



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - برج بوعريريج

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

Faculté des Sciences et de la Technologie

DEPARTEMENT SCIENCE DE LA MATIER

MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **MASTER**

En : SCIENCE DE LA MATIER.

Spécialité : chimie du matériau.

Par : Ahmed Zitouni

Sujet :

Préparation d'une phase stationnaire pour  
La séparation de biomolécules

Soutenu publiquement, le / / devant le jury composé de :

Mr. Tennah Farid	Grade	<b>Univ-BBA</b>	Président
Mr Boubatra Mustapha	Grade	<b>Univ-BBA</b>	Examineur
Ma. Assas Nedjma	MCB	<b>Univ-BBA</b>	Examineur
Dr. Tahar Mekhalif	MCB	<b>Univ-BBA</b>	Encadrant

Année Universitaire 2023/2024



# REMERCIEMENTS

A l'issue de ce travail, je veux d'abord remercier Allah de m'avoir guidé et me donner la force, le courage et la patience pour achever ce modeste travail.

À nos très chers parents, nos frères et sœurs et à tous ceux qui nous sont chers à titre de reconnaissance, d'amour et d'affection on leur dédie ce travail.

Nous tenons à remercier sincèrement notre encadreur, Docteur

T. MEKHALIF pour avoir accepté de nous encadrer et de nous avoir proposé ce projet de fin d'études. Nous tenons à lui exprimer notre vive reconnaissance pour nous avoir aidés, encouragés et soutenus pour mener à bien ce travail. Nous avons particulièrement apprécié son soutien moral, ses précieux conseils et ses incessants encouragements.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Sommaire :

1. INTRODUCTION GENERALE .....	10
<b>Chapitre I : Les Polymères dans les Surfaces Bioactives .....</b>	<b>12</b>
<b>I. 1. Historique des polymères .....</b>	<b>13</b>
<b>I. 2. Définition des polymères .....</b>	<b>14</b>
I. 2. 1. Classification des polymères .....	14
I. 2. 2. Selon leur origine .....	14
• <b>Polymères naturels .....</b>	<b>14</b>
• <b>Polymères artificiels .....</b>	<b>14</b>
• <b>Polymères synthétiques .....</b>	<b>14</b>
I. 2. 3. Selon leur structure (dimensionnalité) .....	15
• Les polymères linéaires (ou monodimensionnels) .....	15
• Les polymères bidimensionnels .....	15
• Les polymères tridimensionnels .....	16
<b>I. 3. Les réactions de polymérisation .....</b>	<b>16</b>
I. 3. 1. Polycondensation (ou polymérisation par étapes) .....	17
I. 3. 2. La polymérisation en chaîne (Chain polymérisation) .....	17
I. 3. 3. Polymérisation radicalaire .....	18
I. 3. 4. La polymérisation ionique .....	18
a. La polymérisation anionique .....	18
b. La polymérisation cationique .....	19
<b>I. 4. Les Procédés de polymérisation .....</b>	<b>19</b>
I. 4. 1. La polymérisation en suspension .....	19
I. 4. 2. Polymérisation en solution .....	19
I. 4. 3. Polymérisation en émulsion.....	20

I. 4. 4. Polymérisation en masse .....	21
<b>I. 5. Cas du Polychlorure de vinyle ‘le PVC’ .....</b>	<b>21</b>
I. 5.1. Historique.....	21
I. 5.2. Définition .....	22
I. 5.3. Propriétés du PVC.....	23
• <b>Propriétés physiques .....</b>	<b>23</b>
• <b>Propriétés chimiques.....</b>	<b>23</b>
• <b>Polymérisation du chlorure de vinyle.....</b>	<b>23</b>
<b>I. 6. Modification des Polymères.....</b>	<b>25</b>
• <b>La modification chimique de polymères .....</b>	<b>25</b>
• <b>Buts des modifications .....</b>	<b>25</b>
• <b>Exemples de modification.....</b>	<b>25</b>
• <b>Sans réactif de post-modification.....</b>	<b>25</b>
I. 6.1. Modification des polymères synthétiques.....	25
I. 6.2. Modification des polymères naturels .....	26
I. 6.3. Modification chimique de PVC .....	26
I. 6.4. Application des Polymères Modifiés .....	26
• <b>En Médecine .....</b>	<b>26</b>
• <b>Les polymères comme antibactériens.....</b>	<b>27</b>
I. 6.5. Méthodes d'Elaboration des Polymères Antibactériens .....	27
a) <b>Méthode par dépôts .....</b>	<b>28</b>
b) <b>Méthode par greffage chimique .....</b>	<b>28</b>
c) <b>Méthode par fusion .....</b>	<b>29</b>
<b>CHAPITR II : ALBUMINE.....</b>	<b>30</b>
<b>II. 1. Intérêt médical et scientifique .....</b>	<b>31</b>
II. 1.1. Mécanisme d'action .....	31
II. 1.2. Conséquences du manque d'albumine .....	31
• <b>L'hypo-albuminémie .....</b>	<b>31</b>
• <b>Intérêt de mesurer l'albumine.....</b>	<b>32</b>

II. 1.3. Synthèse de L'albumine .....	32
<b>II.2. LES METHODES PHYSIQUES D'ANALYSES .....</b>	<b>32</b>
II.2.1 .la chromatographie .....	32
II.2.2. La Chromatographie d’Affinité .....	33
II.2.3. La spectroscopie .....	33
<b>II.3. Spectroscopie Ultra violette (UV-visible) .....</b>	<b>34</b>
• A)-Définition.....	34
• B)-Application.....	35
<b>II.4. La spectroscopie infrarouge (I.R) .....</b>	<b>35</b>
• A)-Définition.....	35
• B)-Application.....	36
<b>II.5. PARTIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>38</b>
A) - But du traitement chimique des surfaces de PVC .....	38
II.5.1. Matériel et Méthodes .....	39
<b>1- Méthodologie expérimentale.....</b>	<b>39</b>
<b>2- Produit et réactifs utilisées .....</b>	<b>40</b>
II.5.2. Caractéristiques des Réactifs utilisés dans cette synthèse ‘Substrat’ .....	40
<b>A. Le PVC" substrat." .....</b>	<b>40</b>
<b>B. La fluorescéine.....</b>	<b>41</b>
- Définition.....	41
- Synthèse chimique. ....	41
- Usage de la fluorescéine. ....	41
- Hydrophilie de la fluorescéine.....	42
II.5.2. Montage expérimentale .....	43
• Matériel utilisé .....	43
• Préparation des matériaux .....	44
• Lecture des résultats .....	50

<b>CHAPITRE III : Résultats et Discussion.....</b>	<b>51</b>
<b>III.1. Résultats .....</b>	<b>52</b>
III.1. 1. Taux d'Humidité .....	52
III .1. 2. Analyse Granulométrique .....	52
III .1. 3. Analyses IR .....	53
III .1. 4. Cinétiques .....	54
<b>a) Cinétiques.....</b>	<b>54</b>
<b>b) Isothermes .....</b>	<b>54</b>
III .1. 5. Analyse Microscopique .....	54
III .1. 6. Analyse Granulométrique .....	55
III.1. 7. Analyse Chromatographique.....	56
III .1. 8. Analyse Cinétiques et isotherme .....	57
<b>A. Cinétiques.....</b>	<b>57</b>
<b>B. Isotherme d'adsorption de la BSA .....</b>	<b>58</b>
<b>III.2. Discussions .....</b>	<b>58</b>
III.2. 1. Granulométrie .....	58
III.2. 2. Taux d'humidité .....	58
III.2. 3. Microscopie optique .....	59
III.2. 4.IR .....	59
III.2. 5. Analyse chromatographique .....	60
III .2. 6. Analyse Cinétiques et isotherme .....	60
<b>1- Cinétiques.....</b>	<b>60</b>
<b>2- Adsorption de l'Albumine .....</b>	<b>61</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALE .....</b>	<b>62</b>

## LISTE DES FIGURES

**Figure I. 1 :** Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

**Figure I.2 :** Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite.

**Figure I.3 :** structure générale d'un réseau de polymère dans un (A) gel physique avec des zones Cristallines ; (B) gel chimique de polymère, avec des liaisons covalentes.

**Figure I.4 :** Schéma d'une réaction de polycondensation.

**Figure I.5 :** Schéma d'une réaction en chaîne. **X** peut être du Chlore.

**Figure I.6 :** Mécanismes de la polymérisation en émulsion.

**Figure I.7 :** Mécanisme de polymérisation du PVC.

**Figure I.8 :** Structure générale d'un polystyrène possédant un groupement latéral biocide

**Figure I.9 :** Schéma d'un polymère imprégné d'agent antibactérien par dépôt.

**Figure I.10 :** Greffage chimique d'un PEI quaternées sur une surface PE

**Figure I.11 :** Schéma d'un polymère fonctionnalisé par un agent antibactérien par fusion.

**Figure II.1 :** Schéma de Séparation par Affinité.

**Figure II.2 :** Appareillage d'ultraviolette visible.

**Figure II.3 :** Appareillage d'infrarouge

**Figure II.4:** Organigramme de la Méthodologie expérimentale.

**Figure II.5:** Synthèse chimique de la fluorescéine à partir de résorcine et d'anhydride phtalique.

**Figure II.6:** Échantillon de fluorescéine en poudre.

**Figure II.7:** image du montage expérimentale utilisé durant cette expérience.

**Figure II.8:** image du montage expérimentale utilisé.

**Figure II.9:** image montrant le processus de récupération du PVC réticulé.

a) filtration du mélange de réaction b) Produit récupéré après filtration et séchage.

**Figure II.10:** image montrant le processus de récupération du **PVC r** fonctionnalisé.

a) filtration du mélange de réaction b) Produit récupéré après filtration.

**Figure II.11:** image montrant le montage utilisé dans le processus de la Réaction de fixation de la Fluorescéine sur du PVC r fonctionnalisée.

**Figure II.12:** image montrant le filtrat de la réaction de fixation de la Fluor ceine sur du PVC fonctionnalisée. Filtration du mélange de réaction b) Produit récupéré après filtration, lavage et séchage.

**Figure II.13 :** pH metre utilisé dans la preparation de solution tampon.

**Figure II.14 :** Montage mis au point pour une chromatographie.

**Figure III.1 :** Spectres d'analyse IR des échantillons.

**Figure III.2 :** Photos des particules des différents composés préparés.

**Figure III.3:** Courbes Cinétique

**Figure III.4:** Courbes Isotherme d'Adsorption de la BSA.

## LISTE DES ABREVIATIONS

**ATG** : l'acide Thioglycolique.

**BSA**= albumine sérum bovin.

**CCM** : chromatographie sur couche mince.

**CPG** : chromatographie en phase gazeuse.

**CVM** : chlorure vinyle monomère.

**DMF** : diméthylformamide .

**DMSO**= diméthyle self oxyde.

**DP** : Degré de polymérisation.

**EDA** : l'animation à l'éthylène-diamine.

**FISH** : l'hybridation *in situ* en fluorescence.

**FTIR** : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**g** : Gramme.

**HPLC** : chromatographie liquide haute performance.

**I.R** : Spectroscopie infrarouge.

**IUPAC** : Le chlorure de vinyle.

**MCV** : Le monomère du chlorure de vinyle.

**MPs** = microparticules.

**PE** : polyéthylène.

**PEG** : Le polyéthylène glycol.

**PEHD** : Le polyéthylène haute densité.

**PMMA**= poly méthacrylate de méthyle.

**PETF** : l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène

**PVAP** : le poly acétate phtalate de vinyle.

**PVC** : Chlorure de polyvinyle.

**PS** : polystyrène .

**S** : Seconde.

**TGA** : l'acide Thioglycolique .

**UV-Vis** : Spectroscopie d'absorption ultra violette-visible.

## INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre de la valorisation de bio polymères et du développement de nouveaux matériaux bioactifs, de nombreuses études ont été menées sur le PVC, un polymère utilisé souvent dans la fabrication de matériaux médicaux. Ce dernier constitue un matériau non toxique et peu coûteux, pouvant être utilisé pour la fabrication de produits alimentaires [1].

Le PVC se représente sous forme de grains micrométriques de poudre blanche. Des techniques telles que l'amylose, l'irradiation, etc. sont souvent utilisées pour synthétiser des particules de PVC modifiées, présentant des propriétés physicochimiques et biologiques différentes de celles du PVC natif, notamment une hydrophilie et une surface de réaction plus élevées. Dans cette étude, l'animation à l'éthylène-diamine EDA a été adoptée pour synthétiser des particules de PVC insolubles en milieux aqueux d'intérêt biologique ou pharmaceutique comportant à leur surface des groupements fonctionnels et fixant un dérivé de la Rhodamine qui est la fluorescéine. Les propriétés des particules ainsi préparées, telles que la teneur en fluorescéine, la forme des particules et la distribution des tailles, ont été analysées par rapport au PVC vierge. Les particules ainsi préparées ont été utilisées pour la formation de substrat, pour la fixation de biomolécules notamment la BSA.

Le PVC possède un atome de chlore labile, offrant ainsi de nombreuses possibilités de réactions de couplage. Les réactions d'oxydation, d'estérification et d'éthérification ont été développées depuis de nombreuses années.

Dans ce travail, la modification chimique consistait à transformer les atomes de chlore mobiles présents à la surface des particules en groupes acides carboxyliques et ensuite en groupes fluorescéine. Pour cette synthèse, l'acide Thio glycolique a été utilisé comme bras espacer. Ainsi, le diméthyle sulfoxyde (DMSO) a réussi à remplacer les solvants toxiques en plus des particules étant complètement insoluble mais gonflent fortement dans le mélange DMSO/eau.

Des travaux pour développer des matériaux synthétiques qui offrent des avantages introuvables dans le matériau vierge.

Dans notre recherche, nous avons étudié la synthèse de particules de PVC modifiées avec de l'acide thioglycolique en utilisant un catalyseur et agent de réticulation l'acide citrique qui est un diacide carboxylique. Sous des conditions acides, ces acides peuvent fournir des catalyseurs extrêmement actifs pour les réactions catalysées par les acides, ainsi que des substrats solides pour divers réactifs organiques.

Les bio polymères sont parmi les matériaux actifs avancés les plus attractifs pour protéger les

surfaces contre les micro-organismes tels que les bactéries, les germes, les champignons et les parasites.

Ces dernières années, la création de matériaux actifs à base de PVC a suscité un grand intérêt, tout comme leur utilisation potentielle dans d'autres domaines. Pour modifier leurs surfaces et lui conférer des propriétés chromatographiques, diverses approches sont proposées. Et décrivent la modification du pour obtenir une activité séparative par des procédés chimiques. Cependant, bien que les matériaux obtenus aient un potentiel, leur utilisation est limitée en raison de leur stabilité dans le temps. Par conséquent, il est essentiel d'améliorer ces propriétés en incorporant certaines molécules bioactives.

Dans notre travail, nous avons proposé une méthode facile et économique pour produire des MPs modifiées avec de la Fluorescéine, un composé ayant des propriétés anti-cancérogènes efficaces dans le traitement de divers troubles humains tels que le cancer.

Des particules de PVC ont été pourvues d'un bras espacer (ramification) représenté dans une molécule d'acide Thio glycolique utilisant la fonction thiol --**SH** comme site de fixation par réaction de substitution du chlore alors que sa fonction acide carboxylique --**COOH** reste libre. Dans cette étude, les microparticules synthétisées par estérification avec de l'acide Thio glycolique 'ATG' ont été examinées pour leur activité à l'aide des essais d'adsorption : isothermes et cinétique.

Ainsi ce mémoire est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux études bibliographiques sur les polymères et notamment le PVC et ses modifications chimiques, ainsi que sur l'Albumine.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la Fluorescéine et de son activité catalytique dans les réactions chimiques.

Le troisième chapitre aborde les principes fondamentaux des phénomènes de surface et d'adsorption, afin de présenter les utilisations potentielles de PVC chimiquement modifié.

Dans le quatrième chapitre, nous discutons des procédures et des approches expérimentales utilisées tout au long de ce travail [2].

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.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale présentant le bilan de tout ce travail. Et interprétations découlant des résultats de ce travail.

# **Chapitre I :**

**Les Polymères dans les Surfaces**

**Bioactives**

## I. LES POLYMERES

### I. 1. Historique des polymères

Le terme polymère est utilisé pour la première fois en 1832 par Jöns Jacob Berzelius. En 1835, le français Henri Victor Regnault prépare du chlorure de vinyle à partir du chlore et d'éthylène. Il observe que ce produit en ampoule scellée, se transforme progressivement en une poudre blanche, non cristalline, qu'il n'identifie pas encore comme étant du PVC.

En 1863, un imprimeur américain John Wesley Hyatt et son frère, sont attirés par un concours doté de 10 000 dollars dont le but est de trouver une substance pour remplacer l'ivoire dans la fabrication des boules de billard. Après plusieurs années de tâtonnement, les frères Hyatt inventent le celluloïd en 1870, matière plastique issue d'un mélange à chaud de nitrocellulose et de camphre, plastifiant de la nitrocellulose. En 1897, apparaît la corne artificielle ou galalithe, un mélange caséine - formol.

Le premier polymère entièrement synthétisé date de 1907 ; il est réalisé par **Hendricks Baekeland**. Cette résine urée-formol est baptisée bakélite. Elle bouleverse alors l'environnement domestique puisqu'on la rencontre dans la poignée de fer à repasser, les coques de téléphone. Puis apparaissent successivement en 1928, le plexiglas ou PMMA, une idée de l'allemand Otto **Röhner**, en 1931 le PVC et le polystyrène (PS), en 1935 le polyéthylène (PE) et en 1937 le nylon.

Il faut attendre la fin de la seconde guerre mondiale pour que l'essor des matériaux polymères devienne considérable grâce aux travaux **d'Hermann Staudinger**, le père de la chimie des macromolécules, de **Carothers**, puis de **Ziegler et Natta**.

Vers le milieu des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages alimentaires. C'est également à cette époque que la pétrochimie prend la relève de la carbochimie dans la production des polymères.

En 1977, les professeurs **Mac Diarmid, Heeger** et **Shirakawa** découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du poly acétylène moyennant l'introduction contrôlée de groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, ce qui fait passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [3]. Aujourd'hui les matériaux polymères se trouvent dans tous les domaines, où ils se substituent aux matériaux usuels des céramistes et des métallurgistes.

## **I. 2. Définition des polymères :**

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, formé par la répétition d'un très grand nombre de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liés entre eux par des liaisons primaires le plus souvent covalentes [4].

### **I.2.1. Classification des polymères**

**I. 2. 2. Selon leur origine :** on peut les classer en trois catégories.

- **Polymères naturels :**

Constituent les macromolécules qu'on trouve à l'état naturel ; du règne végétal ou animal, leur importance est considérable.

A ne pas confondre avec les polymères bio sources qui sont sans doute dérivés de ressources naturelles et renouvelables, mais traités artificiellement (ce sont donc des dérivés de polymères naturels). On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la plus grande famille de polymères naturels est celle des polysaccharides (cellulose, amidon), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel...etc.

Ils se retrouvent aussi dans les résines végétales (colophane, gomme arabique, myrrhe, sandaraque...), les résines animales (colle d'os, colle nerveuse, peau de lapin, poisson...) et dans certains composés « aromatiques » (lignine, liège, tanins...) [5].

- **Polymères artificiels :**

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours revêtu une certaine importance économique. Dans le même esprit, l'ébonite c'est un caoutchouc fortement réticulé par le soufre [6].

- **Polymères synthétiques :**

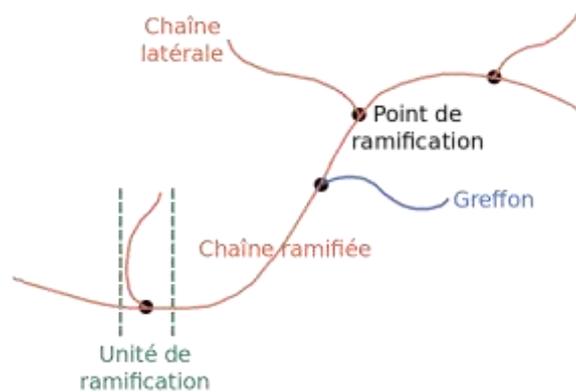
Entièrement né du génie de l'homme, se produisent par polymérisation de molécules de monomères synthétisés au laboratoire. La plus grande partie de la production de polymères est distribuée parmi seulement quelques polymères dont le polychlorure de vinyle (PVC, 20 % environ).

### I. 2. 3. Selon leur structure (dimensionnalité) :

Dans ce cas les polymères peuvent également être classés en trois catégories [7] :

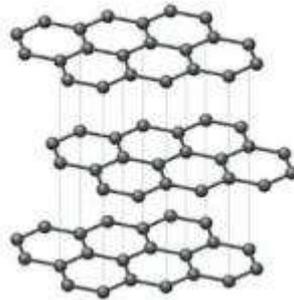
- **Les polymères linéaires** (ou monodimensionnels) :

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un grand nombre d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles représentant chacun une unité monomère (figure I.1)



**Figure I.1 :** Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [7].

- **Les polymères bidimensionnels** : dont certains sont produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des recherches de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure I.2).

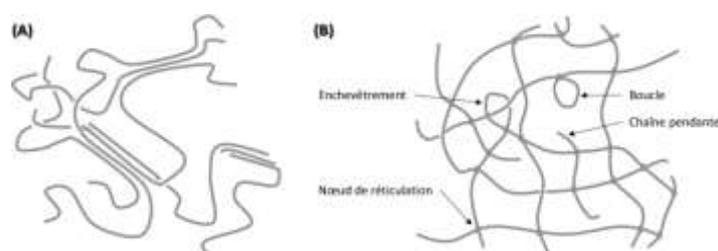


**Figure I.2 :** Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite [5].

- **Les polymères tridimensionnels** : qui résulte de la polymérisation de monomères

Dont la fonctionnalité moyenne est supérieure à deux ou encore issues de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur (la figure I.3).



**Figure I.3** : structure générale d'un réseau de polymère dans un (A) gel physique avec des zones Cristallines ; (B) gel chimique de polymère, avec des liaisons covalentes.

### I. 3. Les Réactions de Polymérisation :

La synthèse des polymères, ou polymérisation, peut mettre en jeu des réactions différentes : polymérisation en chaîne ou polymérisation par étapes et se faire dans des conditions différentes. Selon le milieu de réaction, on distingue la polymérisation en masse, en solution ou en milieu dispersé.

Le processus ou réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire beaucoup plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) [7].

La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30 on parle alors de polymère [7].

### **I. 3. 1. Polycondensation (ou polymérisation par étapes) :**

La polycondensation est une réaction simple de la chimie entre molécules de base portant des groupements fonctionnels différents. Cette réaction mène à la création de macromolécules nommés polycondensats [8]. Les réactions de condensation font en général intervenir des réactifs monofonctionnels.

En réaction de polycondensation, la structure moléculaire se fait au départ de monomères bi-ou plurifonctionnels. La chaîne se forme par l'intermédiaire de réactions de condensation entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation. Les réactions de polycondensation se schématisent selon le mécanisme illustré par (la figure. I.4) [9].

**Il existe deux types de polymérisation par étapes :**

**La polymérisation de type :**



La polymérisation de type :



**Figure I.4:** Schéma d'une réaction de polycondensation [9].

Chaque groupement réactionnel de fin de chaîne conserve sa réactivité et l'édification des Molécules de polycondensat se poursuit durant toute la durée de la réaction.

### **I. 3. 2. La polymérisation en chaîne :** [10].

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée de petites molécules. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (PETF) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne.

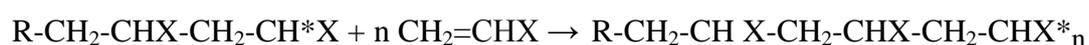
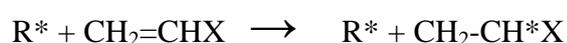
La polymérisation en chaîne comprend les étapes suivantes :

- a. Etape d'amorçage :** la formation des centres actifs à partir du monomère,
- b. Etape de propagation :** croissance des chaînes de polymère par additions successives,
- c. Etape de terminaison :** destruction de la macro radicale comportant le centre actif et interruption de la Croissance des chaînes.

La polymérisation en chaîne peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active (amorceur) ou la polymérisation par transfert de groupe.

### **I. 3. 3. Polymérisation radicalaire**

La littérature est particulièrement abondante sur la polymérisation radicalaire. 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). Ces centres actifs additionnent, en un laps de temps très court (généralement inférieur à la seconde), un grand nombre de monomères (10<sup>3</sup> à 10<sup>5</sup> molécules par seconde). La figure I-5 montre un schéma explicatif d'une réaction en chaîne [9].



**Figure I. 5 :** Schéma d'une réaction en chaîne.  
X peut être du Chlore [7].

En polycondensation, au contraire, tous les groupes fonctionnels restent actifs et la croissance d'une macromolécule s'étend sur toute la durée de la réaction (plusieurs heures) même pour des molécules de petites tailles (~200 à 300 unités structurales par molécule) [9].

### **I. 3. 4. La polymérisation ionique :**

Dans ce type de réaction, le centre actif est constitué par un ion. On distingue cependant, la Polymérisation anionique et la polymérisation cationique.

#### **a. La polymérisation anionique**

Une polymérisation par voie anionique [11] permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par

**1-** une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes.

2- la croissance simultanée de toutes les chaînes (amorçage très rapide par rapport à la propagation) ; la réaction s'arrêtant quand tous les monomères sont consommés.

3- la suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les polymérisations radicalaires. [12].

### **b. La 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 [13]. Les amorceurs utilisés peuvent être des acides protiques, des acides de Lewis et de leurs sels. Les centres actifs sont des électrophiles et sont choisis selon la nature chimique du monomère.

## **I. 4. Les Procédés de polymérisation**

### **I. 4. 1. La polymérisation en suspension :**

Le chlorure de vinyle est polarisé dans de grands réacteurs discontinus à grande échelle (autoclaves), en présence d'eau et des initiateurs qui sont solubles dans le monomère et colloïde protecteur pour stabiliser la suspension. Les gouttelettes de monomères peuvent s'agglomérer au cours de cette polymérisation. La réaction peut être, chimiquement, arrêtée lorsque le taux de conversion souhaité est atteint par ajout d'un composé phénolique particulier. Les gouttelettes en suspension de monomère liquide sont progressivement converties en PVC solide. Le chlorure de vinyle qui n'a pas été transformé est récupéré et réutilisé, après séchage et tamisage. Le PVC est stocké et emballé sous forme de poudre blanche inerte [14].

### **I. 4. 2. La polymérisation en solution :**

La polymérisation en solution n'est utilisée que dans le cas où le polymère est facilement extrait de sa solution (par exemple, le polyéthylène haute densité [PEHD], soluble dans le cyclohexane seulement à chaud), ou si on n'a pas à effectuer la séparation (cas des peintures).

[14].



#### **I. 4. 4. La polymérisation en masse :**

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en absence totale d'eau et d'agent dispersant. La réaction s'effectue en deux étapes [14]:

- La polymérisation : une agitation vigoureuse est nécessaire pour obtenir la distribution de la taille de la particule souhaitée, le monomère et l'initiateur de polymérisation sont appliqués et produisent une conversion d'environ 10% au moment où les particules formées sont dispersées dans la masse du monomère.
- Dans la deuxième étape (polymérisation), ce matériau est agité lentement et le monomère additionnel et l'initiateur sont ajoutés. La polymérisation se poursuit à une conversion d'environ 20% au cours de laquelle la totalité du monomère liquide est absorbée dans la structure poreuse des grains ne laissant que la poudre sèche.
- La polymérisation continue à 70% - 90% de conversion et le monomère n'ayant pas réagi est récupéré et tamisé.

#### **I. 5. Le Polychlorure de vinyle « PVC » :**

##### **I. 5. 1. Historique :**

Le PVC est l'un des matériaux synthétiques les plus anciens. Sa découverte remonte au 19<sup>e</sup> siècle, lorsque le PVC a été accidentellement découvert à deux reprises, par le physicien français *H. REGNAULT* et l'allemand *E. BAUMANN*.

Dans les deux cas, le gaz de chlorure de vinyle nouvellement découvert a été laissé exposé à la lumière du soleil, produisant un solide blanc. Cependant, le matériau était difficile à travailler et son utilisation n'est venue que dans les années 1920.

Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, la société américaine GOODRICH INDUSTRIEL a développé une alternative artificielle au caoutchouc naturel de plus en plus coûteux. Les expériences ont produit du chlorure de polyvinyle, mais la stagnation des années 1920 a menacé d'abandonner le développement du matériau, cependant, Simon il a été envisagé l'idée du PVC comme revêtement imperméable des tissus, et les ventes ont commencé rapidement à mesure que la gamme de produits se développait rapidement.

Les produits en PVC deviennent rapidement incontournables pour l'industrie, en raison de sa résistance aux produits chimiques, à la corrosion et à la lumière [15].

Le polyvinyle a été fabriqué pour la première fois à partir de la fondation d'Eugen Baumann en 1872. Le chlorure de polyvinyle chloré n'a été breveté qu'en 1913, lorsque l'allemand Friedrich

CLATT a inventé une nouvelle méthode de polymérisation du chlorure à l'aide de la lumière du soleil.

Des usines de fabrication de PVC ont commencé à voir le jour dans les années 1930 pour répondre à la demande de ce matériau polyvalent. Une décennie seulement après sa conception, le PVC - communément appelé vinyle - était recherché pour une variété d'applications industrielles, notamment les joints et les tubes. Rejoignant les industries à travers le pays au cours des années 1940, les fabricants de PVC/vinyle ont tourné leur attention vers l'aide à l'effort de guerre. Le fil recouvert de vinyle a été largement utilisé sur les navires militaires américains, remplaçant le fil isolé en caoutchouc.

Les fabricants de vinyle tournaient à plein régime à la fin de la Seconde Guerre mondiale et ils ont rapidement trouvé de nouveaux marchés pour le plastique durable. Après la guerre, la nouveauté de la polyvalence et de la résistance aux flammes du vinyle s'est répandue, menant à des dizaines d'utilisations commerciales. Cinq entreprises fabriquaient du PVC au milieu du siècle et les utilisations innovantes du vinyle se sont poursuivies dans les années 1950 et 1960. Le latex à base de vinyle a été utilisé dans les chaussures, les revêtements en tissu et les structures gonflables, et les méthodes ont été améliorées pour améliorer la durabilité du vinyle, ouvrant la porte à des applications dans le secteur de la construction. Les produits en vinyle sont rapidement devenus un incontournable de l'industrie de la construction.

La résistance du plastique à la corrosion, à la lumière et aux produits chimiques le rend idéal pour beaucoup d'applications. Le faible coût, la polyvalence et les performances du vinyle en font le matériau de choix pour des dizaines d'industries telles que la santé, l'aviation, les télécommunications, l'automobile, le textile et la construction. Aussi rigide que des tubes ou aussi souple qu'un film plastique, le vinyle est un matériau pionnier du 21<sup>e</sup> siècle [16].

### **I. 5. 2. Définition :**

Le PVC est le deuxième polymère le plus largement utilisé au monde. Il fait partie d'une famille de polymères thermoplastiques (qui sont des polymères faciles à obtenir et à utiliser). Ils sont obtenus par polymérisation radicalaire en bloc ou en suspension de chlorure de vinyle [17].

Le chlorure de vinyle également connu sous le nom de chlorométhane dans la nomenclature IUPAC est un important composé chimique industriel principalement utilisé pour produire son polymère le polychlorure de vinyle (PVC). A température ambiante il se présente sous la forme d'un gaz toxique incolore à l'odeur douceâtre [18].

### I. 5. 3. PROPRIETES DU PVC :

- **Propriétés physiques :**

Le monomère du chlorure de vinyle MCV est un gaz qui se liquéfie à pression normale et à température de  $-12^{\circ}\text{C}$  par ouverture de la double liaison du MCV comme suite  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , à une masse molaire  $62,5\text{g/mol}$ . Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans de nombreux solvants organiques notamment l'éthanol, les Hydrocarbures et les solvants chlorés.

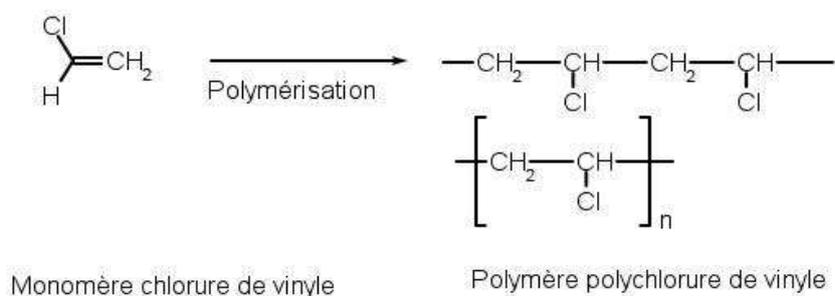
- **Propriétés chimiques :**

Le CVM polymérise facilement sous l'action du rayon solaire, de la chaleur ou un contact de divers catalyseurs avec un risque d'incendie ou d'explosion.

- **Polymérisation du chlorure de vinyle :**

Le mécanisme de polymérisation conduit à une courbe de répartition des masses moléculaires Gaussienne asymétrique [19]. En pratique, les polymères du PVC sont toujours Atactiques et leur cristallinité est fonction de l'importance de la phase isotactique (de l'ordre de 5 à 10% en masse).

Le mécanisme du transfert de chaîne sur monomère du chlorure de vinyle est décrit à la figure suivante (Figure I.7)



**Figure I.7 :** Mécanisme de polymérisation du PVC

Le monomère employé lors de la réaction de polymérisation est le chlorure de vinyle, gaz incolore, liquide à  $-14^{\circ}\text{C}$  sous 4 bars.

La polymérisation la plus utilisée aujourd'hui est la **polymérisation en suspension** (80%). Le VCM est dispersé en fines gouttelettes dans l'eau puis la réaction est activée par des amorceurs solubles dans le monomère (peroxydes de di acétyle, peroxydicarbonates, peroxyesters d'alkyle).

Le PVC est séparé du milieu par centrifugation et décantation puis séché.

La morphologie des particules finales peut être contrôlée (porosité, densité et taille (100-180  $\mu\text{m}$ )) [19]. Il est alors possible définir la valeur de K-wert du PVC dont le calcul inclut, notamment, le nombre d'amorceurs utilisés et la température de la réaction. Plus cette valeur est élevée, plus la masse molaire en poids moyenne est importante.

La polymérisation en émulsion est également utilisée. Ce procédé est réalisé dans un réacteur (autoclave) lorsque le monomère est polymérisé en milieu aqueux c.à.d. en présence d'eau, d'un amorceur soluble dans l'eau (persulfate, peroxyde d'hydrogène, etc.) et un émulsifiant (agents tensio-actifs anioniques). Le monomère est alors maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Des fines particules de 0,1- 3,0  $\mu\text{m}$  de diamètre se forment puis s'agglomèrent au séchage (particules de 1 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre). Après broyage, leur taille est comprise entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  de diamètre [19].

A la fin de l'étape de polymérisation, l'autoclave contient une dispersion stable de particules fines de PVC dans l'eau. A partir de cette émulsion laiteuse, le PVC est séparé de l'eau par évaporation dans un équipement de séchage par pulvérisation. Un procédé de broyage suit pour modifier la taille de l'agrégat avant leur classification finale (entre 10 à 100) [20] .

Enfin, la polymérisation en masse (8% des cas) requiert le mélange du monomère et de l'initiateur fraîchement préparé, puis une fraction des produits est introduite dans un réacteur afin de « l'ensemencer » pendant qu'on effectue une agitation mécanique énergique. Cette méthode permet d'éviter l'utilisation d'eau et de dispersants – la difficulté étant, par contre, d'évacuer la chaleur de la réaction. Le PVC ainsi obtenu se présente sous forme de grains de diamètre compris entre 130 à 160  $\mu\text{m}$ .

## **I. 6. Modification des Polymères**

- **La modification chimique des polymères :**

La modification chimique des polymères consiste en une modification de la nature des groupements réactifs portés par une chaîne polymère. La modification peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les instaurations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

- **Buts des modifications :**

Les principaux buts des modifications chimiques des polymères sont :

- créer des polymères avec des propriétés spécifiques.
- fabriquer des polymères dont les monomères n'existent pas ou sont peu stables.

- **Exemples de modification :**

Les modifications chimiques des polymères peuvent avoir lieu en utilisant ou pas des réactifs de post-modification. Ces réactifs peuvent être :

- **de petites molécules** : des monomères par exemple.
- **des oligomères ou des polymères** : des pré-polymères par exemple.

Les polymères modifiés peuvent être naturels ou synthétiques.

- **Sans réactif de post-modification :**

La modification chimique des polymères peut avoir lieu grâce à une augmentation de la température ou à la présence d'un catalyseur.

### **I. 6.1 Modification des polymères synthétiques :**

La modification chimique du poly acétate de vinyle peut donner :

- l'alcool polyvinylique : le poly acétate de vinyle est partiellement ou totalement hydrolysé pour donner l'alcool polyvinylique.
- le poly acétate phtalate de vinyle (PVAP) : le poly acétate de vinyle est partiellement hydrolysé Puis estérifié avec l'acide phtalique [21].
- Cyclisation du poly acrylonitrile.
- Cyclisation des poly acadiennes ayant des diènes conjugués [21].
- Réactifs de post-modification mono fonctionnelle

Le polymère formé ne change pas d'architecture.

## **I. 6.2 Modification des polymères naturels :**

### **a. Modification de la cellulose :**

- Estérfication : esters de cellulose
- Ethérfication : éthers de cellulose

### **b. Modification de l'amidon : amidons modifiés.**

- Estérfication : phosphates, acétates et adipates d'amidon.
- Ethérfication : amidon hydroxy pro plique, hydroxy éthylique [22].

### **c. Désacétylation de la chitine :**

- chitosane.

## **I. 6.3 Modification chimique du PVC :**

Il existe de nombreuses façons de modifier et de variétés des polymères et leur rappeler la modification de PVC. Quand on parle des applications impliquant le contact direct avec le corps humain (organes, le plasma sanguin, etc.), des restrictions supplémentaires doivent être considéré et de la compatibilité biologique est encore plus difficile à atteindre.

La compatibilité biologique se réfère à l'augmentation de la tolérance de l'organisme vers la surface polymère et, simultanément, à la suite de la répulsion même surface vers les dépôts microbiens ou cellule vivante.

L'amélioration substantielle de la compatibilité interracial entre PVC et milieu liquide peut être réalisée par différents traitements de surface, simultanément avec une forte réduction de la réaction négative induite par le contact des liquides biologiques actifs avec des additifs de formulation de PVC.

La modification de surface de polymères a trouvé une application récente dans le domaine d'obtenir certains agents de contraste avec la haute performance dans la technique de l'échographie.

Des membranes avec surface attachée lipides films sont utilisés en biophysique ou fabrication de biocapteurs. Films biologiques actifs sont obtenus par liaison chimique de films de Langmuir-Blodgett, obtenu à partir de polymères amphiphiles, sur la surface de membranes polymères synthétiques [23].

## I. 6.4 Application des Polymères Modifiés :

- **En Médecine :**

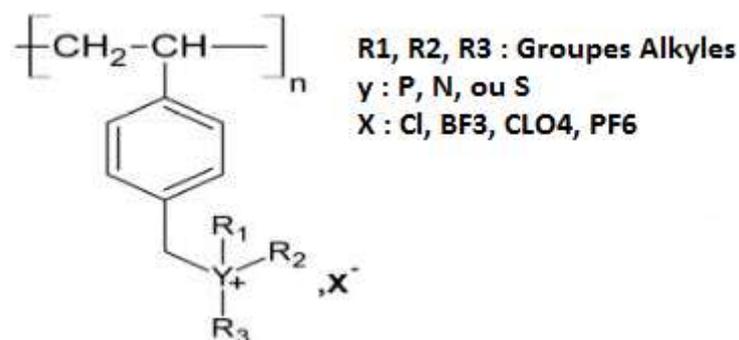
Les produits biomédicaux à base de polymères fibreux sont omniprésents comme moyen de guérison des maladies ainsi que comme moyen de prévention [24], et les polymères sont largement utilisés en médecine et en biotechnologie, ainsi que dans l'industrie alimentaire et la cosmétologie. Ces applications comprennent les instruments chirurgicaux, les implants et les matériaux de support (organes artificiels, prothèses et sutures), les systèmes d'administration de médicaments avec différentes voies d'administration et conceptions, les supports d'enzymes et de cellules immobilisées, les biocapteurs, les bio adhésifs, les dispositifs ophtalmiques et les applications de matériel orthopédique [25], ainsi que les applications dentaires (obturations après extraction dentaire) et l'ingénierie tissulaire.

- **Les polymères comme antibactériens**

Deux classes de polymères antimicrobiens peuvent être distinguées :

- Polymères biocides (capables de tuer les micro-organismes en solution et sur les surfaces) : Ces polymères ont des groupes biocides tels que le soufre, le phosphore, l'ammonium, le pyridinium quaternaire et les mono sels. Les squelettes les plus couramment utilisés sont ceux à base de polystyrène (Figure I. 8) Les polymères biocides peuvent être choisis en fonction de l'application visée et du type de bactéries à éliminer.

- Polymères aux propriétés anti adhésives (capables de repousser les micro-organismes) : Ces polymères modifient l'état physico-chimique des surfaces pour empêcher l'adhésion bactérienne. Le polyéthylène glycol (PEG) est l'un des polymères les plus couramment utilisés à cette fin et appartient au groupe des polymères à groupes anioniques [26].



**Figure I. 8 :** Structure générale d'un polystyrène Possédant un groupement latéral biocide.

### I. 6.5 Méthodes d'Elaboration des Polymères Antibactériens

Il existe plusieurs façons de protéger les matériaux polymères de la prolifération microbienne et bactérienne [27]. Nous mentionnons les méthodes les plus importantes d'incorporation d'antimicrobiens dans les polymères.

#### a. Méthode par Dépôts

Les molécules antimicrobiennes sont simplement déposées sur les fibres sans aucun liant ajouté. Le polymère est immergé dans une solution aqueuse contenant le principe actif et un tensioactif jouant le rôle d'agent mouillant. Ce procédé simple et efficace a une utilité limitée car les structures ainsi réalisées ne sont pas lavables, ce procédé est donc généralement adapté aux produits à usage unique [28].



Figure I. 9 : Schéma d'un polymère imprégné d'agent antibactérien par dépôt.

#### b. Méthode par Greffage chimique

Cette voie garantira moins de dommages à la résistance des tissus et un niveau élevé de préparation de surface[29]. Le système d'oxydation crée des liaisons covalentes entre les groupements réactifs du polymère et les molécules réactives. Cependant, les modifications chimiques les plus réussies de la cellulose ont été obtenues par greffage chimique ou modification chimique des groupes hydroxyle sur le polymère. De nombreux autres polymères, en particulier les polymères synthétiques, manquent de tels groupes ou sites réactifs sur leurs chaînes polymères, ce qui rend difficile la modification chimique par des agents fonctionnels.

Cette méthode est aussi en expérimentation [30].

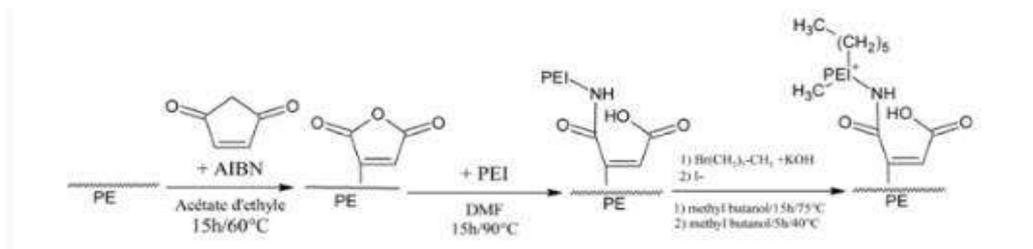
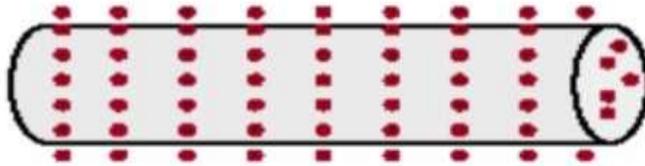


Figure I. 10 : Greffage chimique d'un PEI quaternité sur une surface PE

### c. Méthode par fusion

L'antibactérien est mélangé au polymère fibreux fondu à haute température (240°C). La masse fondue obtenue est filtrée sous pression et filée. Dans ces conditions, l'agent actif étant intimement piégé au sein de la fibre, le polymère peut être lavé un très grand nombre de fois (jusqu'à 100 fois) sans perdre ses propriétés [31].



**Figure I. 11 :** Schéma d'un polymère fonctionnalisé  
Par un agent antibactérien par fusion.

# **Chapitre II :**

## **Albumine**

## II. 1. Intérêt médical et scientifique :

### II. 1. 1. Mécanisme d'action :

L'albumine est la principale protéine de transport dans le sang. Elle transporte des substances de petite taille qui, seules, seraient éliminées par les reins, dont des hormones (en particulier les hormones liposolubles), la bilirubine, le calcium ou encore des acides gras.

L'albumine humaine représente quantitativement plus de la moitié des protéines totales du plasma et environ 10 % de l'activité de synthèse des protéines du foie.

La plus importante des fonctions physiologiques de l'albumine tient à sa contribution à la pression oncotique du sang et à son rôle de transport. L'albumine stabilise le volume du sang circulant et assure un rôle de transporteur d'hormones, d'enzymes, de médicaments et de toxines.

Aux concentrations pondérales et aux activités utilisées pour les examens de diagnostic, les nano colloïdes d'albumine humaine technétiés ( $^{99m}\text{Tc}$ ) et l'albumine humaine marquée à l'iode-125 ne semblent pas avoir d'effets pharmacodynamiques [31].

En association au paclitaxel, l'albumine est connue pour faciliter la transcytose endothéliale de composants plasmatiques et des études *in vitro* ont démontré que sa présence favorise le transport du paclitaxel à travers les cellules endothéliales. On suppose que ce transport transendothélial facilité fait intervenir le récepteur de l'albumine gp60, et qu'il y a accumulation de paclitaxel dans la zone tumorale grâce à l'*Albumin Binding Protein*, SPARC (*Secreted Protein Acidic and Rich in Cysteine*) [32].

### II. 1. 2 Conséquences du manque d'albumine :

- **L'hypo-albuminémie** : peut provoquer un œdème généralisé (gonflement) via une diminution de la pression oncotique et éventuellement une leuconychie. Le taux d'albumine sérique fait partie d'un panel standard de tests hépatiques. Des niveaux inférieurs à 3.5 grammes par décilitre sont généralement considérés comme faibles.

La **diminution du taux d'albumine** s'observe dans les atteintes hépatiques (diminution de la synthèse), les états de dénutrition (apports insuffisants en protéines), dans les situations d'expansion des liquides biologiques (œdèmes, ascite) ainsi qu'au cours de pertes (syndrome néphrotique, brûlures étendues...).

Au cours de la grossesse, le taux d'albumine plasmatique diminue par effet d'hémodilution [33].

- **Intérêt de mesurer l'albumine** : En clinique humaine, on n'observe pas *d'augmentation du taux de l'albumine* si ce n'est, de manière transitoire, dans les états d'hémoconcentration. Le dosage de l'albumine dans le sang aide au diagnostic de différents problèmes de santé au niveau du foie ou des reins par exemple. Il permet d'investiguer les processus inflammatoires chroniques, les infections, le diabète, etc. Cette mesure aide à identifier les cas de malnutrition et de déshydratation [34].

### **II. 1. 3 Synthèse de L'albumine :**

L'Albumine est synthétisée par le foie et représente plus de 50% des protéines totales du plasma. Elle constitue la principale protéine de transport dans le sang (hormones thyroïdiennes, calcium, bilirubine non conjuguée, acides gras, médicaments...) Et contribue de façon majeure au maintien de la pression oncotique du plasma.

Il existe différentes variantes moléculaires de l'albumine. Dans la *bis albuminémie*, on visualise une double bande à l'électrophorèse : il n'y a pas de conséquence clinique. L'*an albuminémie* est une affection héréditaire rare.

La concentration en calcium total est liée au taux d'albumine, son transporteur l'hypo albuminémie entraîne donc une hypocalcémie le Ca total est diminué, le Ca ionisé est inchangé [35].

## **II. 2. LES METHODES PHYSIQUES D'ANALYSES :**

### **II. 2.1. la chromatographie :**

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

Le principe est basé sur les différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile.

Le chromatogramme traduit la variation du soluté dans l'éluant en fonction du temps.

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

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

Abréviations des 3 grandes familles de chromatographie

**CPG** : chromatographie en phase gazeuse

**HPLC** : chromatographie liquide haute performance

**CCM** : chromatographie sur couche mince

Cette méthode d'analyse permet l'identification et le dosage de composés dans un mélange.

Elle 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.

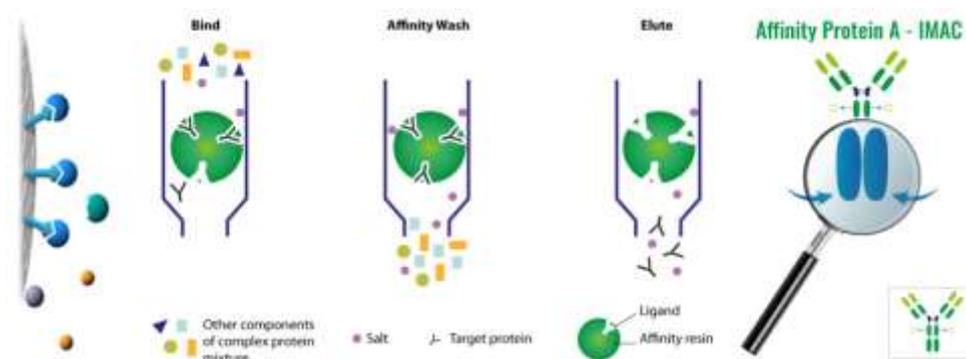
La chromatographie permet également d'effectuer des dosages avec une grande précision.

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 [36].

## **II. 2.2. 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 II. 1** : Schéma de Séparation par Affinité

## **II. 2.3. La spectroscopie :**

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celui-ci peut être défini par : sa longueur d'onde et son nombre d'onde [37]; Les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques ; elles sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV-Visible et infrarouge par espèce atomique et moléculaire[38].

## II. 3. Spectroscopie Ultra violette (UV-visible) :

### A) -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  $I_0$  traverse une matière d'épaisseur  $l$  (solution diluée dont l'épaisseur de la cuve est  $l$ ). Si la matière en question a des propriétés absorbantes, une partie de la lumière incidente  $I_0$  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 [40].

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

Où:

A : Absorbance.

$I_0$  : Intensité du faisceau lumineux incident.

I : Intensité du faisceau lumineux transmis.

$\epsilon$  : 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).

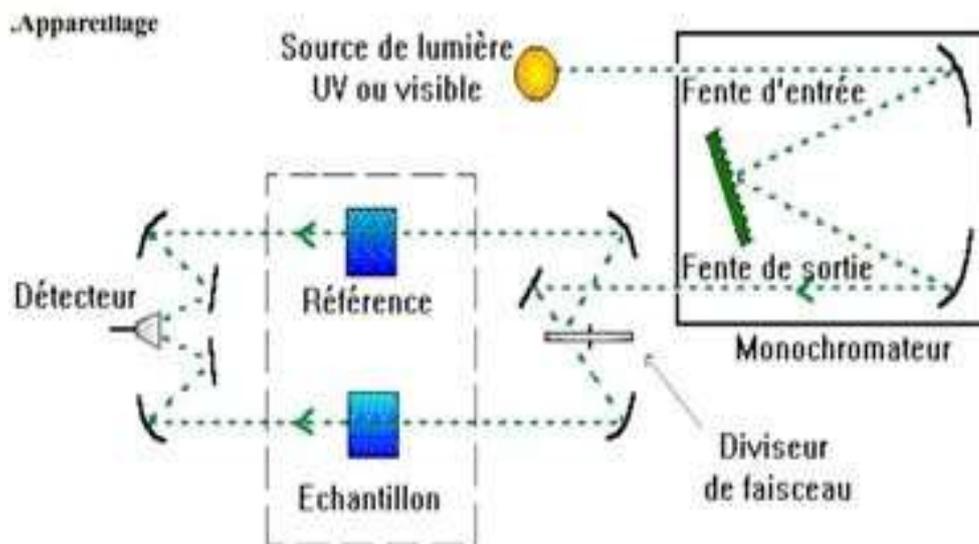


Figure II.2 : Appareillage d'ultraviolette visible [39].

### **B) - 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 [40].

1. Analyse qualitative ou identification de substance.
2. Analyse quantitative.
3. Détermination de constante thermo dynamique (constante de complexation, constante d'ionisation).
4. Colorimétrie. [40].

## **II.4. La spectroscopie infrarouge (I.R) :**

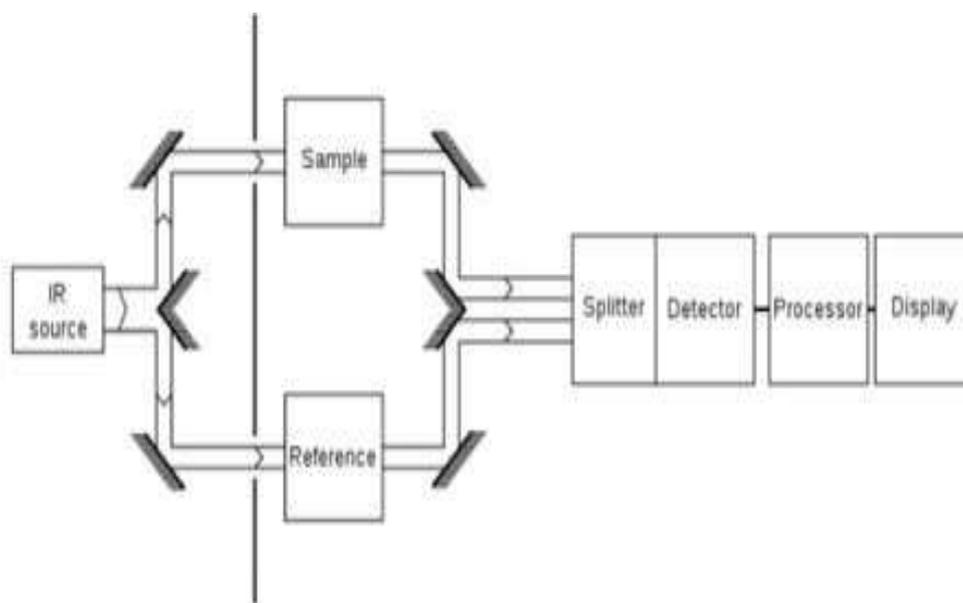
### **A) - Définition**

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 [41].

Dans le domaine de la chimie, la spectroscopie IR permet de détecter 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  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$ . [42].



**Figure II.3 :** Appareillage d'infrarouge[43].

### **B) - 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.

L'analyse qualitative et quantitative des substances chimiques[44].

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 [44].

Un spectre infrarouge se divise approximativement en trois régions :

La région 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  contient les bandes de vibrations de valence correspondant aux principaux groupements : OH, C=O, NH<sub>2</sub>... etc [44].

La région 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$  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.

La région 1000-600  $\text{cm}^{-1}$  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 [44].

## II.5. PARTIE EXPERIMENTALE

### A) - But du traitement chimique des surfaces de PVC :

De manière à pouvoir greffer les groupements actifs porteurs de groupements carboxyliques, Un traitement physicochimique sur les surfaces PVC a été réalisé. La polarisation de la liaison C-Cl du PVC rend ce polymère susceptible de réagir avec des composés nucléophiles notamment les thiols –SH [45].

Une réaction de substitution nucléophile a donc été effectuée de manière à fixer des Groupements carboxyliques en surface par le l'intermédiaire de **thiols –SH de l'acide Thio-glycolique**. L'objectif de cette phase est de créer un bras espaceur actif pour faciliter l'encrage des molécules et ainsi maximiser la densité de Greffage des molécules constituant le site d'adsorption sans pour autant affecter les propriétés de surface des particules PVC. Comme on peut le constater dans Organigramme de la Méthodologie expérimentale explicitant toutes les étapes de synthèse suivies dans la réalisation de ce travail [46].

## II.5.1. Matériel et Méthodes :

### 1)- Méthodologie expérimentale :

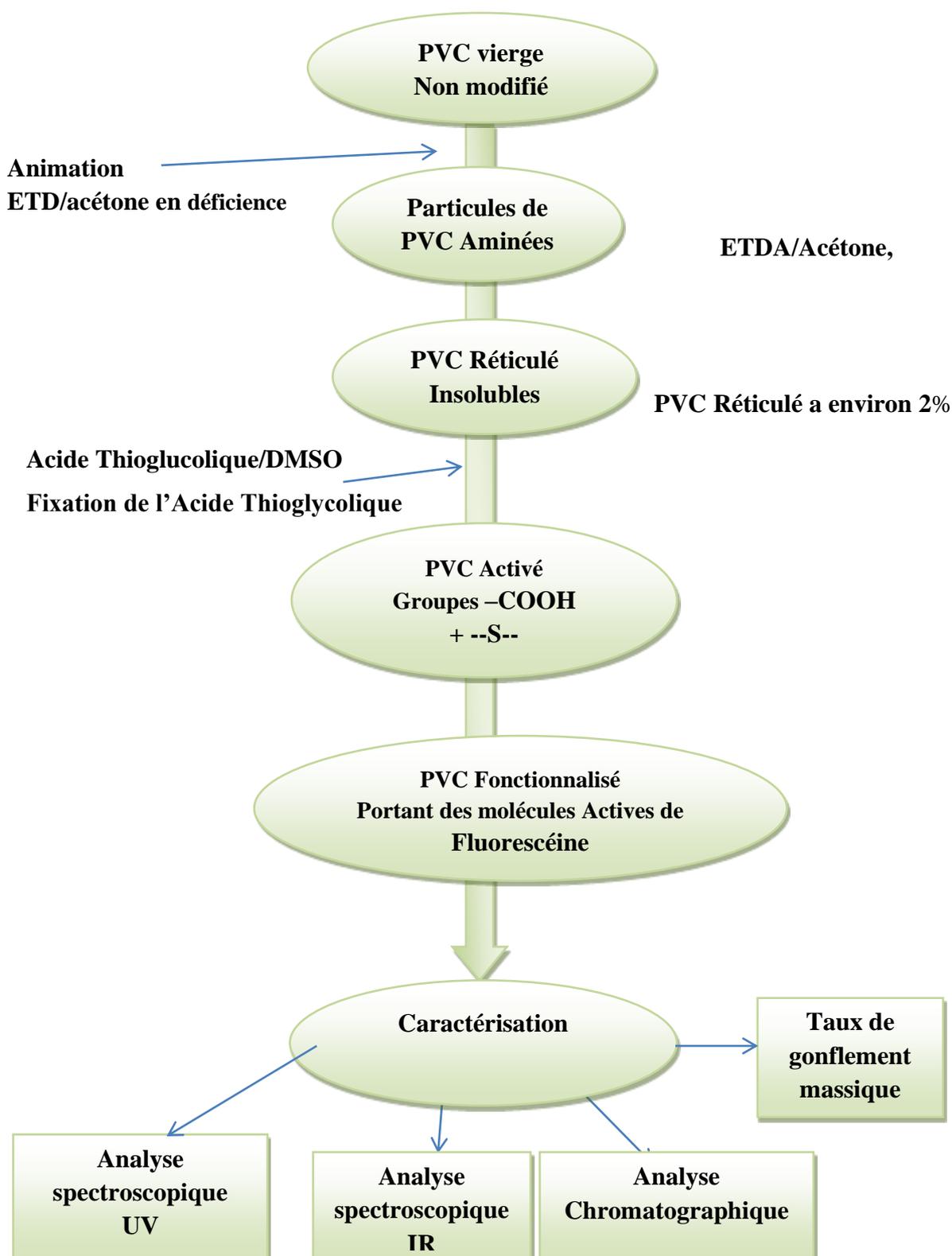
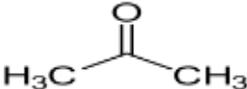
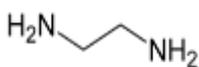
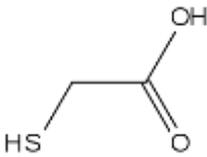


Figure II.4: Organigramme de la Méthodologie expérimentale.

## 2)- Produit et réactifs utilisés :

**Tableau 1 :** récapitulatif des produits chimiques utilisés :

Produit	Structure	Rôle
Acétone		Solvant organique
Ethanol	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	Solvant
Ethylène diamine		Agent de réticulation
<b>L'Acide Thioglycolique</b>		Réactif

### II.5.2. Caractéristiques des Réactifs les plus importants utilisés dans cette synthèse

#### A) - le PVC "Substrat" :

Et dont les différentes propriétés sont énumérées dans le tableau ci-après :

**Tableau 2 :** Caractéristiques du polychlorure de vinyle " Substrat".

Caractéristique	Unité	Valeur	Norme
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 à 67	-
Degré de polymérisation	-	970 à 1070	-
Densité apparente	g/ml	0,50 à 0,54	ASTM D-1895-67
Stabilité à la chaleur	Mn	65	ISO-R-182
Impuretés	Nbre	5	-

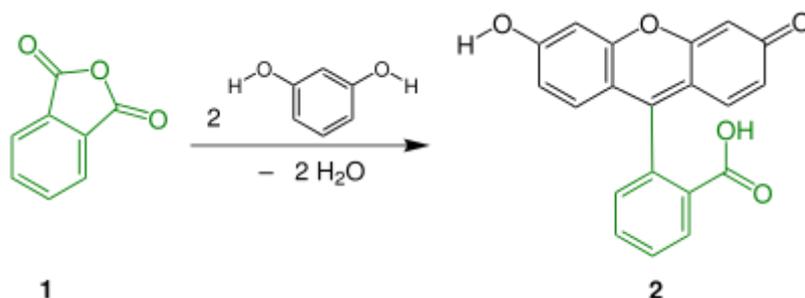
## B) - La Fluorescéine

- **Définition :**

La fluorescéine, est une substance chimique complexe dont le sel de sodium se nomme fluorescéine sodique, est un composé organique acide dérivée du *Xanthène* se caractérise par une fluorescence intense d'où elle tire son nom. Tandis que la fluorescéine solide est une poudre brun rougeâtre, les solutions aqueuses sont rouges lorsqu'elles sont vues par transparence mais réfléchissent la lumière blanche dans une teinte vert « fluo ». Acide, de couleur rougeâtre vue en transparence, est verte-fluo vue par réflexion de la lumière du jour, émet une lumière réfléchie de fluorescence lorsqu'elle est excitée sous les ultraviolets.

- **Synthèse chimique :**

Cette substance a été découverte et synthétisé par Adolf von Baeyer en 1871. Elle était jusque-là produite par des micro-organismes (*Pseudomonas*), et était connue sous le nom de « pyoverdine ». Von Baeyer nommera sa découverte « résorcinephthaléine » puisque synthétisée à partir de résorcine et d'anhydride phtalique. Le nom fluorescéine remonterait lui à 1878.



**Figure II.5:** Synthèse chimique de la fluorescéine à partir  
De résorcine et d'anhydride phtalique.

- **Usages de la fluorescéine :**



**Figure II.6:** Échantillon de fluorescéine en poudre.

- **Hydrophilie de la Fluorescéine :**

Le caractère hydrophile de la fluorescéine est utilisé dans différents domaines pour colorer l'eau.

### **Hydrogéologie**

Elle permet de détecter la présence de fuites sur des circuits hydrauliques (huile et carburant) complexes, notamment sur les engins à transmission hydraulique (vérin, raccord...).

### **Sécurité maritime**

Elle est également utilisée comme moyen de signalisation de secours facilement transportable sur des embarcations de navigation. En cas de nécessité, la tache formée par le produit facilite grandement la détection aérienne, notamment pour des petites embarcations (kayak de mer...).

### **Domaine médical**

Elle est utilisée dans certains médicaments (ex. : éosine). En biologie moléculaire, elle sert à confectionner des sondes pour les hybridations *in situ* en fluorescence (ou FISH), la PCR en temps réel et l'hybridation génomique comparative.

En ophtalmologie, elle a été très utilisée en injection, pour les angiographies du fond de l'œil en fluorescence, avec la fluorescéine à 10 % (qui reste autorisée).

Les effets secondaires bénins observés sont (isolés ou associés). Des effets plus graves peuvent parfois suivre ces symptômes mineurs d'allergie, dans les minutes ou heures suivant l'injection

On l'utilise également lors de l'examen de la cornée pour visualiser les lésions de celle-ci : abrasions ou perforation (positivant le signe de Seidel).

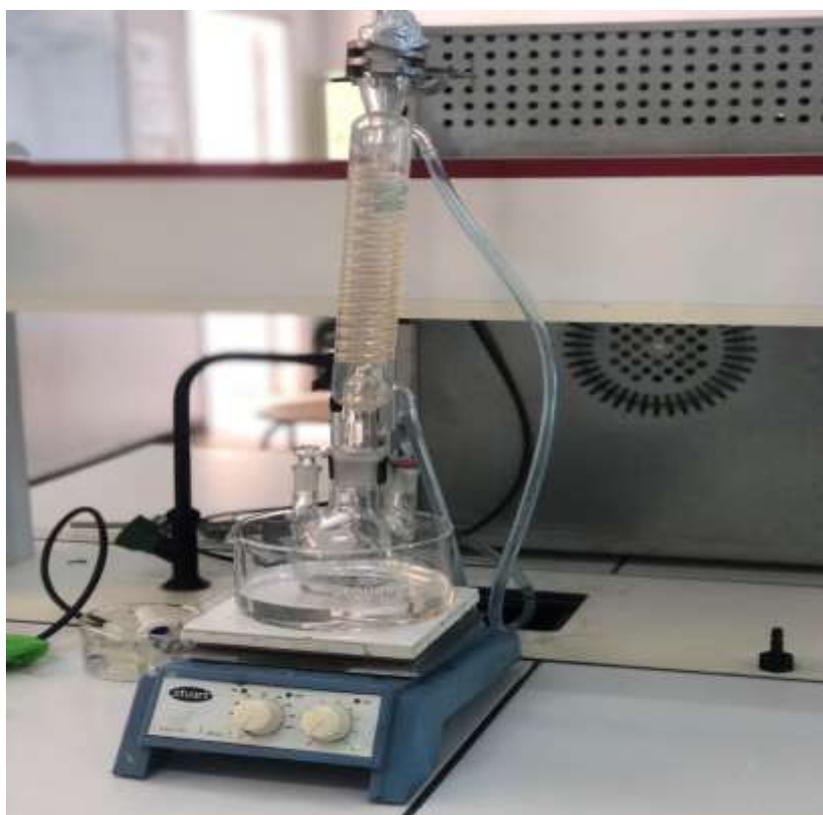
En chirurgie, elle peut aider à planifier (en mode préopératoire) plus efficacement des incisions de tissus mous nécrosés, en mettant en évidence la perfusion tissulaire. Elle peut aussi améliorer la prise en charge postopératoire d'infections nécrosantes. Dans les années 1980, un instrument médical dédié à l'évaluation du flux sanguin cutané en fonction de l'apport cutané de fluorescéine sodique est le « derme fluore mètre numérique ». [47].

### II.5.3. Montage expérimentale :

- **Matériel utilisé** : Voir ci-après les schémas des différents montages illustrant leurs emplois.

- Agitateur
- Chauffe ballon.
- Micro Pipettes.
- Verre de montre.
- Éprouvette.
- Thermomètre.
- Boîte de Pétri.
- Fioles

- Etuve.
- Balance analytique
- Bêchers
- Tubes à essai.
- Entonnoir
- Pipettes graduée.
- Ballon tricols



**Figure II.7:** Image du montage expérimentale utilisé durant cette expérience.

- **Préparation des Matériaux :**

La première étape : réticulation de PVC ; préparation du substrat.



**Figure II.8:** Image du montage expérimentale utilisé.

Dans un ballon tri col On mélange 160 ml de l'eau distillée ( $H_2O$ ) additionner a 40 ml d'acétone ensuite on y rajoute environ 0,3 ml EDA mélangé le tout est bien agiter afin d'homogénéiser la solution pendant quelques minutes.

Après en ajout y 8g les particules de PVC et le mélange est maintenu à une température de  $80^{\circ}C$  La réaction se poursuit pendant 24 heures.

A la fin de l'expérience le surnageant (la solution contenant les résidus de la réaction) est séparé et le produit solide obtenu est récupéré par filtration sur papier filtre et ensuite plusieurs fois le lavé et rincé successivement a l'eau distillée et l'acétone. On constate après séchage a l'étuve a environ  $40^{\circ}C$  l'obtention d'une poudre de couleur orange clair. Il faut cependant noter que ces températures sont soigneusement choisies afin d'éviter la dégradation des composés.

## la filtration



**Figure II.9:** Photo montrant le processus de récupération du PVC réticulé.

- a) filtration du mélange de réaction
- b) Produit récupéré après filtration et séchage.

## La Deuxième étape : Fixation de l'acide Thioglucolique

Les produits utilisés dans cette étape

- Solvant : DMF avec H<sub>2</sub>O
- Une base : carbonate de potassium
- PVC réticulé

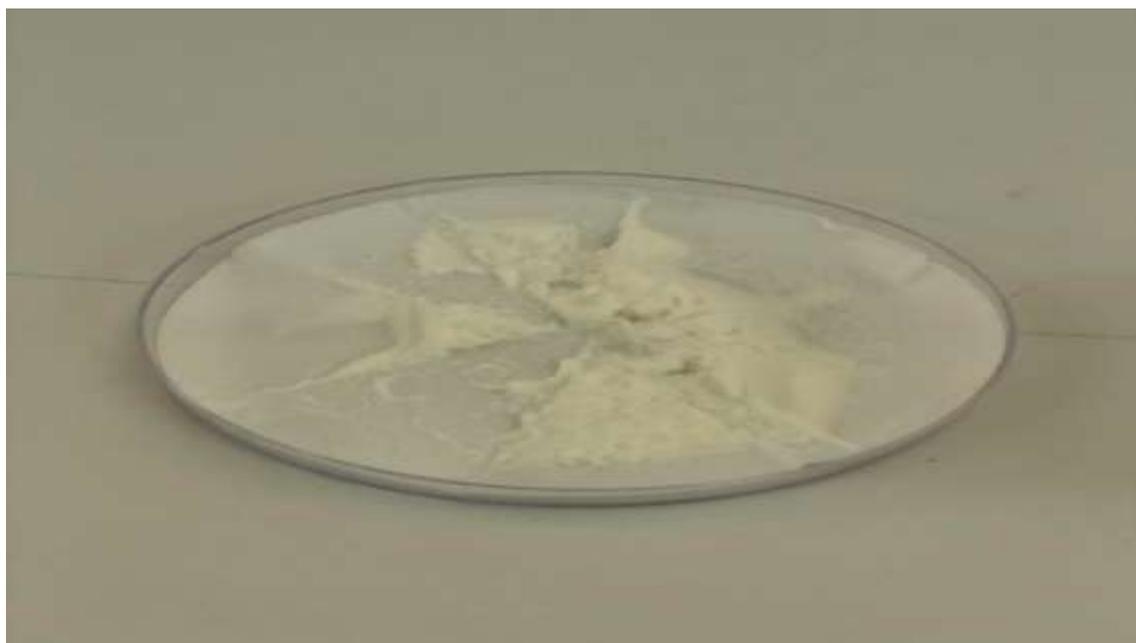
En début on prépare un solvant constitué de 40 ml DMF et de 10 ml H<sub>2</sub>O sont introduit dans un ballon tri col ensuite sont rajouté 5g de PVCR (produit de l'étape précédente) et 700 mg de carbonate de potassium. On agite le mélange produit et on y rajoute goutte à goutte 6 ml de



Thioglucolique acide. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à une température de 70<sup>0</sup> C. La réaction est laissée se poursuivre pendant 24 heures.

A la fin de l'expérience le surnageant est séparé du produit solide filtration sur papier filtre ensuite rincer abondamment à l'eau distillée et l'éthanol ensuite séché à l'étuve pendant la nuit à une température de 40<sup>0</sup> C. Après récupération et le pesage le produit sont stockés dans des boîtes de pétré.





**Figure II.10:** Images montrant le processus de récupération du **PVCr** fonctionnalisé.  
a) filtration du mélange de réaction b) Produit récupéré après filtration.

### **La Troisième étape : fixation du colorant Fluorescéine**

Les produits utilisés dans se étape :

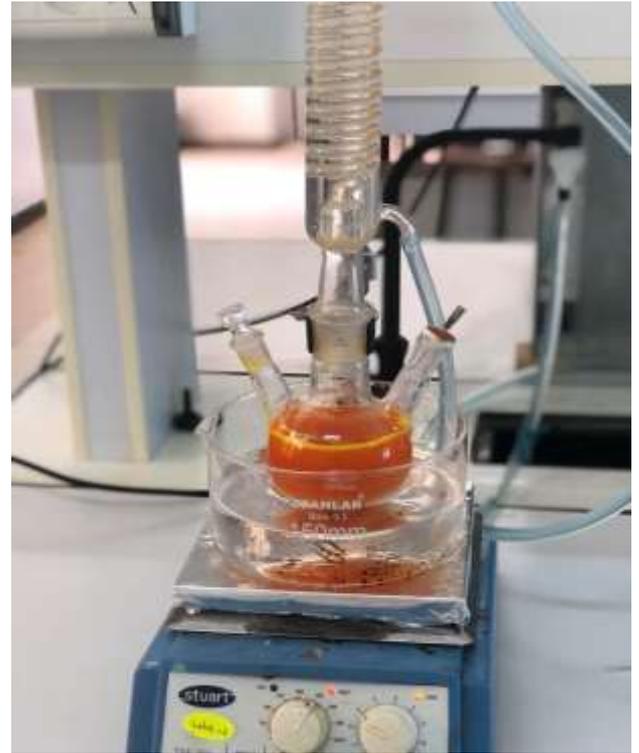
- PVC<sub>rf</sub> : produit de l'étape précédente
- Acide citrique
- Fluorescéine

#### **Prépare dans un bicher :**

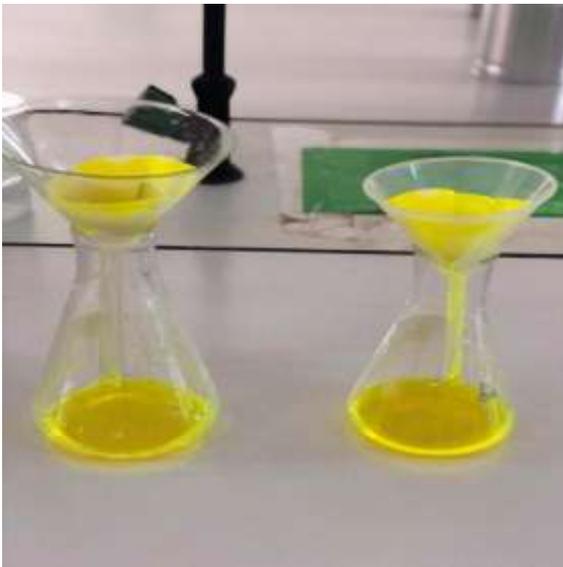
- 1- Solution d'acide citrique 0,4g dans 20ml H<sub>2</sub>O
- 2- Solution de glycérol 1ml dans 100ml H<sub>2</sub>O

200ml H<sub>2</sub>O sont introduits dans un ballon tricol on ajoute ensuite la quantité désirée de Fluorescéine. On mélange jusqu'à obtention d'une solution homogène, ensuite on rajout 1ml de la solution d'acide citrique en veillant à ce que l'ajout soit gout a gout cela prendra plusieurs minutes on ajout enfin 2ml de glycérol et on laisse la réaction se poursuivre pendant 4 heures aune température de 100<sup>0</sup> C.

A la fin de l'expérience notre produit est séparé de la solution surnageant par filtration sur papier filtre. Le produit est rincé abondamment à l'eau distillée et l'éthanol.



**Figure II.11:** Image montrant le montage utilisé dans le processus de la Réaction de fixation de la Fluorescéine sur du PVCr fonctionnalisée.



Après la filtration et le rinçage on monte le produit dans des boîtes-pitre



**Figure II.12:** Image montrant le filtrat récupère de la réaction de fixation de la Fluorescéine sur du PVC fonctionnalisée. a) Filtration du mélange de réaction  
b) Produit récupéré après filtration, lavage et séchage.

- **Matriel utilisé pour maitre au point une Analyse Chromatographique :**



**Figure II.13.** pH metre utilisé dans la preparation de solution tampon

A la fin de cette experience un montage a été concu pour effectuer une analyse chromatogaraohique sue mini colonne afin de tester l'efficacite du support preparer. Ainsi les conditions de l'essai ont été resumées ci-apres.

Préparation de la solution tampon (pH = pI) :

Mettre 100 ml de leau distillée et en ajout 0,2 g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  le dihydrogenophosphate de sodium ou phosphate monosodique ou phosphate de sodium monobasique et mesurer le pH. Le pH est augmenté en ajout quelques gouttes de HCl pour obtenir un pH 4,9.

**Deuxième étape :** méthode chromatographique

Introduire le support (PVCr-Fluore) dans la seringue installée à cet effet, on ajoute ensuite **1ml** de solution d'albumine préalablement préparée et on y ajoute ensuite après décantation 3ml de la solution tampon. On laisse s'écouler doucement et on prélève notre échantillon à analyser par la méthode spectroscopique UV-vis.



**Figure II.14.** Montage mise au point pour une chromatographie

- **Lecture des résultats :**

Lecteur dans la spectroscopie de solution d'albumine (ABS = 3.695)

Lecteur dans la spectroscopie de solution de PVC (ABS = 3.292)

# **Chapitre III :**

## **Résultats et Discussion**

## Chapitre III : Résultats et Discussion

### III.1. Résultats :

#### III.1.1. Taux d'Humidité :

M1 : PVC Car :

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

La masse finale après chauffage 24heure égal 0.08 g

Donc calcule temps Humidité

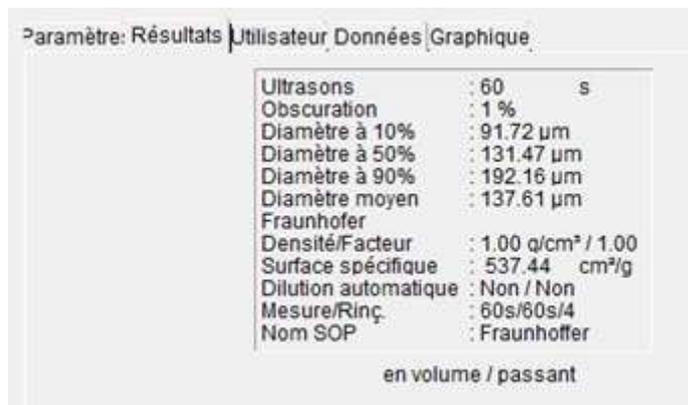
$$\tau_{\text{humidités}} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 = \frac{0.7 - 0.5}{0.7} \times 100 = 0.2857 \quad \tau_{\text{humidités}} = 30 \%$$

Le taux d'humidité connu du PVC est de :

$$\tau_{\text{humidités}} = 0,20 \%$$

#### III.1.2. Analyse Granulométrique :

L'analyse granulométrique d'un matériau sous forme de poudre consiste à déterminer la proportion des diverses classes de grosseur des particules. Cependant il n'existe pas de méthode parfaite pour déterminer la granulométrie ; l'exactitude de la méthode dépend de la nature du matériau et, plus précisément, de la forme géométrique des particules et du pourcentage des matières organiques qu'elles renferment.



Paramètre: Résultats | Utilisateur: Données | Graphique

Ultrasons	: 60	s
Obscuracion	: 1	%
Diamètre à 10%	: 91.72	µm
Diamètre à 50%	: 131.47	µm
Diamètre à 90%	: 192.16	µm
Diamètre moyen	: 137.61	µm
Fraunhofer		
Densité/Facteur	: 1.00	g/cm³ / 1.00
Surface spécifique	: 537.44	cm²/g
Dilution automatique	: Non / Non	
Mesure/Rinç.	: 60s/60s/4	
Nom SOP	: Fraunhofer	

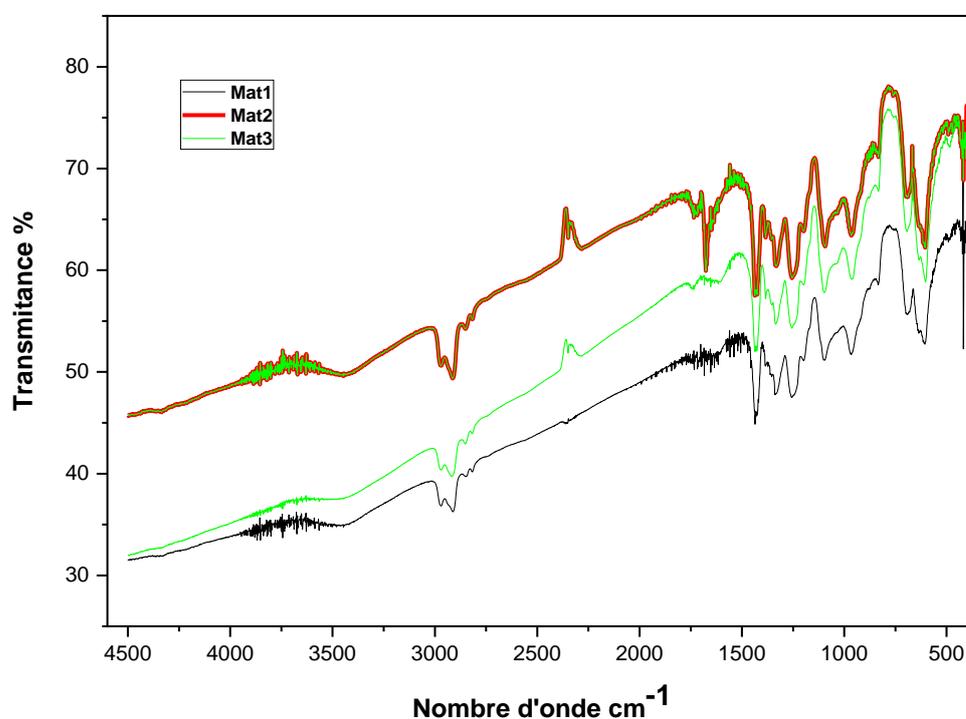
en volume / passant

Paramètre: Résultats   Utilisateur   Données   Graphique		
Ultrasons	: 60	s
Obscuration	: 2 %	
Diamètre à 10%	: 89.90	µm
Diamètre à 50%	: 127.16	µm
Diamètre à 90%	: 188.88	µm
Diamètre moyen	: 133.73	µm
Fraunhofer		
Densité/Facteur	: 1.00 g/cm <sup>3</sup> / 1.00	
Surface spécifique	: 2696.58	cm <sup>2</sup> /g
Dilution automatique	: Non / Non	
Mesure/Ring.	: 60s/60s/4	
Nom SOP	: Fraunhofer	

en volume / passant

### III.1.3. 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. Substrat PVC, PVC réticulé avec EDA (PVCr) et les dérivés PVCr-modifié-ATG et PVCr-modifié-ATG/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 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>. (Paragon 1000, Perkin-Elmer).



**Figure III.1:** Spectres d'analyse IR des échantillons

### III.1.4. Cinétiques :

#### . a. Cinétiques :

##### **Echantillon 2 : solution de colorant.**

t	20	40	70	90	160	200	4H
ABS	1,531	1,793	1,815	1,753	1,838	1,743	1,959

##### **Echantillon 1 : BSA**

t en mn	10	20	30	40	50	60
ABS	2,624	2,740	2,678	2,708	2,708	2,708

#### . b. Isotherme :

##### **Echantillon 3 : BSA (isotherme)**

Ech	1	2	3	4	5	6
DO	2,343	2,537	2,627	2,741	2,627	2,787

### III.1. 5. Analyse Microscopique :

#### **Echantillon 1 : PVC ar**



**Echantillon 2 : PVC<sub>arTh</sub>**



**Echantillon 3 : PVC<sub>arThFluor</sub>**



**Figure III.2:** Photos des particules des différents composés préparés.

**III.1. 6. Analyse Granulométrique :**

<b>Echantillon 1</b>	
Ultrasons	: 60
Obscuration	: 1 %
Diamètre a 10%	:91 ,72
Diamètre a 50%	:131 ,47
Diamètre a 90%	:192,16
<b>Diamètre moyen</b>	<b>: 137,61</b>
<b>Fraunhofer</b>	
Densité /facteur	: 1,00 q/cm <sup>3</sup> /1,00
<b>Surface spécifique</b>	<b>: 537,44 cm<sup>2</sup>/g</b>
Dilution automatique	: non/non
Mesure/rinç	: 60s/60s/4
Nom SOP	: Fraunhofer

En volume / passant

<b>Echantillon 2</b>	
<b>Ultrasons</b>	<b>: 60</b>
<b>Obscuration</b>	<b>: 2 %</b>
<b>Diamètre a 10%</b>	<b>: 89 ,90</b>
<b>Diamètre a 50%</b>	<b>: 127,16μ</b>
<b>Diamètre a 90%</b>	<b>: 188,88 μ</b>
<b>Diamètre moyen</b>	<b>: 133,73 μ</b>
<b>Fraunhofer</b>	
<b>Densité /facteur</b>	<b>: 1,00 q/cm3 /1,00</b>
<b>Surface spécifique</b>	<b>: 2696 ,58 cm2/g</b>
<b>Dilution automatique</b>	<b>: non/non</b>
<b>Mesure/rinç</b>	<b>: 60s/60s/4</b>
<b>Nom SOP</b>	<b>: Fraunhofer</b>

### III.1. 7. Analyse Chromatographique :

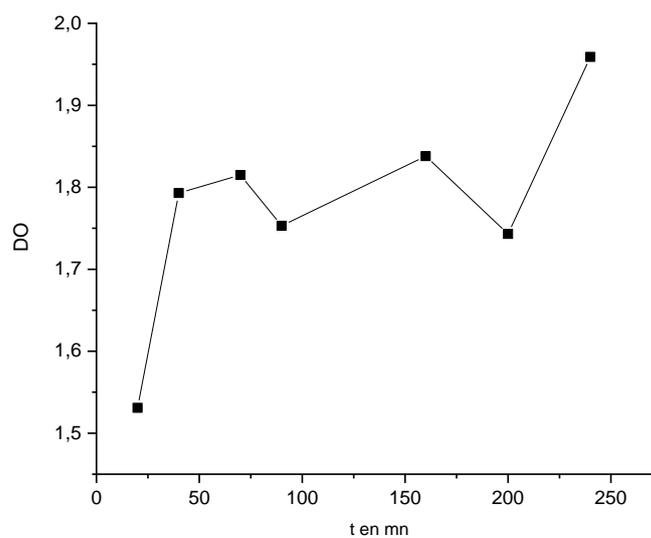
Les analyses spectroscopique UV-vis des solutions d'Albumine avant (solution initiale) et après passage sur colonne chromatographique (solution finale c.-à-d. le résidu de la colonne) ressort les résultats suivants :

**Solution initiale : DO = 3,7**

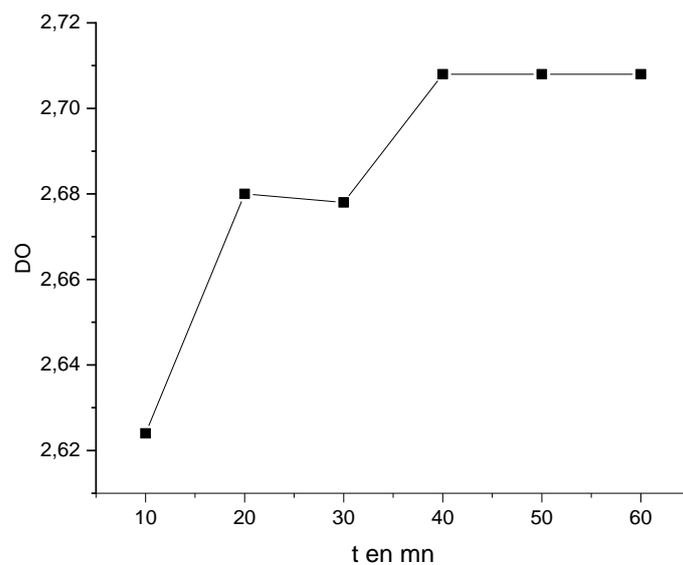
**Solution finale : DO = 3,2**

### III.1. 8. Analyse Cinétiques et isotherme :

**A) - Cinétiques :**



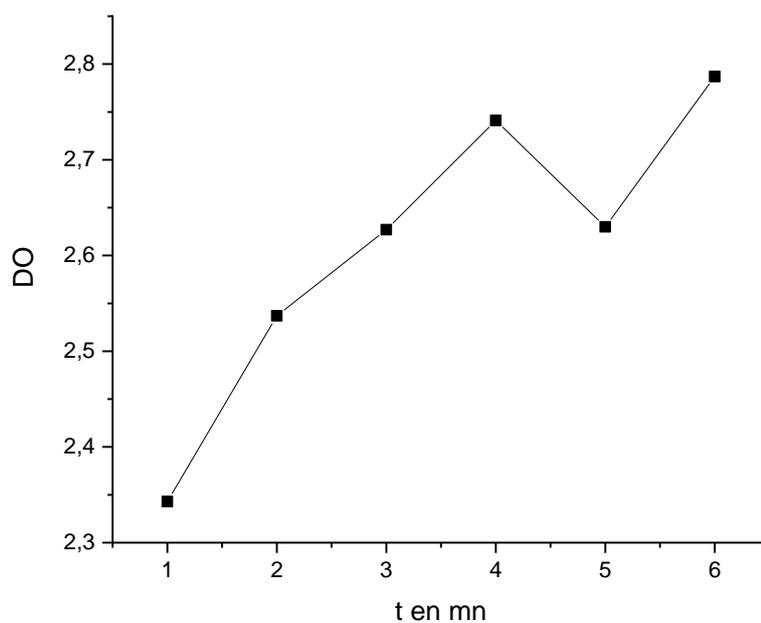
a) Cinétique de fixation du colorant RH



b) Cinétique d'adsorption de la BSA

**Figure III.3:** Courbes Cinétique

**B) - Isotherme d'adsorption de la BSA :**



**Figure III.4:** Courbes Isotherme d'Adsorption de la BSA.

## **III.2. Discussions :**

### **III.2.1. Granulométrie :**

Comme premier constat nous avons observé une nette augmentation de la surface spécifique alors que le diamètre moyen reste presque constant.

La connaissance de la Surface Spécifique, est d'une extrême importance dans la caractérisation d'une poudre, quels que soient les domaines d'application : catalyseurs, produits pharmaceutiques, poudre de PVC. Plus la surface spécifique du matériau est grande, plus sa capacité d'adsorption augmente, les molécules disposant d'une surface plus importante pour se déposer. L'étude granulométrique des particules du matériau permet donc d'évaluer sa capacité d'adsorption.

### **III.2.2. Taux d'humidité :**

$\tau_{\text{humidités}} = 0,20 \%$  du PVC vierge est faible cela est due

$\tau_{\text{humidités}} = 30 \%$

Le polychlorure de vinyle PVC est connus par sa nature *hydrophobe*, c'est-à-dire qu'ils n'absorbe ou presque pas de l'eau contrairement aux matériaux préparés et dont le taux d'humidité a été multiplier par presque 15 fois ce qui signifie que toutes ces modification qu'a subit le PVC vierge de départ, suite à l'introduction de nouvelles molécules ayant un caractère fortement hydrophile dont les groupements : --S, --COOH, --NH, --O qui confère aux matériaux synthétisés une forte polarité et ainsi une hydrophilie très importante.

### **III.2.3. Microscopie optique :**

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 et ont tendance à se collapser. 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.

### **III.2.4. IR**

La comparaison des différents spectres FTIR de Figure III.1, dans la gamme  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ , prouve l'effet de la nature de rhodamine incorporée dans la structure du polymère représenté

notamment par le pic caractéristique de Rh vers  $1078\text{ cm}^{-1}$ . En fait, l'intensité est directement liée à la quantité de molécules de colorant ayant été fixée.

Pour le PVC avec le colorant, le spectre FTIR montre, comme attendu, certaines bandes caractéristiques du PVC et certaines du PVC modifié TGA et enfin celles de Rh. Comme on peut le voir dans la figure V. 1. Par exemple, les bandes ont  $715\text{--}556\text{ cm}^{-1}$  et  $1444\text{--}1414\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées, respectivement, au C-Cl et C-H liaisons du PVC, alors que les bandes à  $1477\text{--}1444\text{ cm}^{-1}$  et  $1803\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées, respectivement, au méthyle ( $-\text{CH}_3$ ) et aux groupes carbonyles de l'acide TG et également du colorant Rh. Le spectre IR du colorant est aussi fort que celui du PVC. Les pics aux voisinages de  $1425\text{ cm}^{-1}$ ,  $959\text{ cm}^{-1}$  et  $610\text{ cm}^{-1}$  sont des pics du PVC, présentent des chevauchements et sont donc difficiles à confirmer. Par conséquent, dans de nombreux spectres infrarouges de PVC-Rh, la vérification de PVC est accomplie en utilisant la vibration d'élongation C-Cl près de  $610\text{ cm}^{-1}$ .

On observe aussi l'apparition de nouvelles bandes correspondant aux groupements suivants :

- ✚ Pics d'absorption à  $1616\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de la valence des C-O, les vibrations de déformation de ces derniers groupements sont à  $1440\text{ cm}^{-1}$ .
- ✚ Ainsi que, l'apparition des bandes correspondantes aux groupements amide C=O à  $1674\text{ cm}^{-1}$  et N-H à  $1679\text{ cm}^{-1}$  de la Rh.

D'après les résultats obtenus on n'a pas vu une grande différence entre le spectre de PVC modifiée et celui activé par la Rh. Cependant On peut observer une nouvelle bande est apparue à environ  $1680\text{ cm}^{-1}$  et qui représente des élongations des groupements C=O ester portées par des groupements acides carboxyliques. D'après le spectre FTIR de figure VI.13 on peut remarquer une augmentation de l'intensité de la bande à  $3443\text{ cm}^{-1}$  correspondante des vibrations des élongations des groupements N-H ce qui confirme la substitution.

### **III.2.5. Analyse chromatographique :**

Les résultats obtenus en chromatographie reflètent un rendement assez modéré **R = 15%**. Cela peut aussi être due au fait que l'équipement utilisé 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.

La fixation du colorant Fluorescéine ou Rh sur la surface des particules a été étudiée. La cinétique a été utilisée pour identifier les mécanismes de la rétention.

### **III.2.6. Analyse Cinétiques et isotherme :**

#### **1- Cinétiques :**

**La fixation du colorant Fluorescéine ou Rh** 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 bioadsorbant et la molécule de rhodamine portant des groupes COOH et amine tertiaires actifs, 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).

La Figure III.4. Montre l'effet de la concentration en colorant à différents temps de contact. 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 **45** premières minutes, La majeure partie du colorant fixée sur l'adsorbant est obtenue avec des quantités de l'ordre **80 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.

#### **2- Adsorption de l'Albumine :**

##### **Courbe de cinétique :**

La cinétique de l'adsorption sur la surface des particules préparées a été étudiée. C'est un processus d'interaction entre les molécules d'Albumine et l'adsorbant, 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.

La figure V.2.6. révèle l'adsorption à différents temps de contact. On constate que, le taux de rétention croît avec l'augmentation du temps de contact en suivant deux pentes différentes. La première est rapide et se situe dans les **25** premières minutes, La majeure partie du colorant fixée sur l'adsorbant est obtenue. La seconde est lente et pourrait exprimer une diffusion beaucoup

plus lente des réactifs dans la première heure avec des quantités de l'ordre **90 %**. Tandis que la troisième partie est un plateau qui exprime l'équilibre de la réaction plateau de saturation.

### **Isotherme d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption représente la quantité de protéine adsorbée en fonction de la concentration libre en solution. A premier vue on constate que la courbe développe une allure de type 1 probablement Langmuir, la quantité de protéine adsorbée à saturation peut être lue directement sur l'isotherme au niveau du plateau de saturation au temps  $t$  égale à environ 4mn ou on observe une concentration correspondant a une DO de 2,75.

## CONCLUSIONS GENERALE :

Il existe un intérêt croissant pour le domaine des biomatériaux, qui combine l'expertise de nombreuses disciplines, notamment la physique, la science des matériaux, la chimie, l'ingénierie et la médecine. Un biomatériau est un matériau synthétique ou naturel destiné à interagir avec des systèmes biologiques et pouvant orienter le déroulement de toute démarche thérapeutique ou diagnostique. Son concept et son application ont été étendus des instruments médicaux aux produits médicaux.

Des modifications sont souvent apportées pour améliorer les propriétés de polymères afin de les adapter à différentes applications. Ce travail vise donc à donner un aperçu du concept de leur activité ainsi que sur les progrès récents dans l'utilisation des biopolymères avec une référence particulière à leurs applications dans divers domaines.

La grande diversité des biomatériaux rend ces composés prometteurs pour le développement de nouveaux produits pour des applications technologiques. Dans ce sens, un biomatériau pour une bioséparation a été développé pour remplir des fonctions biologiques et actives.

De manière à pouvoir greffer le PVC porteurs de groupements carboxyliques, via un bras espaceur. Un traitement chimique sur les surfaces PVC a été réalisé. La polarisation de la liaison C-Cl du PVC rend ce polymère susceptible de réagir avec des composés nucléophiles.

Ainsi une réaction de substitution nucléophile a donc été effectuée de manière à fixer des groupements **-COOH** en surface par l'intermédiaire de la fonction thiol **-SH**. L'objectif du traitement est d'optimiser la densité de greffage des groupements **-COOH** sans pour autant affecter les propriétés thermomécaniques des particules de PVC.

La modification chimique de PVC se révèle être un procédé facile qui permet de changer la nature chimique (fonctions) des surfaces, afin d'être adapté aux propriétés particulières souhaitées, notamment comme dans notre cas, une matrice polymérique pour une utilisation ultérieure dans le domaine de la séparation de biomolécules, biologique et chimique. Les résultats des différentes parties du travail ont été très satisfaisants. Cela nous encourage à prévoir des perspectives prometteuses dans ce sens.

## Abstract:

The objective of this work is to synthesize biocompatible hydrophilic polymer particles for biomolecular separation by chemically modifying poly (vinyl chloride) (PVC) particles. The synthesis process consists of three steps:

**Polymer crosslinking:** This step imparts resistance to dissolution to the PVC, which is essential for its use as a hydrophilic material.

**Chemical modification:** Introduction of carboxyl groups onto the crosslinked particles by attaching thioglycolic acid molecules, creating spaced arms as binding sites.

**Fluorescein grafting:** Attachment of fluorescein molecules to the functionalized particles, creating a support for the separation of bioactive molecules, with albumin chosen as a reference.

After synthesis, the material undergoes physicochemical characterization and is tested on a small chromatographic column to evaluate its effectiveness.

## Résumé :

L'objectif de ce travail est de synthétiser des particules de polymère hydrophile biocompatible pour la séparation biomoléculaire en modifiant chimiquement des particules de poly (chlorure de vinyle) (PVC). La synthèse se déroule en trois étapes :

**Réticulation du polymère :** Cette étape confère au PVC une résistance à la dissolution, essentielle pour son utilisation comme matériau hydrophile.

**Modification chimique :** Introduction de fonctions carboxyliques sur les particules réticulées via la fixation de molécules d'acide Thio glycolique, créant des bras espacés comme sites de fixation.

**Greffage de fluorescéine :** Fixation de molécules de fluorescéine sur les particules fonctionnalisées, créant un support pour la séparation de molécules bioactives, avec l'albumine comme référence.

Après synthèse, le matériau subit une caractérisation physicochimique et est testé sur une petite colonne chromatographique pour évaluer son efficacité.

## ملخص:

هدف هذا العمل هو تصنيع جزيئات بوليمر محبة للماء ومتوافقة حيويًا لفصل الجزيئات الحيوية من خلال تعديل كيميائي لجزيئات بولي كلوريد الفينيل (PVC) تتم عملية التصنيع على ثلاث مراحل:

**ترابط البوليمر:** تُكسب هذه الخطوة الـ PVC مقاومة للذوبان، وهو أمر ضروري لاستخدامه كمادة محبة للماء.

**التعديل الكيميائي:** يتم إدخال مجموعات كربوكسيلية على الجزيئات المتشابكة من خلال تثبيت جزيئات حمض الثيوغليكوليك، مما يُنشئ أذرغًا متباعدة كمواقع تثبيت.

**تركيب الفلورسئين:** يتم تثبيت جزيئات الفلورسئين على الجزيئات المعدلة، مما يُنشئ دعامة لفصل الجزيئات الحيوية الفعالة، مع اختيار الألبومين كمرجع.

بعد عملية التصنيع، يخضع المادة لتوصيف فيزيائي كيميائي ويتم اختبارها على عمود كروماتوغرافيا صغير لتقييم فعاليتها.

## **Liste des références :**

- [1] S. A. Savrik, B. C. Erdogan, D. Balkose, S. Ulku, Statistical thermal stability of PVC, *Journal of Applied Polymer Science*, 116(3), 1811-1822, (2010).
- [2] Les polymères biodégradables et biosourcés : des matériaux pour un futur durable, Luc Avérous, *L'Actualité chimique*, n°375-376 (juillet-août 2013) p. 83-90
- [3] Polymères biosourcés : principaux enjeux et perspectives, L. Avérous, S. Caillol et H. Cramail, *L'Actualité Chimique*, N° 422-423(oct-nov 2017) p. 68-75
- [4] M. Fontanille and Yves. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, 2014
- [5] M. BEDREDDINE, "Etude et caractérisation de nouveaux bio-composites farine de Genêt d'Espagne-Polymère biodégradables," UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS -SETIF1, setif, 2020.
- [6] PRIVAS Edwige ; "Matériaux ligno-cellulosiques : Elaboration et caractérisation" ; HAL Id: pastel-00933754, (jan 2014).
- [7] Rémi Deterre et Gérard Froyer, *Introduction aux matériaux polymères*, Paris, Tec & Doc Lavoisier, 1997, 212 p.
- [8] Michel Fontanille et Yves Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Paris, Dunod, coll. « Sciences Sup », 2014, 3<sup>e</sup> éd., 576 p.
- [9] Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux
- [10] Élyse Poitras et Alain Houde, « La PCR en temps réel: principes et applications », *Reviews in Biology and Biotechnology* (Canada), vol. 2, n° 2, décembre 2002. p. 2-11
- [11] J.M.G. Cowie et Valeria Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC Press, 2007, 3<sup>e</sup> éd., 499 p.
- [12]- C. W. Hsieh, W.Lu, W.C. Hsieh, Y. P. Huang, C.H. Lai, W.C. Ko, Improvement of the stability of nattokinase using  $\gamma$ -polyglutamic acid as a coating material for microencapsulation, *LWT-Food Science and Technology* 42, 2009.
- [13] W.H. Carothers, « Studies on Polymerization and Ring Formation », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 51, 1929, p. 2548.
- [14] Jean Dumont et Jean Guignard, *Le PVC et ses applications*, p. 19, Nathan, 1996.
- [15] Jean-Louis Vigne, « Polychlorure de vinyle », Société chimique de France, mai 2017.

[16] Vinyle Institute ;(s. d) ; Vinyle Institute ; Consulté le avril 5,2022 ; <https://www.vinylinfo.org/history/>

[17] J. Chéron, risques présentes par les polymères et leur adjuvants au cours de la mise en œuvre, Techniques de l'ingénieur, AM 3498, Paris, 1996

[18]. Anton-Prinet C., Dubois J., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J. Photoaging of rigid PVC-II. Degradation thickness profiles. *Polymer Degradation and Stability* 60(2-3):275-281 (1998).

[19]. Anton-Prinet C., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J. Photoaging of rigid PVC-III. Influence of exposure conditions on the thickness distribution of photoproducts. *Polymer Degradation and Stability* 60(2-3):283-289 (1998).

[20] « The use of PVC in the context of non-toxic environment », European Union, janv. 2022.

[21] « *polymer cyclisation* », IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, Oxford, Blackwell Scientific Publications, 1997, version corrigée en ligne : (2019-), 2<sup>e</sup> éd.

[22]. Maache-Rezzoug, Z., Maugard, T., Zarguili, I., Bezzine, E., Marzouki, M. N. et Loisel, C. 2009 Effect of DIC hydrothermal treatment on physicochemical properties of wheat, waxy and standard maize starches. *J. Cereal Sci.* 49, 346–353.

[23] J. A. Moore, Ed., *Reactions on Polymers*, Dordrecht: Reidel, 1973

[24]-Draft Guideline for Environmental Infection Control in Healthcare Facilities, 2001.[http : WWW.cd- c.gov/ncidod/hip/environ/guide.htm](http://WWW.cd-c.gov/ncidod/hip/environ/guide.htm)

[25] Synthèse, caractérisation, étude des propriétés adsorbantes et activité antibactérienne du polystyrène-4-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazol-2-ylimino) pentan-2-one, chélateur des ions métalliques, Thèse de doctorat, Salim MADANI. Université Ferhat Abbas-Sétif, 2020.

[26]-Ghemati, Djamila. Développement de biomatériaux à base de dérivés celluloses fonctionnalisés par la B-cyclodextrine et les ammoniums quaternaires. DissBoumerdes, Université M'hamedBouguerra. Faculté des Sciences de L'ingénieur, 2006.

[27]-Pierandrea Lo Nostro, Laura Fratoni, Francesca Ridi, Piero Baglioni, Surface TreatmentsonTencelFabric:GraftingWith $\beta$ - Cyclodextrin, *Journal of Applied Polymère Science*, Vol.88, 706-715(2003).

[28]-Silverwood, R. (2012). Développement d'un films antibacterien ayant des proprietes de glissement pour une meilleure processabilité, EcolePolytechniquede Montreal.

[29]-Yang, Y.Q.; Ladisch, C. M. *Text Res J* 1993, 63, 283..

[30]-Van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chem. Rev*: 1988, 88. 927-941.

[31]-Yang S. et al, *Clinical biochemistry*, 45(2012):1213-18.

[32]-Insert de kit ALB2 (cobas) : 2015-03, V 6.0.

[33]- Burtis CA, Ashwood ER and al.: *TIETZ Textbook of Clinical Chemistry and Molecular Diagnostics*, 4è edition 2006.

[34]-Junge W. and al.: Reference Range Study for Serum Albumin using different methods, *CCLM* 2007; 45 special supplements.

[35]-Dati F. and al.: consensus of a group on guidelines for interim references range for 14 proteins in serum based on

[36] : La chimie.fr 2008-2020

[37] : C. A. Surishan et P. K. Bhattachrya, *J. Mol. Catal.*, 130, (73-78), (1978).

[38] : S. Westholer, de boeck universalis. *Chimie analytique* (1999).

[39]: I.A.Voinovich. *Igor analyses des sols*.

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

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

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

[43]:[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR\\_spectroscopy\\_apparatus.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR_spectroscopy_apparatus.svg)

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

[45]- Kameda T., Ono M., Grause G., Mizoguchi T., Yoshiok T., *Polymer Degradation and Stability* (2009), 94, 1,107–112

[46]-Herrero M., Tiemblo P., Reyes-Labarta J., Mijangos C., Reineck H., *Polymer* (2002), 43, 9, 2631-2636.

[47].-Frederic S. Bongard, Virgil B. Elings et Robert E. Markison, « New uses of fluorescence in the surgical management of necrotizing soft tissue infection », *The American Journal of Surgery*, vol. 150, n° 2,283–281 p. ,1985