la chromatographie :

La chromatographie est une méthode séparative qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange.

Il existe différents types de chromatographie suivant la méthode de séparation utilisée

- d'adsorption
- de partage
- d'échange d'ions
- d'exclusion

La chromatographie peut-être couplée à un spectromètre de masse pour l'identification de composés inconnus. Pour l'exploiter pleinement il est important de connaître les différentes grandeurs de rétention et d'utiliser des colonnes avec une bonne efficacité.

La chromatographie permet également d'effectuer des dosages avec une grande précision. Les principales méthodes de dosage sont la normalisation interne, la méthode des ajouts dosés et l'étalonnage interne. L'étalonnage externe peut également être effectué sous certaines conditions [80].

IV. 3. 3. Définition :

C'est la première chromatographie réalisée séparation des pigments végétaux par adsorption sur de la craie (Tswett 1906). Chromatographie vient du grec «Khrôma » (couleur) et «Graphein » (écrire). Ce mode de chromatographie met en jeu un mécanisme de rétention (adsorption) du soluté sur la phase stationnaire solide et un mécanisme d'éluion (désorption) par la phase mobile liquide ou gazeuse (éluant).

La chromatographie d'adsorption est une technique de chromatographie qui permet de séparer les constituants d'un mélange par entraînement d'analytes au moyen d'une phase mobile qui peut être liquide ou gazeuse le long d'une phase stationnaire fixe, c'est-à-dire un solide ou un liquide fixé sur un support. Plus les analytes ont une forte affinité avec la phase mobile, plus il y aura d'entraînement. L'adsorption fait appel à des liaisons de faible énergie (liaisons hydrogène, Van-der-Waals, liaisons secondaires). L'adsorbant le plus utilisé est le gel de silice.

IV. 3. 4. Principe :

Il s'agit d'une méthode de séparation des constituants d'un mélange par migration dans un dispositif constitué de deux phases :

- la phase stationnaire : support solide
- la phase mobile : le solvant.

- L'**adsorption** est la fixation plus ou moins énergétique d'un gaz, d'un liquide ou d'un soluté sur une surface solide ; elle met en jeu des liaisons à faible énergie (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques...). Pour être utilisable à des fins séparatives, l'adsorption doit être réversible.

- L'**élution** ou **désorption** consiste à extraire le soluté adsorbé à l'aide d'un solvant appelé éluant.

Les composés du mélange étant entraînés, lors de l'éluion, à des vitesses différentes, ces derniers sont séparés. La chromatographie est donc basée sur une différence de solubilité entre les composants du mélange dans un solvant appelé éluant.

Les différents solutés sont plus ou moins adsorbés sur la phase stationnaire, et plus ou moins solubles dans la phase mobile; il en résulte une migration différentielle des solutés en fonction de la résultante entre les deux forces (de rétention et d'entraînement) et donc une séparation de ces solutés.

Le schéma ci-après résume les interactions entre le soluté, le solide adsorbant et l'éluant :

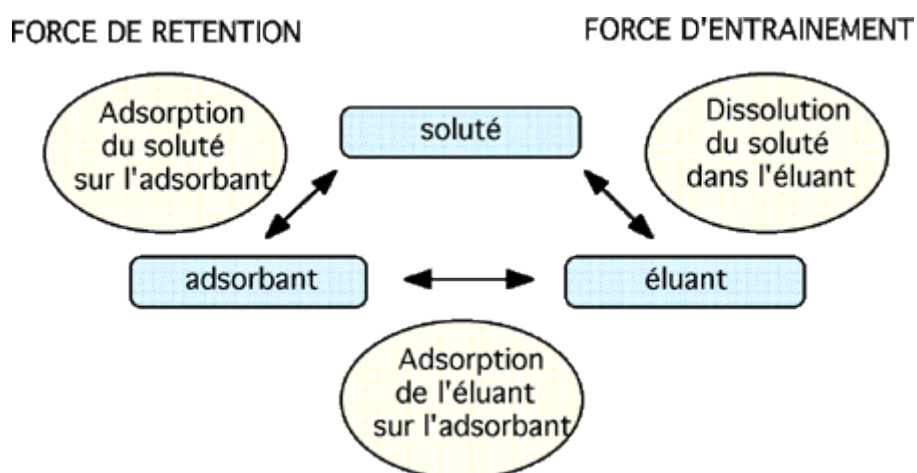


Figure IV.3 : schéma des interactions des différents constituants

IV. 3. 5. La Chromatographie d’Affinité :

La chromatographie par affinité permet la séparation sélective de biomolécules actives et l’isolement de leurs formes inactives ou dénaturées.

La séparation se fait par interactions spécifiques entre un ligand immobilisé et son partenaire (anticorps/antigène, enzyme/substrat, enzyme/inhibiteur, Protéine His Tag/métal…

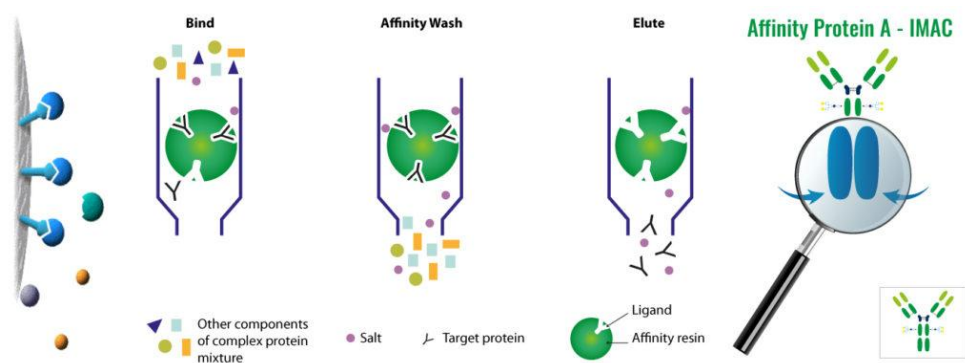


Figure IV.4 : Schéma de séparation par Affinité

Chapitre V :
Matériels et Méthodes

Chapitre V : Matériels et Méthodes

V. 1. Introduction :

Dans ce chapitre sont présentés les principes des différentes méthodes et techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons étudiés, ainsi que les résultats expérimentaux et les commentaires.

V. 2. Matériel et méthodes :

Volet expérimental concernant la préparation des films de PVA, la caractérisation par spectrophotométrie IR a été réalisée au niveau du laboratoire de : université de Sétif.

V. 2. 1. Matériels et Produits

V. 2. 1. 1. Matériel utilisé :

Tableau V.1 : le matériel utilisé.

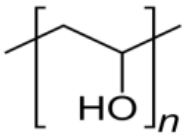
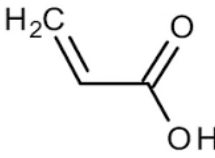
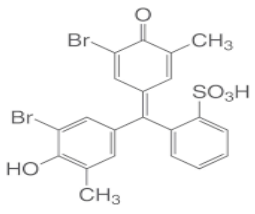
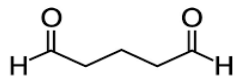
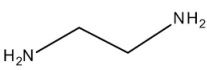
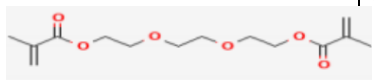
VERRERIE		LES INSTRUMENTS	
- Béchers	- Fioles	- Agitateur	-Etuve
-Verre de montre.	- Tubes à essai	- Chauffe ballon.	- Balance analytique
- Éprouvette.	-Entonnoir	- Micro Pipettes.	
- Thermomètre.	- Pipettes graduée.		
- Boîte de Pétri.	- Ballon tricol		

V. 2. 1.2. Produits et réactifs utilisés

Les produits utilisés lors des différentes synthèses sont cités dans le tableau suivant.

Chapitre V : Matériels et Méthodes

Tableau V.2 : Liste des produits et réactifs utilisés

Nom commercial	La structure chimique	Masse molaire	Etat physique
Alcool polyvinylique PVA		44,052 6 g/mol	Solide
Ethanol	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	46,07 g/mol	Liquide
L'acide acrylique		72,06 g/mol	Liquide
Violet de Bromocrésol		540,22 g/mol	Solide
Glutaraldéhyde		100,12 g/mol	Liquide
Acide chlorhydrique	H-Cl	36,46 g/mol	Liquide
sel de Mohre	$\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$		Solide
Ethylenediamine			Liquide
Tétra-éthylène glycol di acrylate TEGDA		302 g/mol	Liquide

V. 2. 1. 3. Les Monomères

a- Le Tétra-Ethylène Glycol di-Acrylate

Le monomère utilisé le Tétra-Ethylène Glycol di-Acrylate (TEGDA) de structure chimique ci-dessus (figure III.1), c'est un monomère acrylate sa formule chimique est $C_{15} H_{24} O_6$

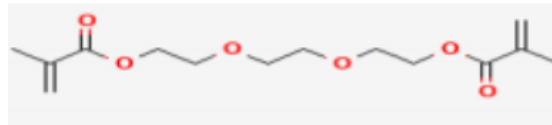


Figure V.1 : La structure chimique de TEGDA [81].

Le Tri-Ethylène Glycol di -Acrylate montre une bonne flexibilité, une activité élevée de réaction. Il contient deux groupes polymérisables acryliques par molécule, qui lui permet de former des copolymères, par exemple, les acides acryliques ou méthacryliques et leurs sels, amides, esters, acétate de vinyle et le styrène. Et d'entrer facilement dans des réactions d'addition. Il représente une matière première importante pour les synthèses chimiques. Le tableau 1 présente quelques propriétés du Tétra-Ethylène Glycol di-Acrylate (TEGDA) [81].

b- L'Acide Acrylate :

Définition :

L'acide acrylique ou acide acroléique ou acide prop-2-énoïque est un composé organique de formule brute $C_3H_4O_2$ et de formule semi-développée $CH_2=CHCOOH$. C'est un acide carboxylique et un alcène vinylique, et se présente comme un liquide incolore à l'odeur âcre.

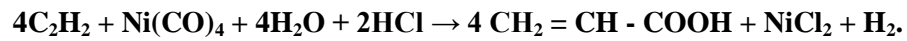
Utilisation:

L'acide acrylique et ses esters, les acrylates, sont utilisés dans la fabrication de matières plastiques, dans les peintures acryliques et dans divers autres polyacryliques qui ont de multiples usages. La demande d'acide acrylique a progressivement augmenté, passant de 3,2 millions de tonnes (2005) à env. 5,57 millions de tonnes (2014).

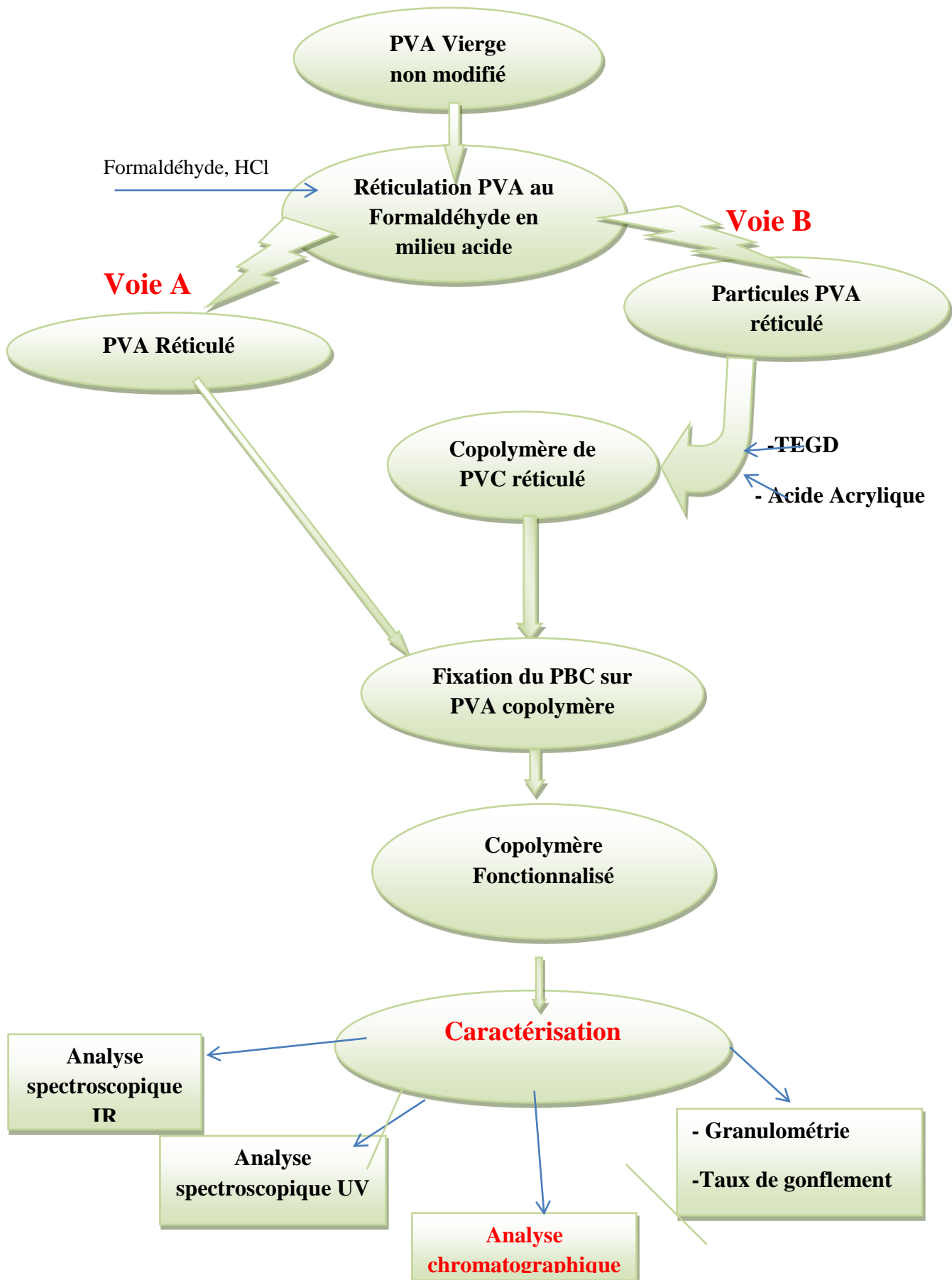
Chapitre V : Matériels et Méthodes

Synthèse :

L'hydrolyse de l'acrylonitrile conduit à l'acide acrylique dont les esters sont les monomères de la synthèse des résines acryliques. La synthèse d'acide acrylique à partir de l'acétylène s'effectue en présence de nickel carbonylé :



V. 3. Méthodologie expérimentale :



Premier étape :

V. 4. Préparation des Substrats :

V. 4. 1. Synthèse du Copolymère du PVA-co-acrylates

Dans un ballon tricol, on mélange en premier 180 ml d'une solution d'eau oxygène H_2O_2 molaire avec 65ml d'une solution de $H_2N_2S_2Fe$ comme amorceur. Puis on y rajoute 4g d'Alcool polyvinylique (PVA), en poudre hydrolysé à 99%.

Monté sur un bain d'huile équipé d'une arrivée d'azote et porté à reflux sous agitation à $70^\circ C$ pendant 10 minutes.

Préparées précédemment 10 ml de l'acide acrylique, sont ensuite additionner au mélange précédent et enfin on y rajoute 1ml de Tetraethylene-glycol-acrylate (TEGDA).

La polymérisation se poursuit pendant 4 heures a environ $80^\circ C$ jusqu'à obtention du copolymère.

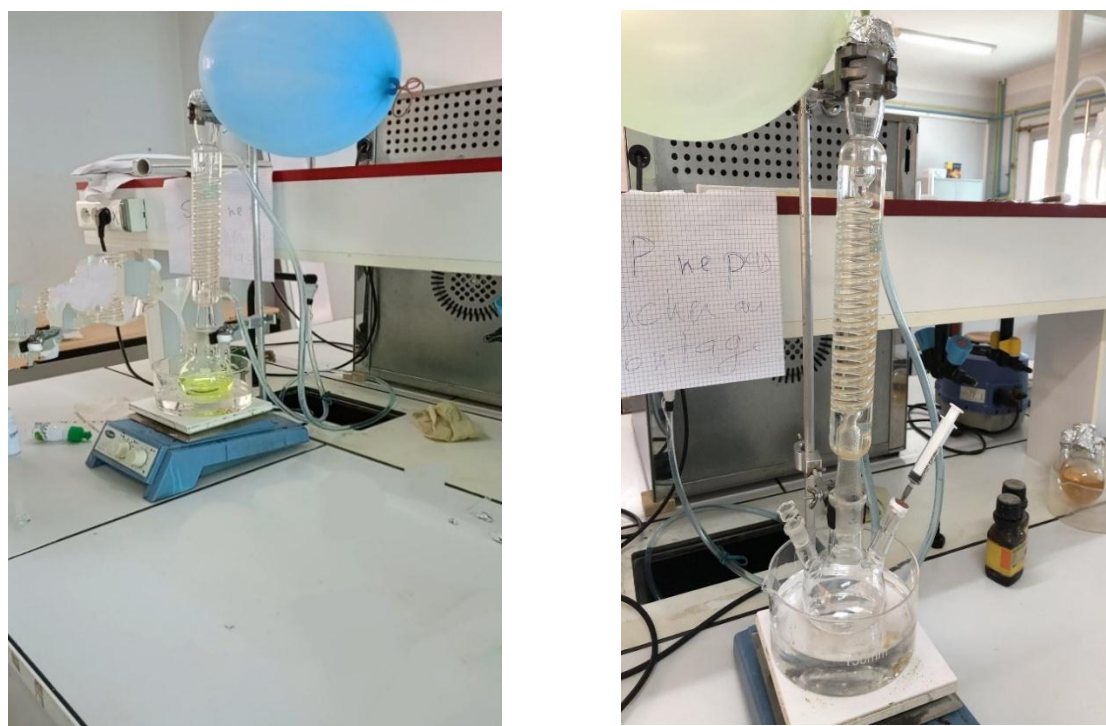


Figure V.2 : montage utiliser dans la préparation des films de PVA modifié.

V. 4.2 . Préparation des films de PVA:

Dans un bécher de 100 ml d'eau distillée on ajoute 5g d'alcool polyvinylique (PVA) sous agitation à une température 70°-80°C



Figure IV.3 : Montrant la solution PVA sur un agitateur

V. 5. Mode opératoire

V. 5. 1. Elaboration des polymères

- Préparation de la solution mère :

La première étape de la synthèse est consacrée à la préparation des solutions réactives en premier une solution de PVA a été préparée sous agitation par dissolution à chaud pendant 4 heures jusqu'à obtention d'une solution claire homogène. La solution ainsi obtenue et en suite séché à une température de 60° dans une étuve pendant 24 heures.

La quantité totale obtenue de la solution ainsi préparée est partagée en petits lots qui sont placés chacun dans des boîtes de Pétri. Aux différentes boîtes de Pétri on rajoute un mélange Constituées des trois composées suivants : le Glutaraldéhyde (GA) dont les volumes calculés sont prélevés et ensuite dissouts dans la solution de PVA a des concentrations connues enfin on acidifie le mélange par addition de quelques gouttes d'HCl concentré.

Les différents boîtes pitre sont ensuite séchés à une température d'environ 40°C dans une étuve pendant quelques minutes

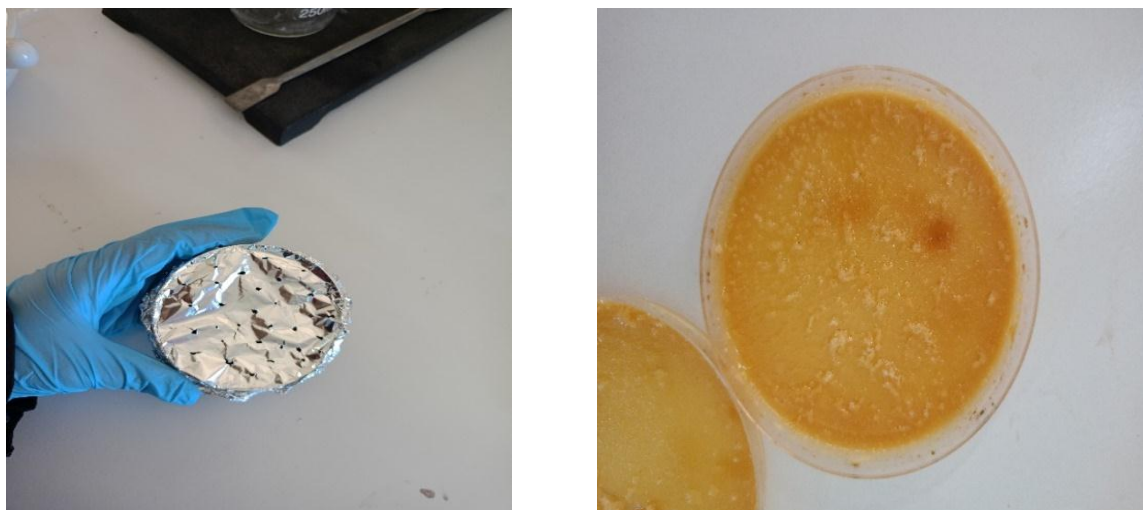


Figure V.4 : Films de PVA modifié

Après séchage, nous effectuons le broyage

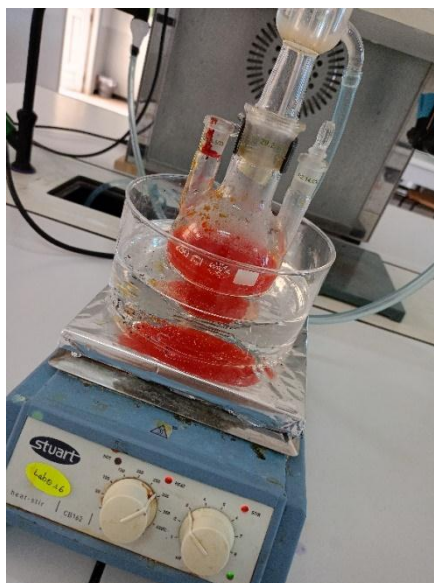


Figure V.5 : Aspect des poudres obtenues après broyage

V. 5. 2. Fixation du Colorant de Bromocrésol:

-Fixation du colorant sur la solution mère S1:

Dans un même montage que celui de l'étape précédente on ajoute 100 ml H₂O dans le ballon tricol et sous agitation à une température 70°-80° et ajoute la quantité désirée du colorant Pourpre de Bromocrésol en petites quantités. Après ajout du PVA on y rajoute ensuite une solution de **Glutaraldéhyde** (GA) en fin on acidifie le milieu par addition de quelques gouttes d'HCl concentré. Q ce stade le **Glutaraldéhyde** est utilisé pour activer le greffage du colorant : Pourpre de Bromocrésol, sur les particules de PVA modifié ou non.



FigureV.6 : Image montrant le montage installé pour la fixation du colorant BCP.

- Fixation du Bromocrésol la solution films S2:

La même étape a été exécutée pour la solution II

Donne un montage La première étape ajoute 100ml H₂O dans ballon tricol avec agitation à une température 70°-80°C et ajoute pourpre de Bromocrésol petite quantité Après ajoute PVA de la solution S2.

V.5.3.Etape de Récupération des échantillons :

Filtration :

Après fixation le coloré pourpre de Bromocrésol dans Le solution mère S1 en filtré la solution avec l'eau



FigureV.7: filtration PVAr-co-AA/BCP

-Même étape pour PVAr-BCP:



Figure IV.8 : filtration PVAr-BCP

V.5.4. Résultat final après Filtration :

-Solution mère de PVA (M1) :

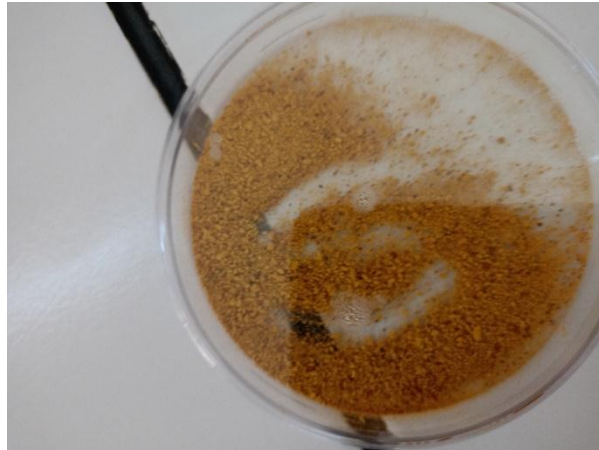


Figure V.9 : PVAr-co-AA/BCP récupération

-solution films de PVA (S2) :

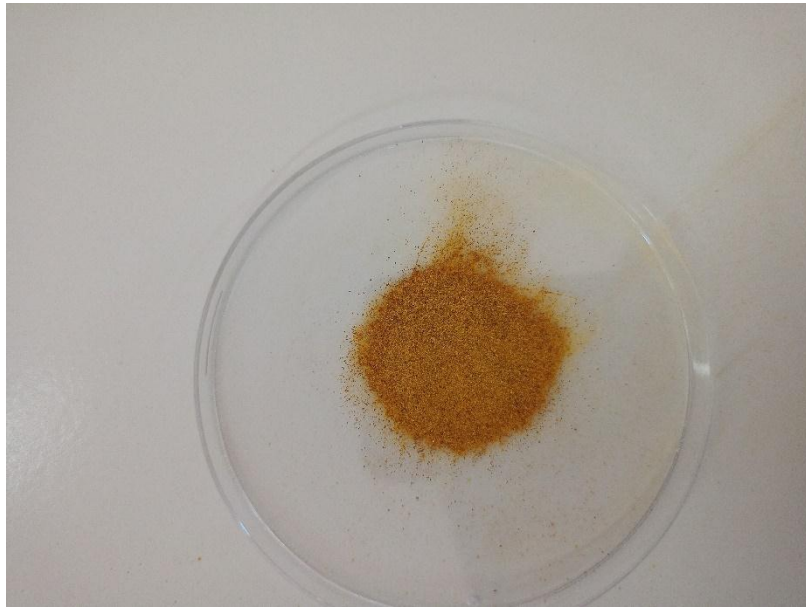


Figure IV.10 : PVAr-BCP récupération

V.6. Analyse Chromatographique :

V.6.1.Première étape :

Préparer une solution Na_2HPO_4

Dans fiole jaugée ajoute 0.20g de Na_2HPO_4 et 100 L'eau

Après égoutter la solution préparée dans un bécher et mesurer le pH

Où est la valeur de pH calculée (pH=4.9)

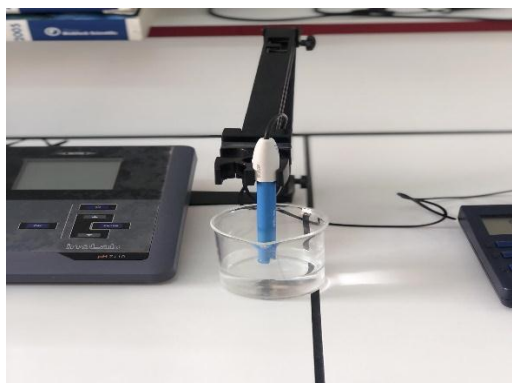


Figure IV.11: le pH de solution Na_2HPO_4

Chapitre V : Matériels et Méthodes

V.6.2. Deuxième étape :

- Préparer une solution mère d'albumine
- nous apportons deux aiguilles et mettons du coton Il est placé dans la première aiguille solution mère de PVA puis ajouté $1\mu\text{m}$ de solution l'albumine ,et dans la dernière addition $3\mu\text{m}$ de la solution Na_2HPO_4
- une solution est versée goutte à goutte dans un bécher
- Le volume dans le bécher 3.4ml
- Même étape pour la solution films de PVA

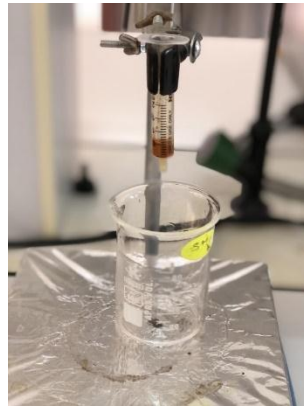


Figure : Analyse Chromatographique

Chapitre VI :
Résultats et Discussion

VI.1. Résultats :

VI.1.Essuie Taux d'Humidité :

Échantillon 1 :

La masse primaire de solution S2 égal 0.21 g

La masse finale de solution S2 après chauffage 24heure égal 0.17

Donc calcule temps Humidité

$$\tau_{\text{humidités}} = \frac{mi-mf}{mi} \cdot 100 = \frac{0.21-0.17}{0.21} \cdot 100 = \tau_{\text{humidités}} = 20\%$$

Échantillon 2 :

Masse primaire de solution S1 (solution mère) égal 0.21g

La masse finale après chauffage 24heure égal 0.08 g

Donc calcule temps Humidité

$$\tau_{\text{humidités}} = \frac{mi-mf}{mi} \cdot 100 = \frac{0.21-0.08}{0.21} \times 100 = \tau_{\text{humidités}} = 61\%$$

Échantillon 3 :

La masse primaire de solution S2 égal 0.21 g

La masse finale de solution S2 après chauffage 24heure égal 0.08

Donc calcule temps Humidité

$$\tau_{\text{humidités}} = \frac{mi-mf}{mi} \cdot 100 = \frac{0.21-0.08}{0.21} \cdot 100 = \tau_{\text{humidités}} = 61\%$$

VI.2. Essuie Granulométrique :

Paramètre: Résultats	Utilisateur	Données	Graphique
Ultrasons	:	60 s	
Obscurisation	:	3 %	
Diamètre à 10%	:	93.66 μm	
Diamètre à 50%	:	133.95 μm	
Diamètre à 90%	:	194.84 μm	
Diamètre moyen	:	139.68 μm	
Fraunhofer	:		
Densité/Facteur	:	1.00 g/cm ³ / 1.00	
Surface spécifique	:	2572.35 cm ² /g	
Dilution automatique	:	Non / Non	
Mesure/Rinç.	:	60s/60s/4	
Nom SOP	:	Fraunhofer	

en volume / passant

Paramètre: Résultats	Utilisateur	Données	Graphique
Ultrasons	:	60 s	
Obscurisation	:	23 %	
Diamètre à 10%	:	6.12 μm	
Diamètre à 50%	:	43.05 μm	
Diamètre à 90%	:	154.55 μm	
Diamètre moyen	:	63.79 μm	
Fraunhofer	:		
Densité/Facteur	:	1.00 g/cm ³ / 1.00	
Surface spécifique	:	4679.75 cm ² /g	
Dilution automatique	:	Non / Non	
Mesure/Rinç.	:	60s/60s/4	
Nom SOP	:	Fraunhofer	

en volume / passant

Paramètre: Résultats	Utilisateur	Données	Graphique
Ultrasons	:	60 s	
Obscurisation	:	11 %	
Diamètre à 10%	:	9.08 μm	
Diamètre à 50%	:	85.15 μm	
Diamètre à 90%	:	219.67 μm	
Diamètre moyen	:	102.40 μm	
Fraunhofer	:		
Densité/Facteur	:	1.00 g/cm ³ / 1.00	
Surface spécifique	:	9866.26 cm ² /g	
Dilution automatique	:	Non / Non	
Mesure/Rinç.	:	60s/60s/4	
Nom SOP	:	Fraunhofer	

en volume / passant

VI.3. Les Analyses IR :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser la présence de groupes chimiques spécifiques dans les matériaux préparés. Hydrogels PVA, PVA réticulé avec GA (PVA/GA). Les dérivés (PVA/GA/BCP, PVA-co-polym/BCP) ont été broyés et mélangés dans un rapport de 1,0 % (en poids (%)) à de la poudre de KBr séchée pendant 24 heures à 120 °C. Les spectres FTIR ont été obtenus dans la plage de 4 000 à 400 cm⁻¹. (Paragon 1000, Perkin-Elmer).

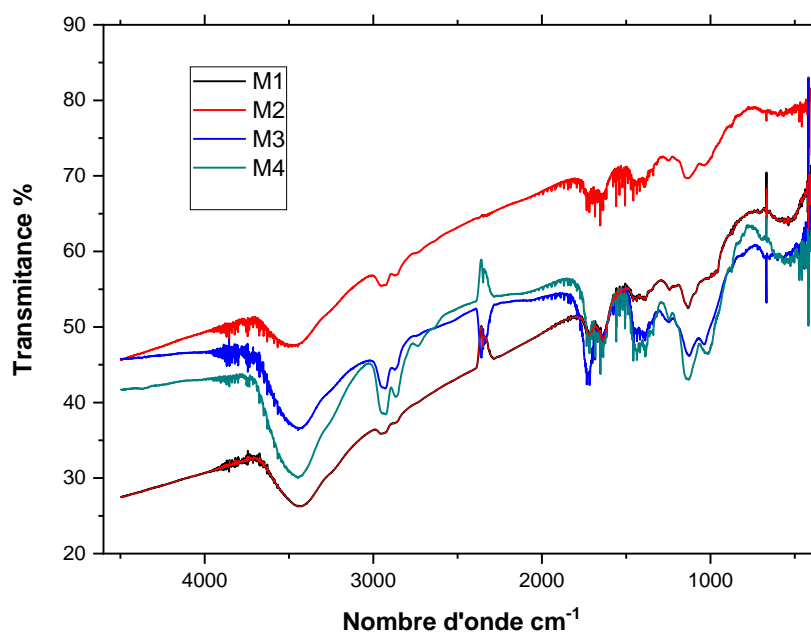


Figure VI.1.1 : Analyses IR d'échantillons

VI.4. Analyse de l'aspect visuel :

(a) PVAr-co-AA/BCP

(b) PVAr-BCP

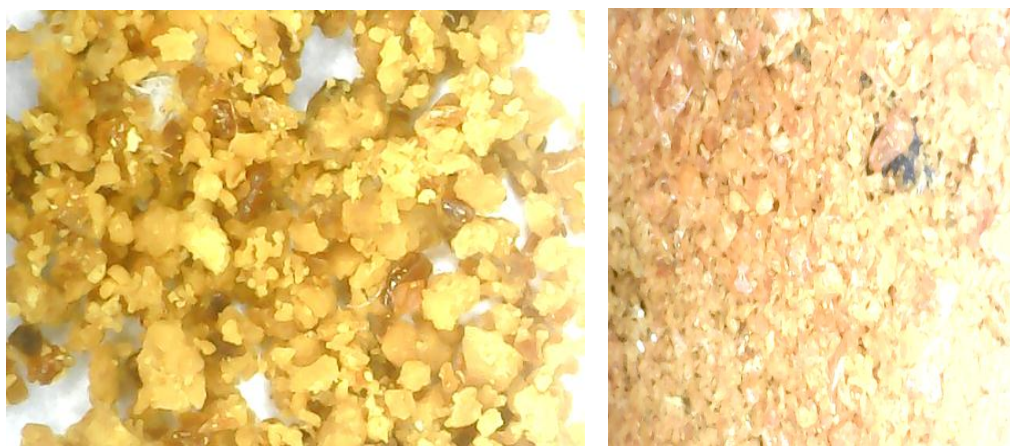
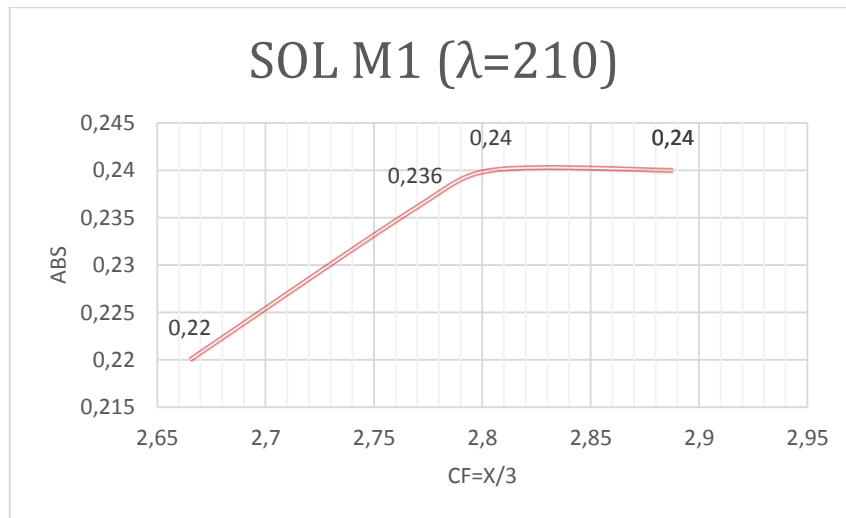


Figure VI.1.2 : photos au Microscope optique montrant Résultats finaux d'échantillons

VI. 5. Cinétiques :

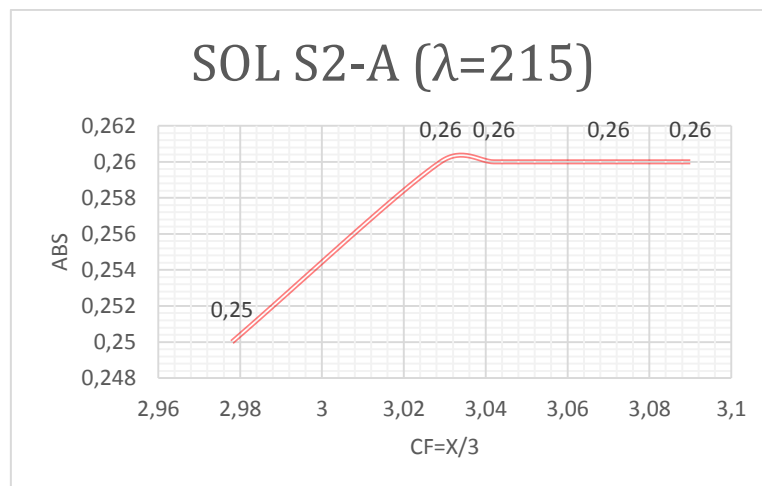
Préparées Solution mère d'albumine 10 mg / ml l'eau distillée. Mettre l'échantillon du matériau M3 (m=20mg) dans le tube d'essai et rajouter la solution d'albumine chaque tube 250 ml de la solution mère et 750 μ l l'eau distillée.

- Solution mère de PVA(M1) :



FigureVI.1.3 : Cinétiques de PVA-co-AA/BCP

-Solution films de PVA (S2):



FigureVI.1.4 : Cinétiques de PVA-co-AA/BCP

Chapitre V : Résultats et Discussion

VI.6. Isotherme d'adsorption :

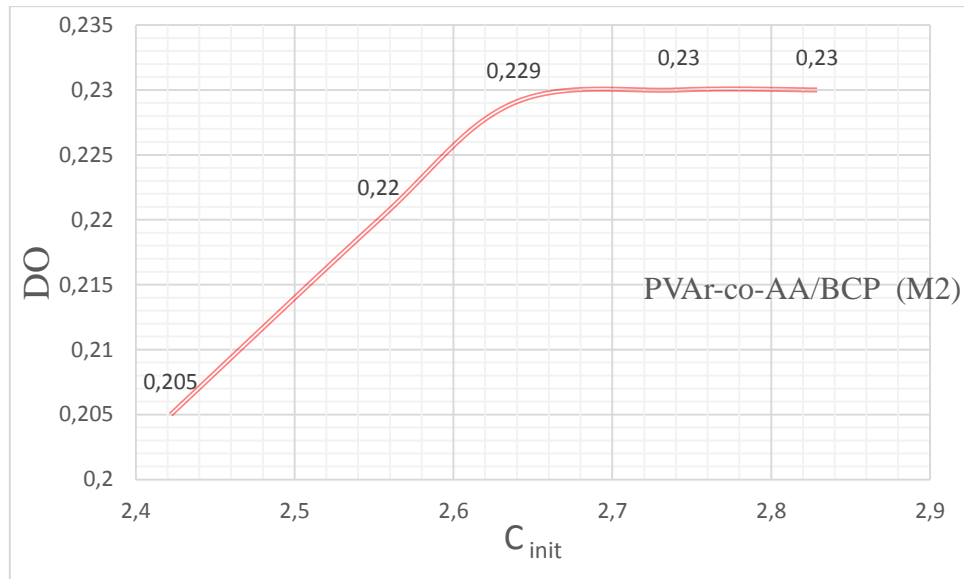
T= cte = 20 min

M= cte =20 mg

Préparées Solution mère d'albumine 20 mg / 2 ml l'eau

Mettre l'échantillon de solution (m=20mg) dans le tube d'essai et ajoute solution mère d'albumine chaque tube

-Solution mère de PVA (M1):



FigureVI.1.5 : Isotherme d'adsorption de PVAr-co-AA/BCP

-Films de PVA (M2):

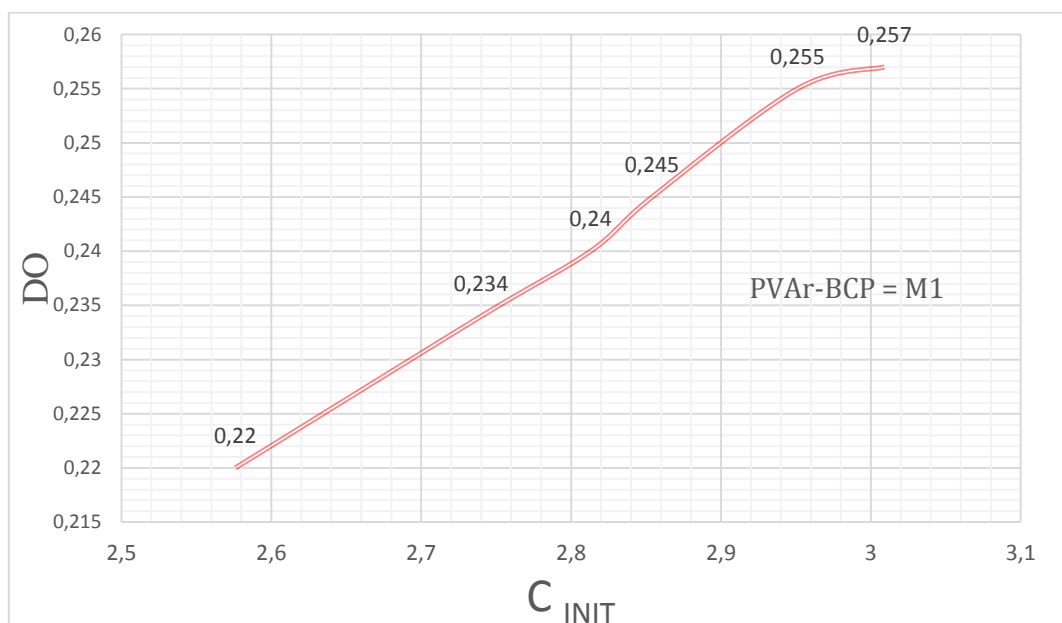


Figure VI.1.6 : Isotherme d'adsorption de PVAr-BCP

Chapitre V : Résultats et Discussion

Annexes :

- Solution mère de PVA(M1) :

Tableau : Résultats de la cinétique de PVAr-co-AA/BCP

T (min)	10	20	40	50	60
ABS	2.665	2.769	2.804	2.888	2.888
Cf = x/3	0.22	0.236	0.24	0.24	0.24

- Solution films de PVA (M2) :

Tableau : Résultats de la cinétique de PVAr-BCP

T (min)	10	20	30	40	60
ABS	2.978	3.029	3.087	3.09	3.100
Cf = x/3	0.25	0.26	0.26	0.26	0.26

- Solution mère de PVA(M1) :

Tableau : Résultats Isotherme d'adsorption de PVAr-BCP

T (min)	20	40	60	80	100
ABS	2.422	2.553	2.638	2.705	2.742
Cf=x/3	0.205	0.22	0.229	0.23	0.23

-Films de PVA (M2) :

Tableau : Résultats Isotherme d'adsorption de PVAr-BCP

T (min)	20	40	60	80	120	120
ABS	2.576	2.740	2.813	2.854	2.951	3.009
Cf=x/3	0.22	0.234	0.24	0.245	0.255	0.257

VI.2. Discussions :

VI. 2. 1. Taux d'humidité

PVAr présente un $\tau_{\text{humidités}} = 20\%$ un taux d'humidité relativement bas du fait de la réaction de réticulation qui a tendance à réduire l'axe des molécules d'eau à l'intérieur du réseau tridimensionnel du PVA réticulé encore plus serré. Il faut noter que ce taux est inférieur même au taux observé avec le PVA vierge qui est de l'ordre de 30%.

PVAr-co-AA/BCP présente un $\tau_{\text{humidités}} = 61\%$

PVAr-BCP $\tau_{\text{humidités}} = 61\%$

Des taux d'humidité relativement très élevés du fait des différentes modifications apportées au PVA qui lui confèrent une hydrophilie supérieure due aux différentes fonctions introduites dans la structure principale dont la majorité contiennent des groupes chimiques polaire : --COOH, C--O, etc. /

VI. 2. 2. Granulométrie

Les paramètres les plus importants à retenir de cette analyse sont résumés ci-après :

Table VI. 2. 2 : Valeurs des Paramètres granulométriques

Matériaux	M1	M2	M3
Diamètre moyen en μm	63,79	102,40	139,68
Surface spécifique Cm^2	4679,75	9866,26	2572,35

On observe une nette augmentation de la surface spécifique de même pour le diamètre moyen cela s'explique par les multiples réactions en majorité très agressives qui altèrent la structure des particules augmentant ainsi sa porosité à une échelle micrométrique. Aussi dans le même contexte le diamètre des particules est modifié par les mêmes facteurs cités précédemment.

VI. 2. 3. Microscopique

Des images obtenues grâce à un agrandissement 1000 fois au microscope optique nous avons pu constater un net gonflement des particules. Les particules ont un aspect plus

spongieux sont déformés ils ont perdu leur sphéricité et ont tendance à se collapser due aussi à leur pouvoir augmentée comme adsorbant d'eau a cause d'une amélioration nette de leurs hydrophilie. Ces observations confirment les hypothèses présidentes ce qui explique ce changement des propriétés dues au changement de la nature des particules durant les différentes étapes de modification.

VI. 2. 4. Analyse Cinétique et isothermes d'adsorption

VI. 2. 4.1. Cinétiques:

a) La fixation du colorant Bromocresole Pourpre sur la surface des particules a été étudiée. La cinétique a été utilisée pour identifier les mécanismes de la rétention.

La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface du substrat ainsi modifié portant des groupes COOH, et OH actifs et la molécule de BCP en solution aqueuse, à travers la substitution de la surface de l'adsorbant.

Cette réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux limite de substitution. Cela n'empêche pas d'envisager d'autres processus comme l'interaction entre les molécules du colorant et l'adsorbant, qui pourraient se dérouler simultanément en faisant intervenir le transport du colorant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire (HO et MCKAY, 1998). **Figure VI.1.3** . Montre l'effet du temps de réaction (différents temps de contact) en fonction de la concentration de colorant ayant réagi. On constate que, le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les **20** premières minutes, La majeure partie du colorant fixée sur l'adsorbant est obtenue avec des quantités de l'ordre **85 à 90 %** par rapport au taux limite. La seconde est lente et pourrait exprimer une diffusion beaucoup plus lente des réactifs dans la première heure. La troisième partie est un plateau qui exprime l'équilibre de la réaction au plateau de saturation limite.

b) Adsorption de la BSA sur le PVar-BCP (M1) : sur la surface des particules a été étudiée. La cinétique a été utilisée pour identifier les mécanismes de la rétention.

La rétention se passe entre les groupements fonctionnels de la surface du substrat ainsi modifié portant des groupes COOH, et OH actifs et la molécule de BSA en solution aqueuse, à travers la substitution de la surface de l'adsorbant.

Chapitre V : Résultats et Discussion

On envisage des processus comme des interactions entre les molécules de BSA et l'adsorbant qui seraient des interactions physiques de type hydrogène et autres, qui pourraient se dérouler simultanément à la surface du solide, par diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire. **Figure VI.1.4.** Montre l'effet du temps de réaction (différents temps de contact) en fonction de la concentration de colorant ayant réagi. On constate que, le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de réaction en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les **20** premières minutes et se caractérise par une droite dont la pente est de **20%**, La majeure partie du colorant fixée sur l'adsorbant est obtenue avec des quantités de l'ordre **85 à 90 %** par rapport au taux limite. La seconde est lente mais qui est négligeable. La troisième partie est un plateau qui exprime l'équilibre de la réaction au plateau de saturation limite.

1- Adsorption de l'Albumine : PVAR-BCP et PVAR-co-AA/BCP

C'est un processus d'interaction entre les molécules d'Albumine et l'adsorbant portant la molécule de PBC (colorant spécifique de l'Albumine) à sa surface, qui se déroule en faisant intervenir le transport de l'Albumine à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire.

Les deux figures **VI.1.5** et **VI.1.6** révèlent un processus d'adsorption de type I incluant les deux modèles Langmuir et Freundlich. Cependant on peut constater que, le taux de rétention croît à des vitesses assez différentes au vu des pentes des deux courbes et donc cela signifie que pour le composé ultime le PVAR-co-AA/BCP le processus est plus rapide, alors qu'avec le PVAR-BCP l'augmentation est lente mais aboutissant à un taux limite d'adsorption plus important avec une augmentation de l'ordre de **20%**.

Chapitre V : Résultats et Discussion

VI. 2. 5. Caractérisation chimique par FTIR des hydrogels du PVA.

Nous avons observé les longueurs d'ondes des importantes a :

3440 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1135 cm^{-1} , 1022 cm^{-1} .

Classe	cm^{-1}	Intensité	Attribution
CH2	2925 2850	FORTE mOYENNE	Elong asym Elong sym
Arylique	1700-1680 3300-2500	FORTE FORTE tres large	C=O élongation O-H associé élongation
CH2-O-C	1050-1000	FORTE	Elong C--O
O-H LH intramoléculaire	3570-3450 3200-2500	Variable Faible	O-H simple pont, élongation O-H chélaté, élongation
Alcool secondaire	1125-1085 1350-1260 1142- 1329	Forte Forte Forte	C-O élongation O-H déformation dans le plan C-O Vibrations d'allongement
Bromé	600-500		C-Br élongation
Alcool	3200-3500		O-H Vibrations d'allongement

Sur la figure V.1.1, le spectre FTIR d'un échantillon de PVA pur est présenté. Il révèle clairement les pics majeurs associés à l'alcool polyvinylique. Par exemple, on peut observer une large bande d'étirement d'alkyle C – H (2 850-3 000 cm^{-1}) et des bandes hydroxyles fortes typiques pour l'alcool libre (bande d'étirement –OH non liée à 3 600-3 650 cm^{-1}) et une bande liée à l'hydrogène (3 200-3 570 cm^{-1}), et des liaisons hydrogène intermoléculaires devraient se produire entre les chaînes de PVA en raison de forces hydrophiles élevées.

Un pic d'absorption important a été vérifié à 1142 cm^{-1} . Cette bande a été utilisée comme outil d'évaluation de la structure du poly(alcool vinylique) car il s'agit d'un polymère synthétique semi-cristallin capable de former certains domaines en fonction de plusieurs paramètres de processus. Le spectre FTIR de la figure V.1.1, est associé au PVA réticulé par le glutaraldéhyde (PVA/GA). On peut observer que deux pics importants à $\nu = 2860$ et 2730 cm^{-1} d'étirement C – H sont liés aux aldéhydes, une absorption doublet avec des pics attribués à la chaîne alkyle. En réticulant le PVA avec le GA (figure V.1.1, b), le pic de vibration d'étirement OH (3 330-3 350 cm^{-1}) a été diminué par rapport au PVA pur (figure V.1.1, a). Ce résultat suggère que la liaison hydrogène devient plus faible dans les milieux réticulés.

Chapitre V : Résultats et Discussion

PVA que dans le PVA pur en raison de la diminution du nombre de groupes OH et de la formation d'acétal⁷ (schéma Figure 2a). L'augmentation relative de la bande C=O à environ 1720 cm^{-1} indique que les groupes aldéhyde de GA n'ont pas complètement réagi avec les groupes O-H de la chaîne PVA. De plus, l'étirement du C-O à environ 1100 cm^{-1} dans le PVA pur est remplacé par une bande d'absorption plus large.

(1000 à 1140 cm^{-1}), qui peut être attribué aux bandes éther (C-O) et acétal (C-O-C) formées par la réaction de réticulation du PVA avec le GA. Par conséquent, on peut supposer que le GA a agi comme agent de réticulation chimique parmi les chaînes polymères du PVA. Une indication supplémentaire pour la formation d'esters dans le Le mélange se trouve dans la région de la vibration de l'éther C-O-C. Au début il y a une augmentation de la bande de l'ordre de 1031 cm^{-1} .

La spectroscopie FTIR a été utilisée avec succès pour caractériser les hydrogels réticulés de, PVA et les dérivés contenant du le Bromocresol Pourpre (BCP), PVAr-co-AA/BCP et PVAr-BCP

VI. 2. 6. Chromatographie

Après lecture des valeurs de la densité optique sur Le spectromètre UV-vis :

- solution l'albumine (DO = 3.695)
- solution de récupération sur colonne de PVA-co-AA/BCP (DO =3.632)
- solution de récupération sur colonne de PVAr-BCP (DO = 3.014)

Calcule des rendements :

Les résultats obtenus en chromatographie reflètent des rendements assez modérés. Les rendements calculés par rapport aux différents supports préparés sont :

- PVA-co-AA/BCP **R = 3** □
- PVAr-BCP **R = 20** □

Des rendements des différents supports sont très faibles mais peuvent être pris en considération pour des éventuels essais sur colonne de chromatographie standard.

Parce que, cela peut aussi être due au fait que l'équipement utiliser ne soit pas adéquat pour ce type d'analyse très sensible. Pour ces raisons nous prévoyons de refaire ces analyses plus tard sur un équipement destiné à cet effet.

CONCLUSION GENERALE :

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

La séparation de biomolécules est encore pour une problématique forte à laquelle il est urgent de répondre en termes de synthèse de nouveaux supports biologiquement adéquats. Les propriétés d'adsorption des particules de substrat avec différents constituants ont été étudiées.

Pour se conformer aux exigences de la chimie pour le développement durable, la matrice des matériaux préparés est constituée d'un polymère de nature biocompatible le PVA.

L'utilisation de ressources biocompatibles, de faible coût et disponibles, permet de développer un produit ayant un impact positif sur sa production. Le PVA est un polymère linéaire dont les monomères sont organisés en chaînes linéaires. Les fonctions hydroxyles portées par ces monomères confèrent au polymère la capacité de former un gel en présence de solutions. La l'introduction de nouvelles molécules dans la matrice absorbante est possible et permet d'une part d'envisager des matériaux à large spectre pour la séparation de molécules biologiques mais également de valoriser des matrices absorbantes issues de produits biocompatibles, il faudra cependant pour cela prévoir des modifications chimiques appropriées permettant d'élargir les possibilités 'adsorption avec en particulier une meilleure adsorption des molécules cibles en conservant les propriétés d'adsorption.

Le but de cette étude a été donc d'optimiser les propriétés d'adsorption des billes issue de La modification chimique du PVA par l'introduction d'une molécule constituant le site actif d'adsorption pour une mise en œuvre dans une colonne de séparation basée sur l'affinité vis-à-vis de la molécule cible.

Les particules de différentes compositions ont été caractérisées par différentes méthodes. On a pu obtenir des particules relativement homogènes en taille, de diamètre moyen d'environ 130 μm pour des billes séchées à l'air (20°).

L'observation par microscopie optique des billes montre une forme lisse en surface et un système poreux peu visible. Dans le cas de -----, la porosité des matériaux est régulière et apparaît similaire à celle d'une éponge.

Dans le cas des matériaux incluant la molécule BCP, on a pu observer une surface irrégulière et rugueuse liée à la présence ----- de taille micrométrique dans les billes.

Enfin l'analyse infrarouge confirme la présence de réaction entre le deux matériaux. Le comportement cinétique ainsi que les propriétés d'adsorption des deux matériaux chois

CONCLUSION GENERALE

comme l'adsorption de la BSA ont été étudiés. Pour le S1, le temps nécessaire à l'équilibre d'adsorption sur les billes et S2 est respectivement de ---- et -----mg et les constantes cinétiques augmentent légèrement.

L'association de la techniques chromatographique a permis d'obtenir des résultats satisfaisants sur l'adsorption de BSA sur les supports synthétisés modifie et non modifiés, dans des conditions biologiques (pI 4,9 et 37 °C) afin de----- . Les mesures de la capacité d'adsorption montre que l'adsorption de BSA ($x \text{ mg.L}^{-1}$) sur S1 ou S2 est un processus réversible, et en moyenne x % de la masse initialement adsorbée est désorbé lors d'un rinçage au PBS, ce qui laisse supposer l'existence de molécules de Couche passive liées à la surface que d'autres.

D'une manière générale, l'adsorption sur les différents adsorbants est influencée par la présence de de la molécule de BCP dans la matrice.

Cette augmentation de l'adsorption semble correspondre à une modification favorable de l'environnement pour l'adsorption. Une adsorption aussi bien quantitative que sélective de l'adsorption est également attendue. Ces propriétés font de ces matériaux des matrices intéressantes pour une mise en œuvre en chromatographie sur colorant.

Ce travail prospectif confirme l'intérêt et la faisabilité de matériaux basés sur une modification du PVA.

L'adsorption sélective de composés de natures différentes permet d'envisager la séparation dans de solutions complexes. Des études sur le de nouvelles surface dotées d'un certain nombre de molécules (acides aminés, enzymes...) peuvent être envisagées. Ce développement passe également par une évaluation de la stabilité des billes préparées, de manière à les mettre en œuvre dans des systèmes continus. Ces procédés continus, devront également faire l'objet de futures études.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1].Guo, Y.; Bae, J.; Fang, Z.; Li, P.; Zhao, F.; Yu, G. Hydrogels and hydrogel-derived materials for energy and water sustainability. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 7642–7707.
- [2].Sun, X.; Agate, S.; Salem, K.S.; Lucia, L.; Pal, L. Hydrogel-based sensor networks: Compositions, properties, and applications- A review. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, 4, 140–162.
- [3].Chen, Y.; Li, J.; Lu, J.; Ding, M.; Chen, Y. Synthesis and properties of poly (vinyl alcohol) hydrogels with high strength and toughness. *Polym. Test.* **2022**, 108, 107516.
- [4].Park, H.; Lee, K.Y. Cartilage regeneration using biodegradable oxidized alginate/hyaluronate hydrogels. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2014**, 102, 4519–4525.
- [5].Wang, Y.L.; Yang, H.; Xu, Z.L. Influence of post-treatments on the properties of porous poly (vinyl alcohol) membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 1423–1429.
- [6].Kiene, K.; Porta, F.; Topacogullari, B.; Detampel, P.; Huwyler, J. Self-assembling chitosan hydrogel: A drug-delivery device enabling the sustained release of proteins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 45638.
- [7].Alexandre, N.; Ribeiro, J.; Gärtner, A.; Pereira, T.; Amorim, I.; Fragoso, J.; Lopes, A.; Fernandes, J.; Costa, E.; Santos-Silva, A. Biocompatibility and hemocompatibility of polyvinyl alcohol hydrogel used for vascular grafting—In vitro and in vivo studies. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2014**, 102, 4262–4275.
- [8].Elango, J.; Zamora-Ledezma, C.; Negrete-Bolagay, D.; Aza, P.N.D.; Gómez-López, V.M.; López-González, I.; Belén Hernández, A.; De Val, J.E.M.S.; Wu, W. Retinol-Loaded Poly (vinyl alcohol)-Based Hydrogels as Suitable Biomaterials with Antimicrobial Properties for the Proliferation of Mesenchymal Stem Cells. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 15623.
- [9].Bîrcă, A.C.; Chircov, C.; Niculescu, A.G.; Hildegard, H.; Baltă, C.; Roșu, M.; Mladin, B.; Gherasim, O.; Mihaiescu, D.E.; Vasile, B.Ș. H₂O₂-PLA-(Alg)₂Ca Hydrogel Enriched in Matrigel[®] Promotes Diabetic Wound Healing. *Pharmaceutics* **2023**, 15, 857.

Références bibliographiques

- [10].Guamba, E.; Vispo, N.S.; Whitehead, D.C.; Singh, A.K.; Santos-Oliveira, R.; Niebieskikwiat, D.; Zamora-Ledezma, C.; Alexis, F. Cellulose-based hydrogels towards an antibacterial wound dressing. *Biomater. Sci.* **2023**, *11*, 3461–3468.
- [11].Chen, Y.; Jiao, C.; Peng, X.; Liu, T.; Shi, Y.; Liang, M.; Wang, H. Biomimetic anisotropic poly (vinyl alcohol) hydrogels with significantly enhanced mechanical properties by freezing–thawing under drawing. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7*, 3243–3249.
- [12].Kumar, A.; Han, S.S. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2017**, *66*, 159–182.
- [13].Baig, N.; Kammakakam, I.; Falath, W. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 1821–1871.
- [14] :M. Bensaid, « Etude des polymères par dynamiques moléculaire», thèse doctorat, université d’Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, Algérie (2015)
- [15] : B. Soumia « détermination de la constante de temps de gonflement de réseau de polymères interpénètres »mémoire master université Abou-BekrBelkaide Tlemcen.Algerie 2016.
- [16]: I. Teraoka, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [17]. M. Reyne, *Le technologie des plastique*, 3éme édition revue et agmentée, Hermes, P : 22, 23, (1990-1991).
- [18]. A. Bouriche. Thèse de magister de l’Université de Tlemcen, (2012).
- [19]. J.L. Halary, F. Lauprêtre, « De la macromolecule au matériau polymère : synthèse et propriétés des chaînes », Ed Belin, pp 40, (2007).
- [20]. Kenneth J. Anusavice, « Phillip’s Science of Dental Materials », Saunders Elsevier Science USA.
- [21]: F. Danusso , *chimica macromolecolare* , Facoltà di Ingegneria del Politecnico di Milano Istituto di Chimica Industriale , copyright clup, milano prima edizione: dicembre 1972 seconda edizione: novembre 1980
- [22]: J. P. Mercier and E. Maréchal. *Traité des matériaux tome 13: Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).

Références bibliographiques

- [23] : Présenté par Dr .CHAKER Yassine Cours LES POLYMERES Universitaire Tissemsilt, October2020
- [24] : G. Delaittre, Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et dispersion. Synthèse de nanoparticules thermo et/ou pH sensibles,Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie- Paris VI, (2008).
- [25]:W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947).
- [26]. THÈSE Présenté par : Mr. BENSAID Mohamed Ouassini Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences Thème Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire 30/06 /2015.
- [27] :« Polyvinyl Alcohols - Chemical Economics Handbook », p. 4-8, 2005
- [28] : J. P. Mercier et E. Maréchal, « Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations» Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- [29] : Y. BIAN. Durabilité des géotextiles en pol (alcool vinylique) Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers. Paris 2019.
- [30] : A. AfKIR, Utilisation du polyvinylalcool (PVOH) autant que drug delivery system, Thèse Doctorat. Université SAAD DAHLAB, BLIDA1. 2017.
- [31] :A. Bousquet, Nouvelles stratégies d'élaboration contrôlée de surfaces Polymères, thèse de doctorat en chimie, Université Bordeaux, (2008).
- [32] :H. Xu, R .Hong, X .Wang, R.Arviso, C .You, B. Samanta, D. Patra, T. Tuominen, V. M. Rotello, Controlled formation of patterned gold films via site-selective deposition of nanoparticles onto polymer-templated surfaces, *Advanced Materials*, 19, (10), 1383-1386, , (2007)
- [33] :M .Deldime, J. L. Dewez, Y. J.Schneider, reactivity assay of surface carboxyl chainends of Poly(ethylene-terephthalate) (PET) film and track-etched microporous membranes using fluorine labeled and or H-3 labeled derivatization reagents –tandem analysis by X-Ray photoelectron-spectroscopy (XPS) and liquid scintillation-counting (LSC), *Applied Surface Science*, 90,1, (1995).
- [34]:S. Roux, S. Demoustier-Champagne, Surface-initiated polymerization from poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science part A*, 41, 1347, (2003).

Références bibliographiques

- [35] : J. Casimiro, Modifications de matériaux polymères pour des visées antibactériennes, thèse de doctorat en physique chimie, université paris-sud 11,301p, (2011).
- [36]: M.Tanahashi, T.Yao, T. Kokubo, M. Minoda, T.Miyamoto, T.Nakamura, T. Yamamuro, Apatite coated on organic polymers by biomimetic process: Improvement in its adhesion to substrate by NaOH treatment , Journal of applied biomaterials, (1994), 5, (4), 339-347
- [37]: J. A. Lee, T. J McCarthy, Polymer Surface Modification: Topography Effects Leading to Extreme Wettability Behavior, Macromolecules, 40, 3965, (2007).
- [38]: E.Sheng, I.Sutherland, D. M. Brewis, R. J.Heath, Effects of the chromic acid etching on propylene polymer surfaces, Journal of Adhesion Science and Technology, 9, 47, (1995)
- [39]: T. I. Croll, A. J, Connor, G. W .Stevens, J. J. Cooper-White, Controllable surface modification of poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) by hydrolysis or aminolysis I: physical, chemical, and theoretical aspects, Biomacromolecules, 5, 463, (2004).
- [40]: H. C. Kim, X.Jia, C. M. Stafford, D. H .Kim, T. J. McCarthy, M. Tuominen C. J. Hawker, T. P. Russell, A Route to Nanoscopic SiO₂ Posts via Block Copolymer Templates, Advanced Materials, 13, (11), 795-797, (2001).
- [41]: L. Bech, T.Meylheuc, B. Lepoittevin, P. Roger, Chemical surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers by aminolysis and grafting of carbohydrates, Journal of Polymer Science, (2007), 45, 2172. (17).
- [42]: I. Djordjevic, L. G.Britcher, S. Kumar, Morphological and surface compositional changes in poly(lactide-co-glycolide) tissue engineering scaffolds upon radio frequency glow discharge plasma treatment , Applied Surface Science , 254, 1929, (2008).
- [43]: L. Cen, K. G. Neoh, E. T.Kang, Langmuir, 19, 10295, (2003).
- [44]: P. Gatenholm, T. Ashida, A.S. Hoffman, Hybrid biomaterials prepared by ozoneinduced polymerization. I. Ozonation of microporous polypropylene, Journal of Polymer Science Polymer Chemistry, 35, 1461, (1997).
- [45] :M. J. Walzak, S. Flynn, R. Foerch, J. M. Hill, E. Karbasheski, A. Lin, M. J. Strobel, UV and OZONE Treatment of polypropylene and poly (ethylene terephthalate), Journal of Adhesion Science and Technology, 9, 1229, (1995).

Références bibliographiques

- [46]: C. M. Chan, T. M. Ko, H. Hiraoka, Polymer surface modification by plasmas and photons, *Surface Science Reports*, 24, 3, (1996).
- [47]: C. M. Xing, J. P. Deng, W. T. Yang, Synthesis of Antibacterial polypropylene film with surface immobilized polyvinylpyrrolidone-iodine complex, *Journal of Applied Polymer Science* 97, 2026, (2005).
- [48]: J.M. Lane, D.J. Hourston, Surface treatment of Polyolefins, *Progress in Organic Coatings*, 21, 269-284, (1993).
- [49]: D. Briggs, D. M. Brewis, R. H. Dahm, I. W. Fletcher, Analysis of the surface chemistry of oxidized polyethylene: comparison of XPS and ToF-SIMS, 35, 156, (2003).
- [50]: S. M. Desai, R. P. Singh, Surface modification of polyethylene in long term properties of polyolefins, *Advances in Polymer Science*, 169, 231, (2004).
- [51]: P P Minghetti, D E Ruffner, W J Kuang et O E Dennison, « *Molecular structure of the human albumin gene is revealed by nucleotide sequence within q11-22 of chromosome 4.* », *Journal of Biological Chemistry*, vol. 261, n° 15, 6757–6747 mai 1986, p. .
- [52]: Shugang Li, Yiping Cao et Fang Geng, « *Genome-Wide Identification and Comparative Analysis of Albumin Family in Vertebrates* », *Evolutionary Bioinformatics*, vol. 13, 1^{er} janvier 2017, p. 1-6.
- [53]: Hervé This, « *Chapitre 08.01 : Sciences & technologies des aliments ; Académie d'Agriculture de France* [\[archive\]](#) », sur www.academie-agriculture.fr (consulté le 22 avril 2021)
- [54]: Albert Farrugia, « *Albumin usage in clinical medicine: tradition or therapeutic?* », *Transfusion Medicine Reviews*, vol. 24, n° 1, 1^{er} janvier 2010, p. 53–63.
- [55]: Alessandra di Masi, Loris Leboffe, Fabio Polticelli et Federica Tonon, « *Human Serum Albumin Is an Essential Component of the Host Defense Mechanism Against Clostridium difficile Intoxication* », *The Journal of Infectious Diseases*, vol. 218, n° 9, septembre 2018, 22 1435–1424 p..
- [56]: William M. Pardridge et Gary Fierer, « *Transport of tryptophan into brain from the circulating, albumin-bound pool in rats and in rabbits* », *Journal of Neurochemistry*, vol. 54, n° 3, 976–971 p. , 1990 .

Références bibliographiques

[74] : Allinger, Cava, Johnson, De John, Lebel, chimie organique T3 ; édition. Mac .Graw.Hil.

[75] : T. C. ZERARKA, méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques, codification : 1(03), (3982), (1994).

[76] : https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR_spectroscopy_apparatus.svg

[77]: J.E.B.Randles, Trans. Faraday. Soc; 4 (4), (372), (1948).

[78] : I.A.Voinovich. Igor analyses des sols.

[79] : Gwenola Burgot. Jean-Louis Burgot. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application 2eme édition Lavoisier (2007)

[80] : La chimie.fr 2008-2020

[81]: KeLuo, et al. On shockwave propagation and attenuation in poly(ethylene glycol) diacrylate hydrogels. J MechBehavBiomed Mater. 2021 Jun; 118:104423

Références bibliographiques

Résumé :

Des hydrogels à base de PVA ont été utilisés de manière intensive pour plusieurs applications, en raison de leurs avantages biologiques tels que comme : non toxique, non cancérigène, biodégradable et caractéristiques bio-adhésives avec la facilité de traitement. Grâce à ces fonctionnalités, le PVA est facilement utilisé comme matériau à usage en bioséparation.

Dans le présent travail nous avons conçu plusieurs substrats pour préparer un hydrogel à base de PVA réticulé modifié et non modifié à l'acide acrylique conduisant au PVAr fonctionnalisé doté de site d'encrage de biomolécule tout deux fonctionnalisés par un colorant le PBC indicateur spécifique de l'albumine.

Les gels ainsi conçus ont été analysés du point de vue de leurs propriétés physico-chimiques et analyses chromatographiques (adsorption de l'albumine sérique bovine (BSA))

Les résultats de ces expériences sont considérés comme satisfaisants notamment la synthèse et l'activité chromatographique des produits synthétisés. Ce travail confirme la faisabilité de matériaux pour la séparation de biomolécules basée sur l'incorporation de molécules de colorant actives ainsi que la possibilité de valoriser des matrices absorbantes à usage en chromatographie d'affinité.

Mots clés : adsorption ; chromatographiques

Abstract :

PVA-based hydrogels have been used extensively for several applications, due to their biological advantages such as: non-toxic, non-carcinogenic, biodegradable and bio-adhesive characteristics with ease of processing. Thanks to these functionalities, PVA is easily used as a material for use in bioseparation.

In the present work we have designed several substrates to prepare a hydrogel based on crosslinked PVA modified and not modified with acrylic acid leading to functionalized PVAr equipped with a biomolecule inking site both functionalized by a dye the PBC specific indicator of albumin.

The gels thus designed were analyzed from the point of view of their physicochemical properties and chromatographic analyzes (adsorption of bovine serum albumin (BSA))

The results of these experiments are considered satisfactory, in particular the synthesis and the chromatographic activity of the synthesized products.

This work confirms the feasibility of materials for the separation of biomolecules based on the incorporation of active dye molecules as well as the possibility of valorizing absorbent matrices for use in affinity chromatography.

Keywords: adsorption, chromatography.

ملخص :

تم استخدام الهلاميات المائية المستندة إلى PVA على نطاق واسع في العديد من التطبيقات، نظرًا لمزاياها البيولوجية مثل: خصائص غير سامة وغير مسرطنة وقابلة للتحلل الحيوي والالتصاق الحيوي مع سهولة المعالجة. بفضل هذه الوظائف، يمكن استخدام PVA بسهولة كمادة للاستخدام في الفصل الحيوي.

في العمل الحالي قمنا بتصميم العديد من الركائز لإعداد هيدروجيل يعتمد على PVA المتشابك المعدل وغير المعدل بحمض الأكريليك مما يؤدي إلى PVAr الوظيفي المجهز بموقع تحبير جزئي حيوي يعمل كلاهما بواسطة صبغ مؤشر PBC المحدد للألبومين.

تم تحليل المواد الهلامية المصممة على هذا النحو من وجهة نظر خواصها الفيزيائية والكيميائية والتحليلات الكروماتوغرافية (امتزاز ألبومين المصل البقري (BSA))

وتعتبر نتائج هذه التجارب مرضية، ولا سيما التركيب والنشاط الكروماتوغرافي للمنتجات المصنعة. يؤكد هذا العمل جدوى المواد اللازمة لفصل الجزيئات الحيوية بناءً على دمج جزيئات الصبغة النشطة بالإضافة إلى إمكانية تحديد قيمة المصفوفات الماصة لاستخدامها في التحليل اللوني المتقارب.

كلمات مفتاحية: الهلاميات المائية، التحليلات الكروماتوغرافية.