

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أبو بكر بلقايد- تلمسان
Université ABOUBEKR BELKAID – TLEMCCEN
كلية العلوم
Faculté des Sciences
Département de CHIMIE



MÉMOIRE

Présenté par

BORI BAKO Abdoul Rachid et GUIROUD Djihad

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

En chimie macromoléculaire

Thème

Élaboration et caractérisation des bio-composites et leurs applications au traitement des eaux

Soutenu le 25/06/2025, devant le jury composé de :

Présidente	BENKHALED Fatima Zohra	Professeure	Université Abou Bakr BELKAID de Tlemcen
Encadrant	BENYKHLEF Samir	Maitre de conférences A	Ecole supérieure Sciences Appliquées Tlemcen
Examineur	HOCINE Tayeb	Maitre de conférences A	Université Abou Bakr BELKAID de Tlemcen

Année universitaire 2024/2025

ملخص: تحضير وتوصيف المركبات الحيوية وتطبيقاتها في معالجة المياه:

البوليسكريات، وهي بوليمرات تحدث بشكل طبيعي، قد جذبت اهتمامًا متزايدًا على مدى العقد الماضي بسبب خصائصها الممتازة، مثل التوافق الحيوي، القابلية للتحلل البيولوجي، الوفرة، وانعدام السمية. تجعل هذه الخصائص منها مواد مستدامة وصديقة للبيئة. ركزت هذه الأطروحة على تطوير الأفلام القائمة على الألبينات (Alg)، الكيتوزان (ChS)، وMCM-41، بالإضافة إلى دراسة هيكلها وسلوكياتها، بهدف استخدامها في امتصاص الأصباغ العضوية، وخاصة الميثيلين الأزرق. تمت دراسة الأفلام المحضرة باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة، مثل مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)، حيود الأشعة السينية (XRD)، التحليل الحراري الوزني (TGA)، وتآلق الأشعة السينية (XRF). كشفت النتائج التجريبية أن الأفلام القائمة على الألبينات، الكيتوزان، وMCM-41 تظهر قدرة امتصاص جيدة للميثيلين الأزرق.

الكلمات المفتاحية: ألبينات، كيتوسان، MCM-41، صبغة عضوية، امتصاص، بيوفيلم

Résumé : Élaboration et caractérisation des bio-composites et leurs applications au traitement des eaux

Les polysaccharides, polymères d'origine naturelle, ont suscité un intérêt croissant au cours de la dernière décennie en raison de leurs propriétés remarquables, telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, l'abondance et l'absence de toxicité. Ces caractéristiques en font des matériaux durables et respectueux de l'environnement.

Ce mémoire a porté sur l'élaboration de films à base d'alginate (Alg), de chitosane (ChS) et de MCM-41, ainsi que sur l'étude de leurs structures et comportements, en vue de leur utilisation pour l'adsorption de colorants organiques, notamment le bleu de méthylène.

Les films préparés ont été caractérisés par diverses techniques analytiques, telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la fluorescence des rayons X (XRF).

Les résultats expérimentaux ont révélé que les films à base d'alginate, de chitosane et de MCM-41 présentent une bonne capacité d'adsorption du bleu de méthylène.

Mot clés: Alginate, chitosane, MCM-41, colorants organique, adsorption, bio-film.

Abstract: Elaboration and characterization of bio-composites and their applications in water treatment

Polysaccharides, naturally occurring polymers, have attracted growing interest over the past decade due to their remarkable properties, such as biocompatibility, biodegradability, abundance, and lack of toxicity. These characteristics make them sustainable and environmentally friendly materials. This thesis focused on the development of films based on alginate (Alg), chitosan (ChS), and MCM-41, as well as the study of their structures and behaviors, with a view to their use for the adsorption of organic dyes, particularly methylene blue. The prepared films were characterized using various analytical techniques, such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray fluorescence (XRF). The experimental results revealed that films based on alginate, chitosan, and MCM-41 exhibit good adsorption capacity for methylene blue.

Keywords: Alginate, Chitosan, MCM-41, Organic Dye, Adsorption, bio-film

Remerciements

Avant tout, nous rendons grâce à Dieu Tout-Puissant, qui nous a guidés et nous a donné la force, le courage et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail jusqu'à son terme.

Ce mémoire n'aurait pu voir le jour sans le soutien et l'accompagnement de plusieurs personnes que nous tenons à remercier sincèrement.

Nous exprimons notre profonde gratitude à **Monsieur BENYKHLEF Samir**, Maître de conférences A à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, pour avoir accepté d'assurer l'encadrement de ce travail. Nous le remercions chaleureusement pour sa disponibilité, ses conseils précieux, son accompagnement rigoureux, ainsi que pour la bienveillance et la générosité dont il a fait preuve tout au long de cette démarche. Qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance la plus sincère.

Nous remercions également **Madame la Présidente, BENKHALED Fatima Zohra** Professeure à Université Aboubakr.BELKAID de Tlemcen, qu'elle nous a fait honneur l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de présider le jury de cet Master, ainsi que **Monsieur HOCINE TAYEB**, Maître de conférences A à Université Aboubakr.BELKAID de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner notre mémoire. Nous leurs sommes reconnaissants pour l'honneur qu'elles nous ont fait en siégeant dans le jury, ainsi que pour le temps et l'attention qu'ils ont consacrés à l'évaluation de notre travail.

Ce travail a été réalisé au sein du **Laboratoire d'Applications des Électrolytes et Polyelectrolytes Organiques (LAEPO)**, dirigé par le **Professeur BOURAS Brahim**, responsable de master chimie macromoléculaire, que nous remercions vivement pour l'accueil au sein du laboratoire et pour le cadre propice à la recherche qu'il nous a offert.

Nous n'oublions pas de témoigner notre profonde reconnaissance à **l'ingénieur du laboratoire Madame BOUAYED Souhila**, pour son assistance précieuse et son implication tout au long de notre travail pratique. Qu'Allah le récompense amplement pour ses efforts et lui accorde le Paradis.

Il va de soi que ce travail n'aurait pu aboutir sans la contribution précieuse d'un groupe d'enseignants du département de chimie, qui nous ont généreusement accordé de leur temps, partagé leurs réflexions et mis à profit leur expertise. Nous leur adressons nos plus sincères remerciements.

Nos remerciements s'étendent également à **Oussama Bouras** et à l'ensemble de notre promotion de deuxième année de Master, avec laquelle nous avons partagé entraide, efforts et expériences tout au long de notre parcours.

Enfin, nous exprimons notre gratitude à toutes les personnes qui nous ont soutenues, de près ou de loin, ne serait-ce que par un mot aimable, un geste d'encouragement ou une marque de gentillesse. À toutes et à tous, merci du fond du cœur.

Dédicace

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude envers Allah, le Tout-Puissant, qui m'a permis d'achever avec succès mes études de Master 2.

Ce mémoire est dédié à mes parents, en particulier à ma défunte mère, que son âme repose en paix, et à mon cher père. Qu'Allah te protège et t'accorde une longue vie.

Je remercie chaleureusement les familles **Ismaila Mamoudou, Abdel Kader Issa, Kona Yacouba, Dantani Dawaki, Atikou Balarabe Maidah, Abdoulaye Ibrahim, Kemou**, ainsi que le docteur **BOUBACAR Laougé ZAKARI**.

Une pensée particulière à mes tantes **Ramatou** et **Hadiza** pour leur soutien indéfectible.

Je suis également reconnaissant envers mes amis **Ibrahim, Omar, Abdoul Madjid, Ismaël, Nourédine, Abdoulaye, Souleymane, Abdoul Nasser, Bouhari, Manman Laouali, Islama, Abdoul Rachid**, ainsi que mes frères et sœurs, notamment **Hassana** et **Aminou**, pour leur présence constante et leur encouragement.

Je n'oublie pas mes amis de la cité et mes camarades de classe, toujours positifs à mon égard, ainsi que l'ensemble de mes enseignants.

Que Dieu vous accorde une excellente santé et vous bénisse abondamment.

BORI BAKO ABDOUL RACHID

Dédicace

Je souhaite avant tout exprimer ma sincère reconnaissance envers Allah, le Tout-Puissant, qui m'a donné la force de mener à bien mes études de Master 2.

À toi, ma chère sœur disparue...
Ton absence me pèse chaque jour, mais ton souvenir ne me quitte jamais.
Tu fais partie de moi, de mon histoire, de mon âme. Que Dieu t'ouvre les portes du paradis et apaise notre douleur. **Chaïma**, tu es et resteras à jamais dans mon cœur.

À mes parents...
Papa, merci pour ta présence, ta force silencieuse, et ton soutien dans l'ombre.
Mais surtout, à toi Maman... Femme courageuse, au cœur immense, qui s'est sacrifiée pour moi, pour mes frères et sœurs, sans jamais se plaindre. Tu es la lumière qui éclaire notre chemin, le pilier de notre foyer. Que Dieu te protège et te récompense pour tout ce que tu fais.

À mes frères et sœurs,
Merci d'être toujours là, unis, solides, dans les bons comme dans les mauvais moments. Votre amour est ma force.

À ma famille maternelle,
Un merci du fond du cœur à mon petit oncle, ma tante, pour votre soutien, votre amour, et votre présence rassurante à chaque étape de ma vie.

Un hommage spécial à ma grand-mère **Fatiha** disparue...
Tu aurais été si fière de me voir ici aujourd'hui. Ton absence me serre le cœur, mais je sais que tu veilles sur moi. Que ton âme repose en paix.

À mes amis...
Merci pour les sourires partagés, les fous rires, les délires, mais aussi pour les moments difficiles qu'on a traversés ensemble et Je n'oublie pas une personne très spéciale, ton soutien, ton amour et ta présence ont marqué chaque étape de ce parcours. Merci du fond du cœur.

Et enfin, mes enseignants,

Un grand merci à **Mr.Hocine** pour son soutien et sa pédagogie, et surtout à **Mr. Bouras** pour sa confiance, son aide précieuse et ses encouragements. Votre impact a marqué mon parcours.

DJIHAD GUIROUD

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : synthèse bibliographique	2
I.1. Généralité sur les Polysaccharides :.....	3
I.1.1. Les polysaccharides :	3
I.1.1.2.1. Polysaccharides issus des animaux :.....	4
I.1.1.2.2. Polysaccharides issus des végétaux :.....	6
I.1.1.2.3. Les polysaccharides issus des algues:.....	8
I.1.1.3 Application des polysaccharides :.....	9
I.1.1.3.1 Application en médecine :	9
I.1.1.3.2 Applications des polysaccharides dans le domaine agro-alimentaire.....	9
I.1.1.3.3 Application des polysaccharides industrielle textiles :.....	10
I.1.2.Alginates :	10
I.1.2.1.Définition et source d'alginate :.....	10
I.1.2.2.Applications alginates :	11
I.1.3.Chitosane :	13
I.1.3.1. définition du chitosane :.....	12
I.1.3.2. sources du chitosane :	12
I.1.3.3. Structure du chitosane :.....	12
I.1.3.4. propriétés du chitosane :	13
I.1.3.5 principaux application des chitosanes :.....	13
I.2. Matériau mésoporeux MCM-41 :	15
I.2.1.Généralité :	15
I.2.2. Préparation de MCM-41	15

I. 2.3. Structure de la MCM-41 :	16
I. 2.4. Application :	16
I.3. Biofilms :	18
I.4. Les colorants :	18
I.4.1. définition des colorants :	17
I.4.2. Origine des colorants :	17
I.4.3. classification des colorants :	18
I.4.4. Impacts environnementaux des colorants :	18
I.5. Adsorption :	20
I.5.1 définition d'adsorption :	19
I.5.2. types d'adsorptions :	19
I.5.3. méthodes d'adsorptions:	19
I.5.4. facteurs influençant l'adsorptions :	19
Chapitre II : Partie expérimentale	21
II. 1. Matériels utilisés :	22
II. 1.2. alginate :	22
II. 1.2. Chitosane :	22
II. 1.3. MCM-41 :	22
II. 1.4. Bleu de Méthylène :	22
II.2. préparation des films :	22
II.2.1. films alginate de soduim/chitosane :	22
II.2.2. films des composites alg/ch/MCM-41 :	22
II.3. Caractérisation des films :	25
II.3.1. Analyse par le DRX :	25
II. 3.2. . Analyses thermogravimétriques par ATG :	25
II. 3.3. Caractérisation FTIR :	26
II. 3.4. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) :	26

II. 4. Préparation et étalonnage de BM :	26
Chapitre III: Résultats et discussions	28
III. 1. Caractérisation des films :	29
III. 1.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR :	29
III. 1.2. Comportement thermique : Analyse Thermogravimétrique (ATG) :	32
III. 1.3. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) :	35
III.1.4. Analyse par la DRX :	36
III.2. L'étude de l'adsorption de Bleu de méthylène :	41
III. 2.1 Effet du temps de contact :	41
III. 2.2. Effet de la température :	47
III. 2.2. Effet du pH:	53
Conclusion générale	62
Références bibliographiques	64

Liste des figures :

Figure I.1: Structure du glycogène. [12].....	6
Figure I.2 : Structure de la kératine sulfate [14].....	6
Figure I.3 : Structure moléculaires de l'héparine sulfate [16].....	7
Figure I.4 Structure de l'amylose et de l'amylopectine [20].....	8
Figure I .5 : Structure de la cellulose [23].....	9
Figure I.6 : Structure de λ , ι et κ carraghénanes [26].....	10
Figure I.7 : Préparation de l'Alginate [38].....	12
Figure I 8. : La répétition des unités de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine.....	14
Figure I.9 : Préparation du MCM-41 [56].....	17
Figure II. 1: Biofilm de 0% de MCM-41 ,90 % alginate et 10% de chitosane.....	24
Figure II. 2: Biofilm de 10% de MCM-41.....	25
Figure II. 3: Biofilm de 20% de MCM-41.....	25
Figure II. 4: Biofilm de 30% de MCM-41.....	26
Figure II.5 : Structure chimique du colorant Bleu de Méthylène.....	27
Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de méthylène.....	28
Figure III. 1: Spectre IR Alg/Chs 100% MCM-41.....	30
Figure III. 2: Spectre IR Alg/Chs 0% MCM-41.....	30
Figure III. 3: Spectre IR Alg/Chs 10% MCM-41.....	31
Figure III. 4: Spectre IR Alg/Chs 20% MCM-41.....	32
Figure III. 5: Spectre IR Alg/Chs 30% MCM-41.....	32
Figures III.6. Courbe ATG de film MCM-41 0%.....	34
Figures III.7. Courbe ATG de film MCM-41 10%.....	34
Figures III.8. Courbe ATG de film MCM-41 20%.....	35
Figures III.9. Courbe ATG de film MCM-41 30%.....	35
Figure III.10 Diffractogramme 100% MCM-41.	36
Figure III.11 Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS - 0% MCM-41.....	38
Figure III.12 Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS -10% MCM-41.....	39
Figure III.13 Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS -20% MCM-41.....	39

Figure III.14	Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS -30% MCM-41.....	40
Figure III.15.	Pourcentage d'adsorption en fonction du temps 0%-MCM-41.....	42
Figure III.16.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du temps 0%-MCM-41....	42
Figure III.17.	Pourcentage d'adsorption en fonction du temps 10%-MCM-41.....	44
Figure III.18.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du temps 10%-MCM-41..	44
Figure III.19.	Pourcentage d'adsorption en fonction du temps 20%-MCM-41.....	45
Figure III.20.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du temps 20%-MCM-41..	45
Figure III.21.	Pourcentage d'adsorption en fonction du temps 30%-MCM-41.....	45
Figure III.22.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du temps 30%-MCM-41...	46
Figure III.23.	.Pourcentage d'adsorption en fonction de la température 0%-MCM-41.....	48
Figure III.24.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction de la température 0%-MCM-41.....	48
Figure III.25.	Pourcentage d'adsorption en fonction de la température 10%-MCM-41.....	49
Figure III.26.	Capacité d'adsorption (qe) en fonction de la température 10% MCM-41.....	50
Figure III.27.	Pourcentage d'adsorption en fonction de la température 20%-MCM-41.....	51
Figure III.28.	Capacité d'adsorption (qe) en fonction de la température 20% MCM-41.....	51
Figure III.29.	Pourcentage d'adsorption en fonction de la température 30%-MCM-41.....	53
Figure III.30.	Capacité d'adsorption qe en fonction de la température 30% MCM41.....	53
Figure III.31.	Pourcentage d'adsorption en fonction du pH 0%-MCM-41.....	55
Figure III.32.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du pH 0%-MCM-41.....	55
Figure III.33.	Pourcentage d'adsorption en fonction du pH 10%-MCM-41.....	57
Figure III.34.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du pH 10%-MCM-41.....	58
Figure III.35.	Pourcentage d'adsorption en fonction du pH 20%-MCM-41.....	58
Figure III.36.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du pH 20%-MCM-41.....	59
Figure III.37.	Pourcentage d'adsorption en fonction du pH 30%-MCM-41.....	59
Figure III.38.	Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du pH 30%-MCM-41.....	60

Liste des abréviations

BM	bleu de méthylène
Alg	alginate
Chs	chitosane
MCM-41	Matériau mésoporeux
qe	capacité d'adsorption à l'équilibre
ATG	analyse thermogravimétrique
DRX	Diffraction des rayons x
XRF	fluorescence des rayons x
FTIR	spectroscopie infra rouge

Liste des tableaux

Tableau III.1 Composition chimique des bio-composites des films 0%, 10%, 20% et 30%.....

Introduction générale

À l'ère de l'industrialisation moderne, les activités humaines ont profondément affecté la qualité de vie ainsi que l'équilibre et la résilience des écosystèmes naturels. Parmi les conséquences majeures de cette évolution, la pollution de l'environnement qu'elle touche (l'eau, le sol ou l'air) représente une menace croissante pour la santé humaine. L'eau, ressource essentielle à la vie, est particulièrement vulnérable à la contamination industrielle, faisant d'elle l'une des matrices environnementales les plus impactées [1].

Les polluants présents dans les effluents textiles, les colorants sont fréquemment identifiés. Même à des faibles concentrations, ils peuvent nuire aux organismes aquatiques et aux humains, notamment en diminuant la concentration d'oxygène dissous dans l'eau et en perturbant la photosynthèse, ce qui réduit la pénétration de la lumière solaire dans les milieux aquatiques et menace la biodiversité [2, 3]. Pour traiter ces eaux usées, diverses techniques ont été développées, englobant des procédés physiques, chimiques et biologiques tels que la filtration membranaire, la photocatalyse, la coagulation/floculation, l'électrocoagulation, ainsi que des méthodes biologiques aérobie et anaérobie. Parmi ces solutions, l'adsorption se distingue par son efficacité, son faible coût, sa simplicité d'utilisation et la possibilité de régénération des adsorbants [4,5].

Dans ce contexte s'inscrit notre travail qui vise l'élaboration des biofilms composites et l'évaluation de leurs efficacités d'adsorption d'un colorant polluant. Les biofilms ont été formulés en combinant deux polysaccharides (l'alginate et le chitosane) avec un matériau mésoporeux; le MCM-41 (Mobile composition matter-41). Les polysaccharides ont été choisis pour leurs excellentes propriétés de biocompatibilité et biodégradabilité, tandis que le MCM-41 a été intégré pour renforcer leurs performances.

Les travaux présentés dans ce mémoire sont structurés en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui dresse un état des lieux des connaissances sur les polysaccharides, notamment l'alginate le chitosane et la MCM-41, ainsi que sur la problématique de l'eau et de sa pollution. Il aborde également les polluants organiques tels que les colorants, les différentes méthodes de traitement des eaux contaminées, le deuxième chapitre préparation des biofilms intégrant la MCM-41. La troisième chapitre reflète l'ensemble des résultats avec une interprétation approfondie et une confrontation aux données de la littérature.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

Ce chapitre débute par une brève présentation de quelques exemples des avancées récentes dans le domaine des biocomposites et des biofilms, Ensuite, il établit un état des lieux des connaissances fondamentales relatives aux notions et aux matériaux clés utilisés dans ce chapitre, comme les polysaccharides, notamment l'alginate le chitosane, et la MCM-41,

Le domaine des biocomposites et des biofilms sont en pleine expansion en raison de leurs apports dans diverses applications. De nombreux travaux novateurs ont été menés, soulignant l'intérêt croissant pour ces biomatériaux durables et performants. Par exemple, Botalo A, et al. (Polymers 2024) ont développé des biofilms et enrobages comestibles intelligents, dotés d'excellentes propriétés de barrière UV, les biofilms ont été préparés à partir d'alginate, d'isolat de protéines de lactosérum et de curcumine. Tandis que Haitao Wen et al., (Carbohydrate Polymers, 2023) se sont concentrés sur des biofilms composite contenant du chitosane, la gelatine et un solvant composé de thymol et d'acide octanoïque pour améliorer la résistance à l'eau et les performances antibactériennes de ces films. Ces derniers ont montré une bonne activité antibactérienne contre *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*. Globalement, les films composites CS/GEL-DES devraient contribuer à améliorer l'emballage alimentaire. Concernant le MCM-41, Mohammed Hachemaoui et al, ont préparé le composite Fe_3O_4 -MCM-41 contenant différentes teneurs en Fe_3O_4 , puis ils l'ont encapsulé à l'aide d'alginate de calcium (AC) comme matrice réticulée, l'application de ces composites à la réduction de deux colorants ; le bleu de méthylène et l'Orange G ; a donné des résultats beaucoup plus intéressants avec le colorant cationique. La comparaison entre les catalyseurs aérogels et hydrogels a montré que ces derniers étaient plus efficaces Ces recherches mettent en lumière les diverses approches et les propriétés prometteantes des biocomposites à base des polysaccharides notamment les alginates et les chitosanes, qui seront décrites en détail dans la partie qui suit.

I.1. Généralité sur les Polysaccharides :

I .1.1. Les polysaccharides :

Définition :

Les polysaccharides sont des polymères formés de monosaccharides dont la quantité et la structure varient selon leur origine. Leurs compositions sont influencées par plusieurs éléments, comme le type de monosaccharides, les liaisons entre eux, les groupements fonctionnels (carboxyle, sulfate, etc.) et leur poids moléculaire, ce qui impacte leurs

propriétés. On les trouve dans les algues, les plantes et certains microorganismes, qui produisent respectivement l'alginate, l'amidon et la gomme xanthane. Par exemple : Les β -glucanes, présents dans les plantes, champignons et levures, sont une famille des polysaccharides constitués principalement de β -D-glucose, mais dont les liaisons et le poids moléculaire varient [6].

Les polysaccharides ont diverses activités biologiques et une valeur médicinale importante. Leur étude a commencé plus récemment que celle des protéines et des acides nucléiques, mais ils sont utilisés dans de nombreux domaines grâce à leurs propriétés respectueuses de l'environnement [7]. Les polysaccharides constituant la famille des biopolymères la plus répandue et la plus utilisée. Ils sont formés de monosaccharides reliés par des liaisons glucidiques. On distingue ainsi les homopolysaccharides, composés d'un seul type de monosaccharide, des hétéropolysaccharides, qui regroupent plusieurs types de monosaccharides. Qu'ils soient simples ou complexes, ces polysaccharides sont issus de ressources naturelles font partie intégrante de la composition des cellules microbiennes, animales, et végétales [8].

I.1.1.1. Classification des polysaccharides :

Les polysaccharides peuvent être classés selon leur origine ou leur fonction biologique. On distingue trois grandes catégories :

- **Les polysaccharides de réserve**, qui servent de source d'énergie pour les cellules, qu'elles soient animales ou végétales. par exemple ; L'amidon, le glycogène et l'inuline. On note que l'amidon est le polysaccharide de réserve le plus répandu chez les plantes.
- **Les polysaccharides de structure**, qui assurent la rigidité et l'élasticité aux cellules vivantes, les plus connus dans cette catégorie sont la cellulose, la chitine et les hémicelluloses.
- **Les Polysaccharides exocellulaires**, produits par des micro-organismes, qui maintiennent l'humidité autour de ces derniers et les protègent ainsi de la déshydratation. On cite notamment la gomme de guar, la gomme de xanthane et la cellulose bactérienne [9].

I.1.1.2. Selon l'origine :

I.1.1.2.1. Polysaccharides issus des animaux :

Les polysaccharides issus des animaux sont présentes dans les tissus et organes d'espèces telles que les concombres de mer et les crevettes, et possèdent des propriétés

bioactives importantes [7]. Les polysaccharides issus d'animaux marins constituent une catégorie essentielle de composés biologiquement actifs, utilisés dans divers domaines [10].

Glycogène :

Le glycogène est un hydrate de carbone complexe que l'on trouve dans divers tissus des organismes vivants. Chez les eucaryotes supérieurs, le glycogène est principalement stocké dans le foie et les muscles, servant de source de glucose et d'apport énergétique rapide. Il est également présent dans le cœur, les reins, le cerveau et les tissus adipeux, ce qui indique son implication dans différents processus physiologiques tels que l'antioxydation et la régulation du pH. Structuellement, le glycogène est un polysaccharide hautement ramifié composé d'unités de glucose liées par des liaisons glycosidiques linéaires α -(1,4) avec des points de ramification connectés par des liaisons glycosidiques α -(1,6). [11]. (Figure.I.1).

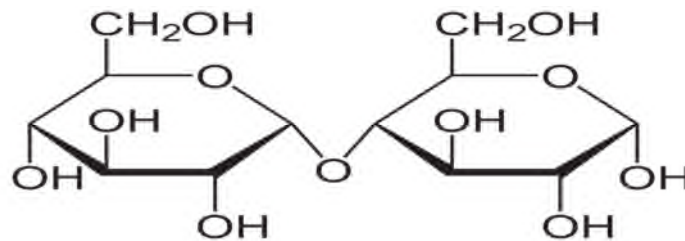


Figure I.1: Structure du glycogène. [12].

Kératine sulfate :

La Kératine sulfate est un glycosaminoglycane largement présent dans les matrices extracellulaires de certains tissus, notamment la cornée, les cartilages et les os. Il est constitué d'une chaîne principale sulfatée de poly-N-acétyl-lactosamine, dont la structure repose sur une alternance d'unités β -galactose liées en position 3 et de N-acétyl- β -glucosamine liées en position 4. Bien que ces deux unités puissent être sulfatées sur le groupement O-6, cette modification est plus fréquente au niveau des résidus de N-acétyl- β -glucosamine. Contrairement aux autres glycosaminoglycane, la kératine sulfate ne contient pas de résidu acide, comme l'acide glucuronique ou l'acide iduronique, habituellement présents dans le sulfate de chondroïtine [13]. (figure.I.2).

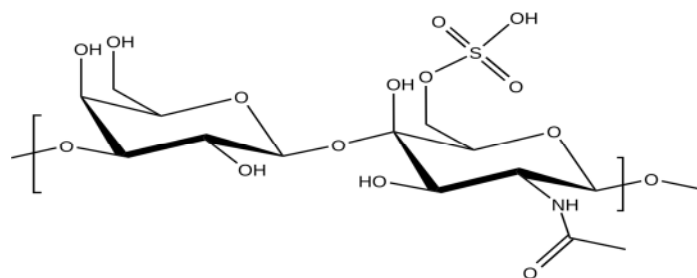


Figure I.2 : Structure de la kératine sulfate [14].

Héparine :

Les héparines sont des polysaccharides sulfatés d'origine animale, dont l'approvisionnement est limité et qui présentent un risque potentiel de contamination par des virus animaux. De plus, leur utilisation expose les patients à des effets indésirables tels que des risques spontanés et une thrombocytopenie. Pour pallier ces limitations, une approche de synthèse chimique basée sur le riclinoctaose a été développée afin de produire un octasaccharide sulfaté (SRO) structurellement défini, présentant une activité anticoagulante similaire à celle de l'héparine. Cette méthode permet d'obtenir une alternative sûre et contrôlée, sans les risques associés au produit. L'héparine peut être impliquée dans l'induction de maladies chez les mammifères, telles que la grippe aviaire et l'encéphalopathie spongiforme bovine [15]. (Figure I.3).

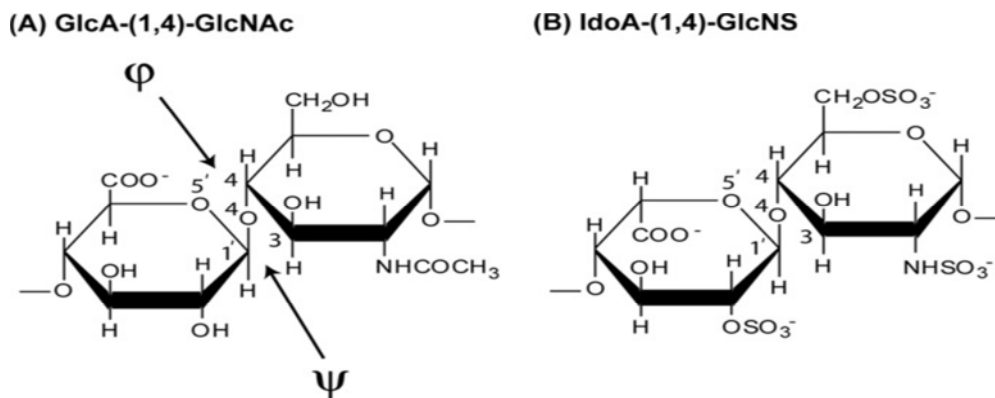


Figure I.3 : Structure moléculaires de l'héparine sulfate [16].

I .1.1.2.2. Polysaccharides issus des végétaux :

Les polysaccharides végétaux sont des biopolymères de haut poids moléculaire issus principalement des plantes et des algues. Ils se composent de longues chaînes d'unités monosaccharidiques reliées par des liaisons glycosidiques. Ces chaînes peuvent être linéaires, comme la cellulose, ou ramifiées, comme la gomme arabique [17]. Ces composés sont largement utilisés dans les industries agroalimentaires, cosmétique, pharmaceutique, papetière et textile [18].

Amidon :

L'amidon est composé de deux homopolymères : l'amylose et l'amylopectine. Ces deux molécules contiennent des unités D-anhydroglucopyranose (AGU), liées par des liaisons α (1-4) et α (1-6) qui forment leur structure. L'amylose est légèrement ramifiée, avec de courtes branches, et forme des molécules de 10 000 à 1 000 000 daltons. En revanche, l'amylopectine a de longues branches tous les 24 à 30 glucoses grâce aux liaisons α (1-6) [19]. (Figure I.4).

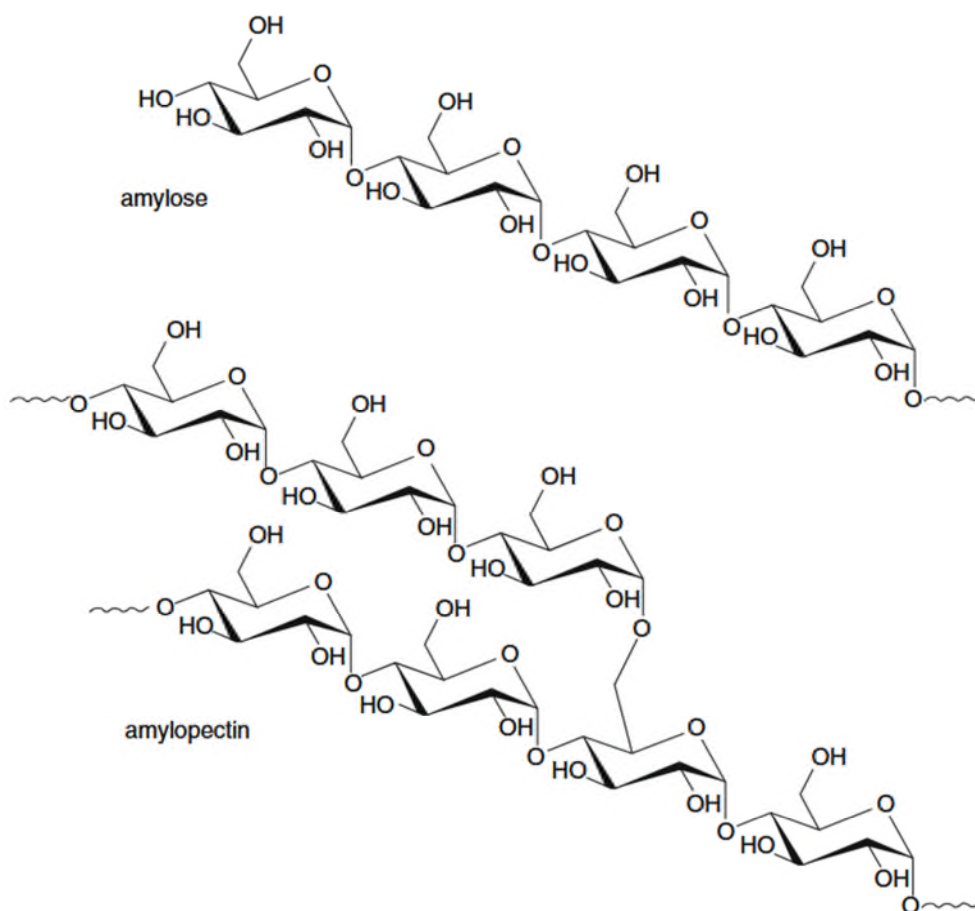


Figure I.4 Structure de l'amylose et de l'amylopectine [20].

Cellulose :

La cellulose est un homoglycane constitué d'un enchaînement de résidus de glucose reliés par des liaisons β (1 \rightarrow 4). Cette structure rigide confère au polymère une organisation secondaire en feuillets, favorisant la formation d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires [21]. La cellulose est la molécule organique non-synthétisée la plus

abondante sur Terre .Elle joue un rôle fondamental dans la structure des plantes et constitue le principal composant des fibres végétales [22]. (Figure I.5).

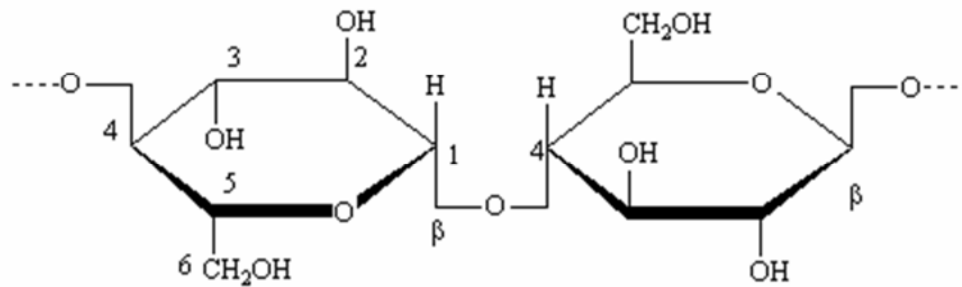


Figure I .5 : Structure de la cellulose [23].

I .1.1.2.3. Les polysaccharides issus des algues:

Les algues sont des organismes chlorophylliens, ne possédant ni racines, ni vaisseaux, ni feuilles, ni fleurs, et vivant majoritairement dans un milieu aquatique (marin ou dulcicole). Elles contiennent toutes de la chlorophylle et réalisent la photosynthèse, en utilisant l'énergie lumineuse disponible dans l'eau pour fixer le carbone de l'atmosphère et produire de la biomasse [24].

Carraghénanes :

Les carraghénanes sont des galactanes, des polymères du D-galactose fortement sulfatés. Ce sont des polyélectrolytes anioniques dont la masse moléculaire se situe entre 10^5 et 10^6 Da. Tous les carraghénanes présentent une structure linéaire de type (AB) n , avec des liaisons alternées (1→3) et (1→4), où A et B correspondent à des résidus galactopyranosyle.

Les carraghénanes sont largement utilisés dans la formulation des produits d'hygiène et cosmétiques, notamment dans les dentifrices, shampooings, crèmes, gels, laits et lotions. Ils jouent également un rôle clé comme agents gélifiants, stabilisants et inhibiteurs de cristallisation dans les produits laitiers et les préparations aqueuses (ex. : nappages). En outre, ils sont employés comme stabilisants d'émulsions ou agents épaississants [25]. (Figure I.6).

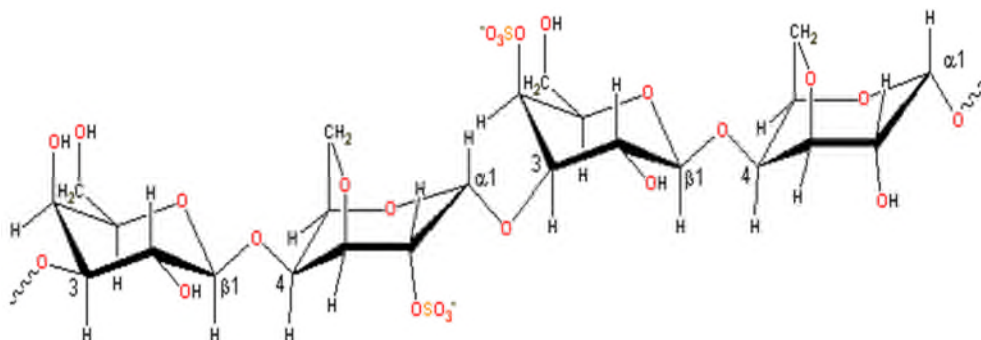


Figure I.6 : Structure de λ, ι et κ carraghénanes [26].

I .1.1.3 Application des polysaccharides :

Les polysaccharides, grâce à leur structure complexe et leur multifonctionnalité, offrent un large éventail d'applications potentielles. Leur polyvalence a conduit à leur intégration dans de nombreux secteurs notamment en médecine, dans l'industrie alimentaire et dans la production industrielle où l'exploration continue de leurs propriétés uniques ouvre la voie à de nombreuses innovations.

I .1.1.3.1 Application en médecine :

Les composés polysaccharidiques sont importants en médecine, car ils sont utilisés pour la formulation de médicaments destinés à traiter toute une série d'affections, notamment le cancer, le diabète, les inflammations et les infections virales [27]. Ces composés ont une activité biologique démontrée et peu d'effets secondaires, ce qui les rend précieux pour le développement de médicaments. Contrairement aux médicaments ciblés, les polysaccharides ont des propriétés multifonctionnelles et peuvent renforcer l'immunité et réguler divers systèmes biologiques. Bien qu'ils soient plus adaptés aux maladies chroniques, ils peuvent également être utilisés en ingénierie tissulaire pour la régénération des tissus, tels que la peau, le cartilage et les os. [28].

I .1.1.3.2 Applications des polysaccharides dans le domaine agro-alimentaire :

Les polysaccharides pariétaux, principalement les agars et les carraghénanes, étaient autrefois limités à l'industrie agroalimentaire. Cependant, leur utilisation s'est largement étendue ces dernières années à la cosmétologie, à la pharmacologie et, plus globalement, aux biotechnologies [29]. Ces dernières années, les polysaccharides d'origine alginate ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés chimiques remarquables

et de leurs diverses activités biologiques [30,31]. Ils possèdent notamment de puissantes propriétés antioxydantes, leur permettant de lutter contre la peroxydation des lipides. Ils agissent en piégeant les radicaux libres initiateurs, en interrompant les réactions en chaîne, en décomposant les peroxydes et en se liant à des catalyseurs d'initiation, tels que les ions métalliques [32]. De plus, leur origine naturelle constitue un avantage majeur, car ils ne présentent aucun effet néfaste pour l'organisme [33].

I.1.1.3.3 Application des polysaccharides industrielle textiles :

L'application des polysaccharides dans l'industrie textile se concentre principalement sur les colorants et agents d'impression, où leur capacité à former des liaisons chimiques stables avec la surface des fibres améliore l'adhésion des colorants et la solidité des couleurs. L'ajout de mannane aux colorants a montré d'excellents résultats en améliorant l'adhérence et la solidité des couleurs sur les fibres de coton. De plus, les polysaccharides régulent la perméabilité et la diffusivité des colorants, assurant une répartition uniforme du colorant dans la fibre, ce qui améliore l'effet global de la teinture. Les polysaccharides sont également employés comme inhibiteurs de froissement et assouplissants dans les textiles. De plus, des recherches récentes soulignent l'utilisation des polysaccharides pour conférer des propriétés antibactériennes aux textiles. En particulier, les textiles enrichis en chitine ont montré une activité biologique contre divers agents pathogènes cutanés, ce qui renforce leur fonction de protection contre les infections [34].

I.1.2.Alginates :

I.1.2.1.Définition et source d'alginate :

Les alginates sont des hétéropolysaccharides anioniques hydrophiles largement présents dans la nature, que l'on trouve à la fois comme éléments des algues brunes (Phaeophyceae) et comme polysaccharides capsulaires de certaines bactéries du sol [35]. Les macros algues sont une source de nombreux hydrocolloïdes. Selon leur teneur en pigments, on les classe en algues brunes, vertes et rouges [36]. Chacune d'entre elles possède un polysaccharide matriciel spécifique et prédominant, et celui de l'algue brun est l'alginate. Bien qu'il existe de nombreuses espèces d'algues brunes contenant de l'alginate, la plupart ne sont pas suffisamment répandues et ne sont pas idéalement situées pour une production commerciale [37]. L'acides β -d-mannuronique et α -l-guluronique unis par des liaisons (1,4), tous deux sous forme pyranosique. Ils se structurent en blocs homogènes (MM ou GG) et non homogènes (MG ou GM) [36], ce qui entraîne une large diversité de structures, de poids

moléculaires et de propriétés physico-chimiques. Les alginates sont classés parmi les copolymères linéaires (non ramifiés). (Figure I.7).

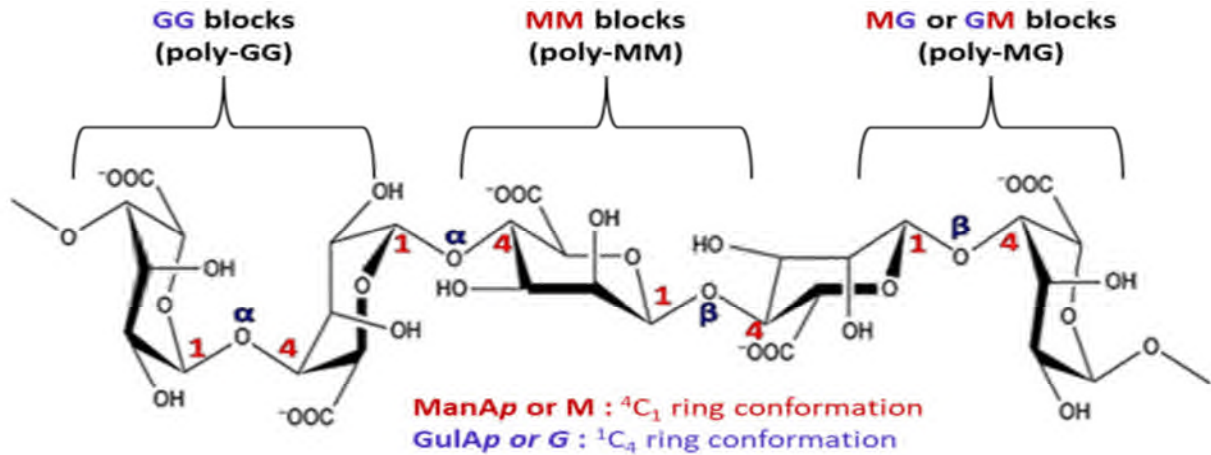


Figure I.7 Structure de l'Alginate [38].

I.1.2.2.Application d'alginate :

L'alginate est doté d'une structure et de propriétés uniques qui en font un matériau précieux pour de nombreuses industries. Sa capacité à former des gels en présence de cations divalents en fait un composant prisé dans divers domaines, notamment les applications commerciales et médicales [39].

I.1.2.2.1.Applications biomédicales:

Les Systèmes de relargage de médicaments : Les alginates sont souvent employés pour la diffusion contrôlée de médicaments et l'ingénierie des tissus, grâce à leur biocompatibilité et leur aptitude à créer des hydrogels [40].

Pansements pour blessures : Les pansements à base d'alginates sont efficaces pour contrôler l'exsudat et stimuler la guérison [41].

I.1.2.2.2.Applications alimentaires:

Emballages alimentaires actifs : Les films fabriqués à partir d'alginate sont conçus pour des alternatives d'emballage alimentaire durables, prolongeant la durée de conservation et garantissant la sécurité des aliments [42].

Encapsulation de nutriments : L'alginate sert à entourer des nutriments délicats et des composés bioactifs dans les denrées alimentaires [43].

I.1.2.2.3.Applications environnementales :

Épuration des eaux usées : L'aptitude de l'alginate à capturer les métaux lourds et les contaminants organiques le positionne comme un élément essentiel pour la purification de l'environnement [44].

I.1.2.2.4.Applications cosmétiques:

Produits pour la peau : L'alginate est intégré dans des formules en raison de ses vertus hydratantes et filmogènes [45].

I.1.2.2.5.Applications Industrielles textiles:

Textiles intelligents : L'alginate est étudié pour son potentiel d'application dans les textiles intelligents capables de répondre à des stimuli environnementaux [46].

I.1.3. Le chitosane

I.1.3.1.définition du chitosane :

Le chitosane est un polymère naturel issu de la chitine, que l'on trouve notamment dans les exosquelettes des crustacés (tels que les crevettes et les crabes) ainsi que dans les parois cellulaires de certains champignons [47].

I.1.3.2.Source du Chitosane :

Le chitosane est principalement obtenu par désacétylation de la chitine, un biopolymère constitué de N-acétylglucosamine. Ce processus consiste à éliminer les groupes acétyles de la chitine, généralement par traitement alcalin, afin de produire du chitosane. Le degré de désacétylation, qui peut être ajusté en fonction des conditions de traitement, influence directement les propriétés du chitosane obtenu [48].

I.1.3.3. Structure du Chitosane :

Le chitosane se compose de chaînes linéaires de D-glucosamine (unités dextro-rotatoires) et de N-acétyl-D-glucosamine, reliées par des liaisons glycosidiques β (1 \rightarrow 4). La proportion de ces unités varie en fonction du degré de désacétylation (DD), qui correspond au pourcentage de groupes acétyles éliminés de la chitine pour obtenir le chitosane [49].

Structure chimique simplifiée

1. Chitine : $[-(C_8H_{13}O_5N)_n-]$
2. Chitosane : $[-(C_6H_{11}O_4N)_n-]$

La structure moléculaire du chitosane peut être représentée par la formule suivante :

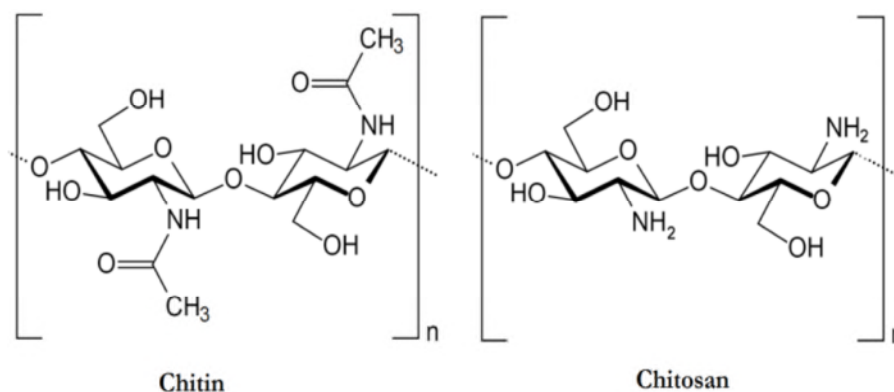


Figure I 8 : La répétition des unités de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine

I.1.3.4. Propriétés du Chitosane :

Le chitosane présente plusieurs propriétés intéressantes :

1. **Biocompatibilité et biodégradabilité** : Le chitosane est bien toléré par les tissus biologiques et se dégrade facilement sous l'action d'enzymes présentes dans l'organisme.
2. **Propriétés antimicrobiennes** : Son activité antimicrobienne le rend particulièrement adapté aux applications médicales et aux produits de soins personnels.
3. **Capacité filmogène et adhésive** : Il forme des films et des gels, ce qui le rend précieux pour l'emballage alimentaire et la libération contrôlée de médicaments.
4. **Chélation des métaux** : Sa capacité à se lier aux ions métalliques en fait un excellent agent pour la purification de l'eau et la décontamination.

I.1.3.5. Principales applications de chitosane :

Le chitosane trouve de nombreuses applications grâce à ses propriétés remarquables. Dont la structure unique lui confère de nombreuses propriétés précieuses dans les domaines médical, pharmaceutique, cosmétique, industriel et environnemental [50].

1. Domaine médical et pharmaceutique :

- **Pansements et dispositifs médicaux** : Grâce à ses propriétés hémostatiques et antimicrobiennes, le chitosane est utilisé dans la fabrication de pansements favorisant la cicatrisation des plaies.
- **Implants et matériaux de régénération tissulaire** : Sa biocompatibilité en fait un excellent matériau pour les implants et les matrices destinées à la régénération de tissus tels que l'os, le cartilage et la peau.
- **Libération contrôlée de médicaments** : Il sert de matrice pour la délivrance ciblée et prolongée de médicaments, améliorant ainsi leur efficacité thérapeutique.

2. Secteur alimentaire :

- **Emballage alimentaire** : Le chitosane est employé dans la fabrication de films comestibles et biodégradables, contribuant à prolonger la durée de conservation des aliments tout en réduisant les déchets plastiques.
- **Revêtements alimentaires** : Il est utilisé pour élaborer des revêtements comestibles qui préservent la fraîcheur des fruits et légumes en limitant la croissance microbienne et la perte d'humidité.

3. Cosmétique et soins personnels :

- **Produits de soins de la peau** : Le chitosane est intégré dans les crèmes, lotions et masques pour ses propriétés hydratantes, apaisantes et anti-âges.
- **Produits capillaires** : Il est utilisé dans les shampooings, après-shampooings et traitements capillaires pour renforcer les cheveux, améliorer leur brillance et prévenir les pellicules.

4. Applications environnementales :

- **Traitement des eaux usées** : Le chitosane est utilisé comme adsorbant pour éliminer les contaminants organiques et les métaux lourds des eaux usées industrielles et municipales.
- **Décontamination des sols** : Il peut être utilisé pour décontaminer les sols pollués par des produits chimiques toxiques ou des métaux lourds, facilitant ainsi la réhabilitation des sites industriels abandonnés.

5. Applications industrielles :

- **Fabrication de membranes** : Le chitosane est utilisé pour produire des membranes sélectives destinées à la filtration et à la séparation de composés chimiques dans les industries pharmaceutique, alimentaire et chimique.
- **Revêtements industriels** : Il est employé comme agent de protection et de revêtement pour préserver les surfaces métalliques de la corrosion et de l'usure.

I.2. Matériau mésoporeux MCM-41 :

I.2.1. Généralité :

La MCM-41 en anglais Mobil Composition of Matter no41 est un dérivé de la silice doté de propriétés remarquables. Il présente un réseau poreux hautement ordonné avec des pores de 2 à 10 nm de diamètre, de grands volumes poreux, des surfaces BET élevées, (sachant que La méthode d'analyse d'adsorption de gaz décrite par Brunauer, Emmett et Teller (BET) est une technique utilisée pour déterminer la surface spécifique des matériaux.), une forte capacité adsorption ainsi qu'une excellente biocompatibilité et non-toxicité. De plus, il affiche une stabilité thermique exceptionnelle et de nombreux groupes silanol en surface. Grâce à sa structure mésoporeuse régulière, le MCM-41 est considéré comme l'un des meilleurs supports pour le transport et la libération contrôlée de médicaments. Il peut être facilement fonctionnalisé avec diverses molécules, permettant ainsi d'ajuster le dosage du médicament et le taux de libération en modifiant le diamètre des pores et les groupes fonctionnels de surface. En d'autres termes, il est possible de concevoir des supports sur mesure pour optimiser le chargement et la libération des agents thérapeutiques. La présence abondante de groupes silanol sur la MCM-41 offre une grande flexibilité pour modifier sa surface et obtenir des systèmes de délivrance de médicaments (DDS) efficaces [51].

I. 2.2. Préparation de MCM-41

La préparation du MCM-41 a été rapportée pour la première fois en 1992 par des chercheurs au sein des laboratoires de la société Mobil oil, qui cherchaient à créer des matériaux avec des pores plus larges que ceux des zéolites. Le terme MCM signifie Mobile Composition de la matière. La synthèse repose sur la condensation de précurseurs de silice, comme le silicate de sodium ou le tétraéthylorthosilicate (TEOS), en présence d'un tensioactif cationique dans un milieu basique [52]. Cette méthode est une adaptation de la technique développée par Stöber en 1968 pour obtenir des nanoparticules de silice. En pratique, on mélange généralement le TEOS avec un tensioactif cationique, tel que le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), à une température de 30 à 60 °C et à un pH de 11. Les nanoparticules se forment alors grâce à un procédé sol-gel catalysé en milieu [53]. Dans la

première étape, l'hydrolyse de l'alcoxyde se produit. Les groupes silanol issus de cette réaction se condensent ensuite pour former des liaisons siloxanes (Si-O-Si) et créer une structure tridimensionnelle. Vient ensuite la formation de micelles cylindriques par le tensioactif, qui jouent un rôle crucial en servant de moule pour les pores. Le tensioactif cationique attire les espèces de silice chargées négativement, lesquelles s'assemblent autour des micelles pour constituer une structure tubulaire de silice. La croissance de la nanoparticule se poursuit jusqu'à ce que l'accumulation de charges négatives empêche tout développement supplémentaire. La taille, la forme hexagonale et la régularité des particules dépendent de paramètres tels que la température, la vitesse d'ajout, l'agitation et la quantité de catalyseur utilisée par rapport au TEOS [53,54]. Enfin, il est nécessaire d'éliminer le tensioactif contenu dans les pores. Pour ce faire, trois méthodes sont généralement utilisées : le reflux dans un alcool acidifié à l'acide chlorhydrique, le traitement au nitrate d'ammonium ou la calcination. Ces procédés rompent l'interaction électrostatique entre les têtes cationiques du tensioactif et les silicates anioniques, permettant ainsi d'extraire le tensioactif des mésopores et de finaliser la formation des particules (voir Figure I.9) [55].

I. 2.3. Structure de la MCM-41 :

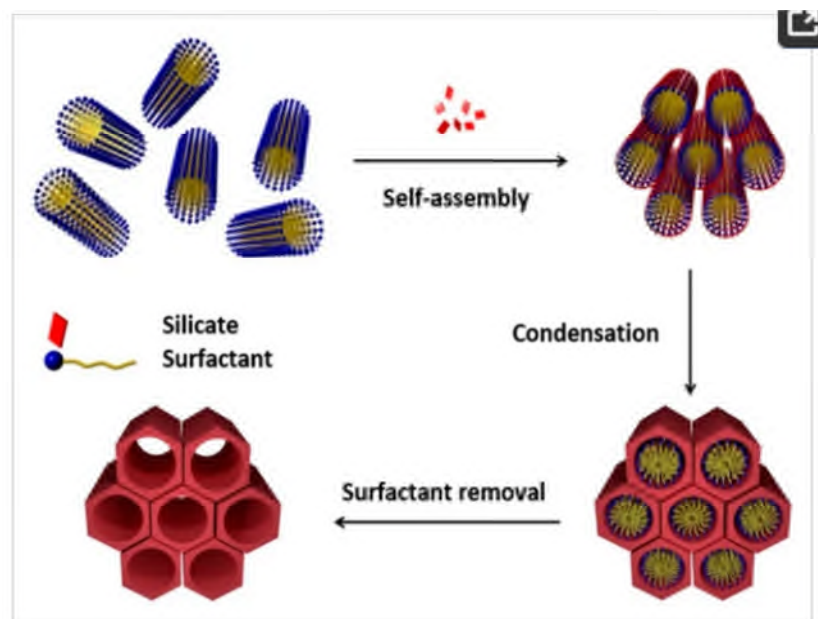


Figure I.9 : Préparation du MCM-41 [56].

I. 2.4. Application :

La MCM-41 se distingue par sa structure mésoporeuse bien ordonnée, sa surface spécifique élevée et sa grande capacité à être modifiée, ce qui lui confère une polyvalence remarquable dans divers domaines d'application.

Chapitre I : synthèse bibliographique

Au cours des deux dernières décennies, la recherche sur les nanomatériaux innovants destinés aux applications environnementales, catalytiques et biomédicales a connu un développement rapide. Parmi ces matériaux, les silices mésoporeuse se distinguent par leur remarquable stabilité thermique et chimique, une surface spécifique pouvant atteindre 1 000 m²/g, des canaux de 2 à 10 nm de diamètre, ainsi qu'un volume de pores supérieur à 0,90 cm³/g. De plus, leurs propriétés de surface et leur morphologie sont ajustables, ce qui en fait l'un des matériaux les plus prometteurs pour ces applications. La silice MCM-41, appartenant à la famille des M41S, est particulièrement prisée pour sa structure hexagonale 2D ordonnée à longue portée, caractérisée par des pores cylindriques et des parois en silice amorphe. Ce matériau est généralement synthétisé par la méthode sol-gel en milieu aqueux, à partir d'un alcoxy silane qui subit une hydrolyse et une condensation en présence d'un tensioactif cationique [57]. De nombreuses études ont exploré divers nanotransporteurs, incluant des matériaux organiques, inorganiques et polymères, tels que le graphène, les nanotubes de carbone, la silice mésoporeuse, les liposomes et les structures nanostructures en oxyde métallique, pour l'encapsulation d'enzymes. Ces nanomatériaux se sont révélés particulièrement prometteurs en raison de leur capacité à offrir des plateformes robustes permettant d'améliorer la fonctionnalité et l'efficacité des enzymes. Toutefois, leur utilisation soulève encore plusieurs défis, notamment en matière de stabilisation, de toxicité et d'accumulation dans les organismes vivants. La toxicité constitue un enjeu majeur, car ces nanomatériaux peuvent pénétrer les tissus et les cellules, entraînant potentiellement un stress oxydatif, une inflammation ou encore des effets génotoxiques [58].

Les supports inorganiques sont largement exploités pour l'immobilisation de catalyseurs chiraux homogènes, en raison de leur rigidité mécanique ainsi que de leur résistance aux solvants et aux variations de température. Les oxydes mésoporeux, comme la silice, trouvent des applications dans divers domaines, notamment l'électronique, la photonique, la sorption et la catalyse. Ces systèmes mésoporeux organisés suscitent un intérêt particulier en raison de leur grande surface spécifique, du contrôle précis de la taille et du volume des pores, ainsi que de leurs architectures de charpente uniques. Parmi les structures les plus étudiées, on retrouve les pores cylindriques disposés de manière Hexagonale, caractéristiques des matériaux MCM-41 et SBA-15 (Santa Barbara Amorphe) [59].

I.3. Biofilms :

Ces films sont composés des polymères naturels tels que l'alginate de sodium, la cellulose, la caséine, le chitosane, la gélatine, l'amidon, etc. et sont donc biodégradables. De récentes initiatives dans l'industrie de l'emballage alimentaire -par exemple- ont conduit au développement de films comestibles et biodégradables, alternatives durables aux plastiques synthétiques à base de polymères. Biocompatibles et biodégradables, ces films servent de revêtements protecteurs sur les surfaces alimentaires et sont conçus pour prolonger la durée de conservation en les protégeant de l'oxydation, de l'humidité et de la détérioration microbienne [60].

Les récentes avancées dans le domaine des films biopolymères ont permis le développement de films hauts performance, bloquant les UV [61], nano-conçus et intelligents [62], sensibles au pH [63], ainsi que de films multicouche, thermoscellables et actifs [64].

Ces matériaux avancés préviennent non seulement la détérioration des aliments, mais facilitent également leur détection précoce. Cependant, le succès commercial de ces films, développés en laboratoire, reste difficile en raison de propriétés mécaniques, barrières, thermiques et optiques inférieures à celles des films synthétiques.

I.4. Les colorants :

I.4.1. Définition des colorants

Un colorant est une substance chimique naturelle ou synthétique utilisée pour apporter de la couleur à un matériau (textile, aliment, cosmétique, papier, etc.). Les colorants se fixent généralement de manière permanente sur leur support grâce à des liaisons chimiques ou physiques.

I.4.2. Origine des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur origine :

Colorants naturels : Extraits de plantes (indigo, curcumine), d'animaux (cochenille pour le rouge carmin) ou de minéraux (ocre). Utilisés depuis l'Antiquité.

Colorants synthétiques : Découverts au XIX^e siècle (premier colorant synthétique: la mauvéine en 1856). Fabriqués à partir de dérivés du pétrole ou de la chimie organique.

I.4.3. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon différents critères :

a) Selon leur solubilité

Colorants solubles (utilisés en teinture textile, alimentaire) :

Colorants directs (fixation directe sur les fibres)

Colorants réactifs (liaison chimique avec la fibre)

Colorants insolubles (pigments, utilisés en peinture, plastiques)

b) Selon leur application

Textile : Colorants acides, basiques, dispersés, etc.

Alimentaire : Colorants naturels (E100-E199) ou synthétiques (E102, E133, etc.).

Industriels : Pigments pour peintures, encres, plastiques.

c) Selon leur structure chimique

Colorants azoïques (largement utilisés, mais certains sont cancérigènes).

Colorants anthraquinoniques (stables, utilisés en textile).

Colorants triarylméthanés (couleurs vives, utilisés en encres).

I.4.4. Impacts environnementaux des colorants

Les colorants, surtout synthétiques, peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement :

Pollution de l'eau : Rejets industriels non traités contenant des métaux lourds (chrome, plomb) et des composés toxiques.

Toxicité : Certains colorants azoïques libèrent des amines cancérigènes.

Dégradation difficile : Résistance à la biodégradation, perturbant les écosystèmes aquatiques.

Surconsommation d'eau : L'industrie textile utilise de grandes quantités d'eau pour le rinçage.

I.4.5. Solutions envisagées :

Traitement des eaux usées (filtration, oxydation).

Utilisation de colorants biodégradables ou naturels.

Réglementations strictes (REACH en Europe, interdiction de certains colorants toxiques).

En conclusion, bien que les colorants jouent un rôle essentiel dans de nombreux secteurs, leur production et leur rejet doivent être contrôlés pour limiter leur impact environnemental.

[65,66].

I.5. Adsorption :

I.5.1. Définition de l'Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel des atomes, ions ou molécules (adsorbats) se fixent à la surface d'un solide ou d'un liquide (adsorbant), formant une couche superficielle. Ce processus diffère de l'absorption, où une substance est incorporée en volume dans une autre phase.

I.5.2. Types d'Adsorption

Adsorption Physique (Physisorption) : ce type d'adsorption est caractérisée par :

- Une faible énergie de liaison (forces de Van der Waals).
- Elle est réversible et souvent multimoléculaire.

Exemple : Adsorption de gaz sur charbon actif.

Adsorption Chimique (Chimisorption) : ce type d'adsorption est caractérisée par :

- Des liaisons fortes (covalentes ou ioniques).
- Elle est irréversible et généralement unimoléculaire.

Exemple : Adsorption d'hydrogène sur métaux catalytiques.

I.5.3. Méthodes d'Adsorption

- o *Adsorption en Lit Fixe* : Passage d'un fluide à travers un lit d'adsorbant (ex. traitement des eaux).
- o *Adsorption par Batch* : Contact direct adsorbant/adsorbat en milieu agité.
- o *Chromatographie d'Adsorption* : Séparation basée sur l'affinité différentielle.
- o *Membranes Absorbantes* : Matériaux poreux fonctionnalisés (ex. polymères).

I.5.4. Facteurs Influençant l'Adsorption :

Plusieurs paramètres peuvent influencer le phénomène de l'adsorption, on cite :

- La nature de l'Adsorbant : Surface spécifique, porosité (ex. zéolites > silice).
- Les propriétés de l'Adsorbat : Polarité, taille moléculaire.
- La température : La physisorption diminue avec T, la chimisorption peut augmenter.
- Le pH du milieu: Influence la charge de surface (ex. adsorption des métaux lourds).
- La concentration : Modélisée par les isothermes de Langmuir/Freundlich. [67, 68,69].

Partie expérimentale

Chapitre II :

Matériels et méthodes

II. 1. Matériels utilisés :

La verrerie utilisée pour préparer ou conserver les échantillons est :

- | | |
|--|-----------------------|
| -Éprouvette gradué | -Entonnoir en verre |
| -Erlenmeyers | -Etuve |
| -Béchers mortier. | - Balance analytiques |
| -Fioles jaugées avec des volumes variables | -Balance analytiques |
| -Entonnoir en verre | -Agitateur magnétique |
| | -Boite pétrie |

Tout le matériel utilisé est au préalable rincé avec les solvants appropriés (eau distillés).

II .1.1. Alginate de sodium :

L'alginate de sodium utilisé possède une masse molaire moyenne en nombre (M_n) et en masse (M_w) d'environ 195 000 et 350 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement, avec un indice de polymolécularité (I_p) de 1,8 et un rapport entre les résidus mannuronate et guluronate (M/G) de 0,5. Il est fourni par la société Degussa (Essen, Allemagne), ainsi l'alginate de sodium extrait avec succès au laboratoire à l'université de Sidi Bel Abbes à partir des plantes marines par BOUDOUAIA N. et al (Appl Water Sci 9, 91) (2019).

II. 1.2. Chitosane :

Le chitosane, d'une masse molaire moyenne en masse d'environ 200 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a été extrait localement à partir des déchets de carapaces de crevettes de Beni Saf et de Ghazaouete. Il a été caractérisé avec succès au laboratoire LAEPO de l'Université de Tlemcen par KAHOUADJI C. et al (réf : proceeding conference ; 2ème Sém SNC'25 -p12, 2025)

II. 1.3. MCM-41 :

La synthèse du MCM-41 a été préparée à partir de la bentonite de Maghnia (willaya de Tlemcen) comme source de silice et d'aluminium. Caractérisé avec succès au laboratoire de LAEPO de l'Université de Tlemcen par ALI DAHMAN T. et al (réf protocole: C R C Volume 17, Issue 1, 2014, Pages 1-6).

II. 1.4. Bleu de Méthylène :

Le bleu de méthylène utilisé est un colorant textile en poudre, de formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de masse molaire de $319,86 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il a été fourni par la société Sigma-Aldrich.

II. 2. Préparation des films :

II. 2.1. Films d'alginate de sodium/Chitosane :

Le film d'alginate de sodium/Chitosane (Alg/Chs) a été préparé par coulage/évaporation du solvant selon la procédure suivante : **deux solutions ont été préparées:**

- Une solution d'alginate de sodium à 1 % (w/w) a été obtenue en dissolvant 2g de poudre d'alginate de sodium dans 200 ml d'eau distillée (pH = 6,5), sous agitation continue pendant environ 24 heures à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique. La première solution ainsi préparée a été filtrée sous vide pour éliminer les contaminants résiduels, puis distribuée dans des boîtes de Pétri et séchée à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 à 48 heures. Une fois complètement sec, le film est retiré des boîtes de Pétri et conservé dans des dessiccateurs.

-La solution du chitosane a été préparée selon la même procédure que précédemment, en utilisant une solution aqueuse d'acide acétique à 0,17 M. Les deux solutions sont mélangées dans une proportion de 90% Alginate et 10 % Chitosane, puis agitée pendant 02 heures, la solution obtenu a été ensuite distribuée dans des boîtes de Pétri et séchée à l'air libre pendant une semaine. Une fois complètement sec, le film est retiré des boîtes de Pétri.

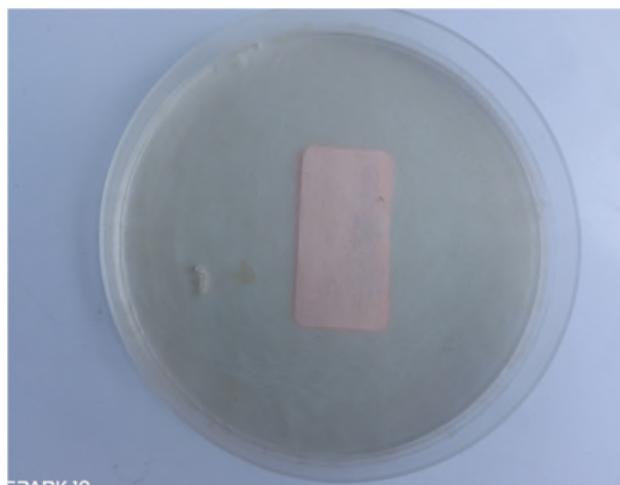


Figure II. 1 : Biofilm de 90 % alginate et 10% de chitosane
(Biofilm de 0% de MCM-41)

II.2.2.Films de composites Alg/Chs Alg /MCM-41 :

Les films de composites Alg/Chs/MCM-41 ont été préparé par un système dit « coulage/évaporation du solvant », selon la méthode suivante : une solution d'alginate de sodium à 1 % (w/w) a été préparée en dissolvant 1 g d'alginate de sodium (poudre) dans 100 ml d'eau distillée (de pH = 6,5 environ) avec agitation continue pendant environ 24 heures à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique, et la solution de chitosane a été préparée avec la même procédure citée ci-dessus mais dans une solution aqueuse d'acide acétique 0,1M.

Les deux solutions d'alginate et de chitosane protoné préparées ont été mélangées (à 90%Alg et 10%Chs) goutte à goutte sous agitation magnétique continue pendant 24 heures, à température ambiante, puis on ajoute la quantité désirée des MCM-41, pour obtenir des solutions à 0%, 10% et 20% et 30% de la MCM-41, ces mélanges sont laissés sous agitation continue pendant environ 24 heures à température ambiante.

Les solutions obtenues ont ensuite été versées dans des boîtes de Pétri et séchées à L'air libre pendant une semaine. Les films composites formés ont ensuite été retirés des boîtes de Pétri. Quatre films ont été préparés, ils ont été nommés 0%, 10% 20% et 30% correspondant aux ratios des MCM-41 0%, 10% et 20% et 30% respectivement.

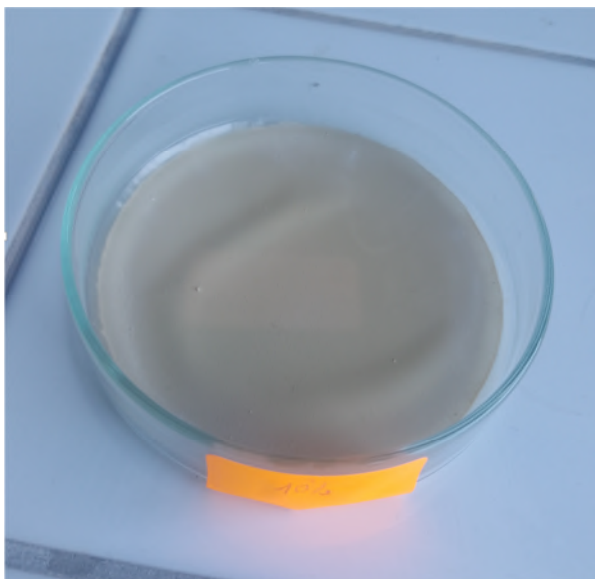


Figure II. 2 : Biofilm de 10% de MCM-41

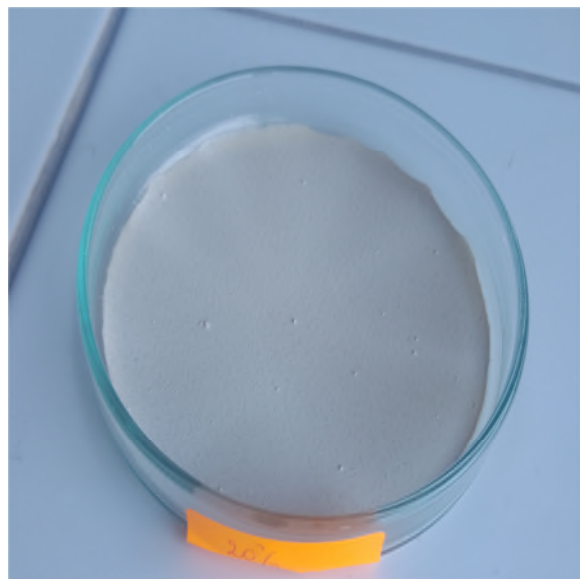


Figure II. 3 : Biofilm de 20 % de MCM-41

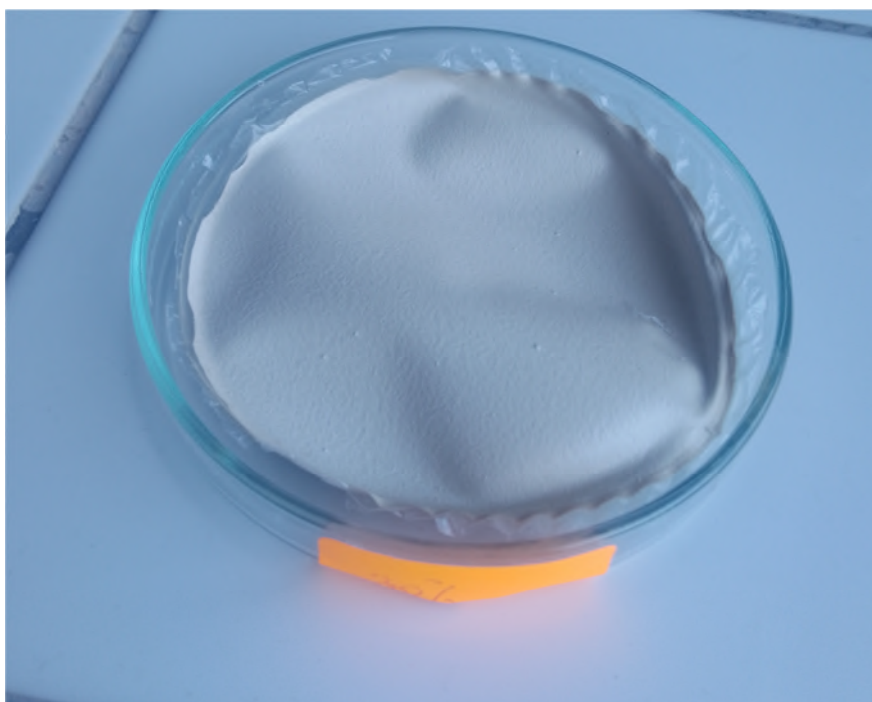


Figure II. 4: Biofilm de 30 % de MCM-41.

II.3. Caractérisation des films :

II.3.1. Analyse par le DRX :

Les diagrammes DRX des échantillons ont été obtenus avec le diffractomètre à rayons X ULTIMA IV (Rigaku, Tokyo, Japon), fonctionnant avec un rayonnement de cuivre $K\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) à 40 kV et 30 mA. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante avec 2θ variant entre 2 et 40°, une vitesse de balayage de 2° min^{-1} et un pas de $0,02^\circ \text{ min}^{-1}$ et un pas de $0,02^\circ$.

II. 3.2. . Analyses thermogravimétriques par ATG :

Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées à l'aide de l'ATG haute résolution (TA Instruments Q Series Q600 SDT). Un échantillon de 10 mg, finement broyé, a été chauffé dans un creuset en platine ouvert, avec une vitesse de chauffage de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sur une plage de température de 50 à 800 °C, sous un flux d'atmosphère d'azote de 100 ml min^{-1} .

II. 3.3. Caractérisation FTIR :

La spectroscopie FTIR est une technique privilégiée pour l'identification des groupes chimiques spécifiques présents dans l'alginate de sodium et le chitosane. Elle permet de détecter de manière significative l'apparition ou la disparition de certaines bandes, ce qui est particulièrement pertinent lors de la formation du complexe Alg/Chs au cours des différentes étapes de synthèse des films. Les spectres FTIR des films ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR-ATR Bruker, dans la plage 400-4000 cm^{-1} .

II. 3.4. La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) :

Les analyses par fluorescence des rayons X ont été réalisées à l'aide de la spectroscopie de fluorescence X (XRF). Cette technique repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches internes des atomes. Il convient de souligner que la XRF est une méthode d'analyse non destructive, permettant d'obtenir des informations quantitatives sur la composition élémentaire d'un échantillon en exploitant la fluorescence émise dans le domaine des rayons X. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil de marque Thermo Scientific, modèle PTS21662.

II. 4. Étude d'adsorption.

4.1. Préparation et étalonnage de Bleu de Méthylène:

Le Bleu de méthylène, un colorant textile cationique, a été sélectionné pour les tests d'adsorption. Des solutions stock de MB à une concentration de 1 g.L^{-1} ont été préparées dans de l'eau doublement distillée. Toutes les solutions de travail aux concentrations souhaitées ont été obtenues **par dilutions successives**.

La structure chimique du colorant est présentée dans la figure ci-dessous.

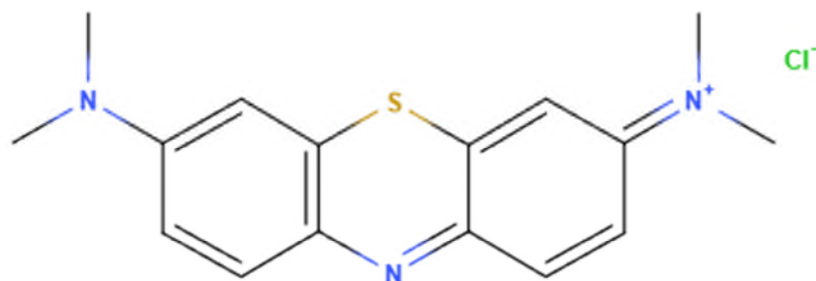


Figure II.5 : Structure chimique du colorant Bleu de Méthylène.

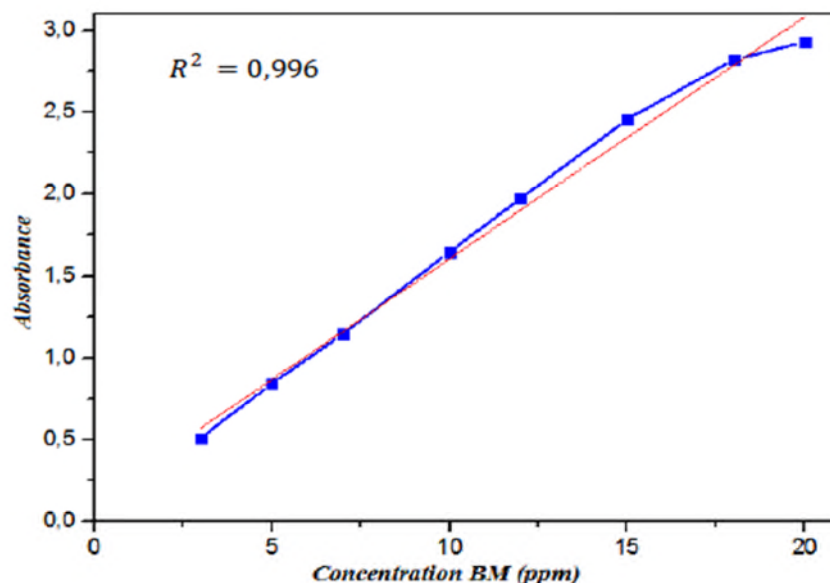


Figure II.6 : Courbe d'étalonnage du colorant Bleu de méthylène.

4.2. Protocole d'adsorption :

Les performances d'adsorption de Bleu de méthylène sur nos biofilms ont été étudiées en fonction de trois paramètres ; le temps de contact, le pH de la solution et la température du milieu. En bref, dans ces essais, 1 cm² de film Alg/Cs/MCM-41 a été immergé dans 50 mL de solutions du colorant dans des conditions prédéfinies de pH, de concentration de colorant et de température, pendant une durée déterminée. Après le test d'adsorption, la concentration résiduelle de MB a été mesurée à l'aide d'un appareil de spectroscopie UV-visible à λ_{max} du colorant.

Le taux d'élimination de la MB (on l'appelle aussi efficacité d'adsorption) (%), et la quantité d'adsorption (q_e en mg/g) ont été calculées respectivement selon les équations 1 et 2:

$$\% \text{ d'adsorption} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (2)$$

C_0 : concentration initiale de Bleu de méthylène (mg/L).

C_t : concentration de Bleu de méthylène au temps t (mg/L).

q_e : capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

V : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

Chapitre III:
Résultats et discussions

III. 1. Caractérisation des films :

III. 1.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR :

Les spectres FTIR des biofilms composites préparés de MCM-41, d'alginate et de chitosane, MCM-41 0%, MCM-41 10%, MCM-41 20% et MCM-41 30% sont représentés dans les Figures : III.1 III.2 III.3 III.4 et III .5.

Spectroscopie infra rouge du MCM-41 100% :

Le spectre infrarouge 100% MCM-41

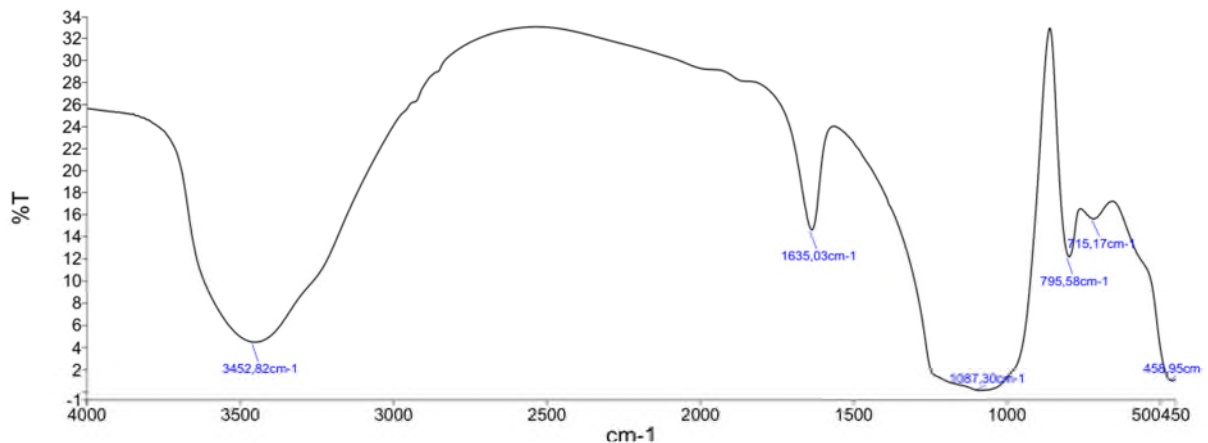


Figure III. 1 : spectre IR Alg/Chs 100% MCM-41

- Les bandes caractéristiques des groupements OH sont observées vers 3452 cm^{-1} , et vers 980 cm^{-1} attribuées aux vibrations des groupements silanols. Une bande large et intense est observée vers $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ due aux vibrations des groupements siloxanes. La déformation des molécules d'eau est observée vers 1635 cm^{-1} .

Spectroscopie infra rouge du film MCM-41 0%

Le spectre infra rouge du film MCM-41 0% qui correspond à 50% d'alginate et 50% de chitosane est présenté sur la figure III.2

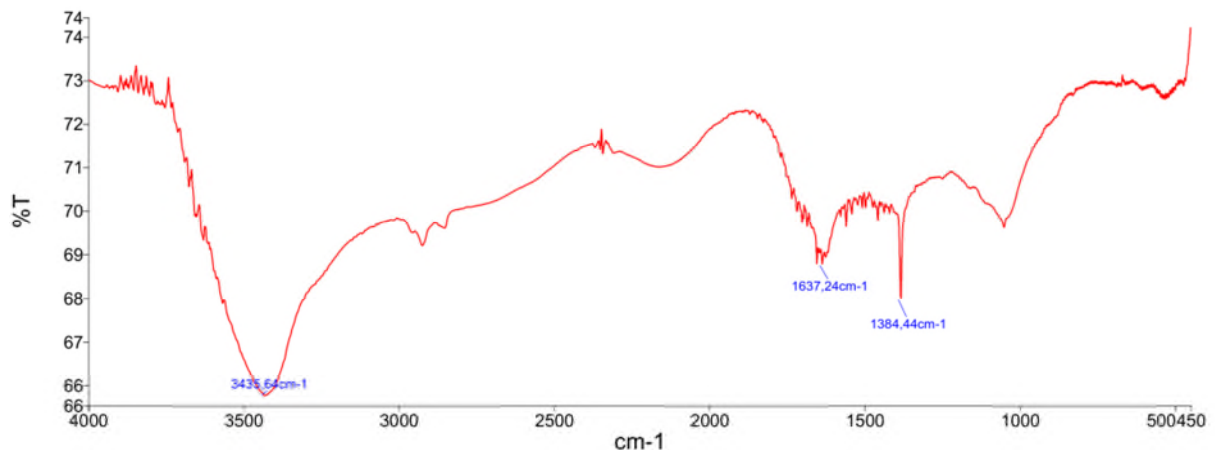


Figure III.2 : spectre IR film Alg/Chs 0%MCM-41

- $3435,64\text{ cm}^{-1}$ une large bande caractéristique des groupements OH en chevauchement avec le groupement amine.
- 2928 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements C-H
- 1637 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements carboxylate asymétriques.
- 1384 cm^{-1} : bande caractéristique des groupements carboxylate COO^- symétriques de l'alginate de sodium.
- 1080 cm^{-1} bande caractéristique des vibrations C-N du chitosane

-Spectroscopie infra rouge du film MCM-41 10%

Le spectre infra rouge du film MCM-41 est présenté sur la figure **III.3**

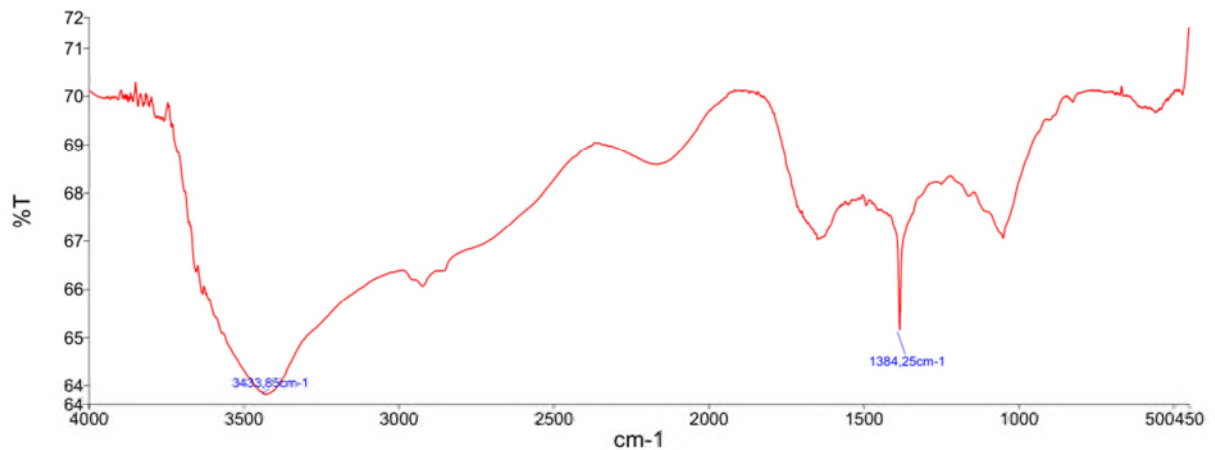


Figure III.3: spectre IR Alg/Chs 10% MCM-41 :

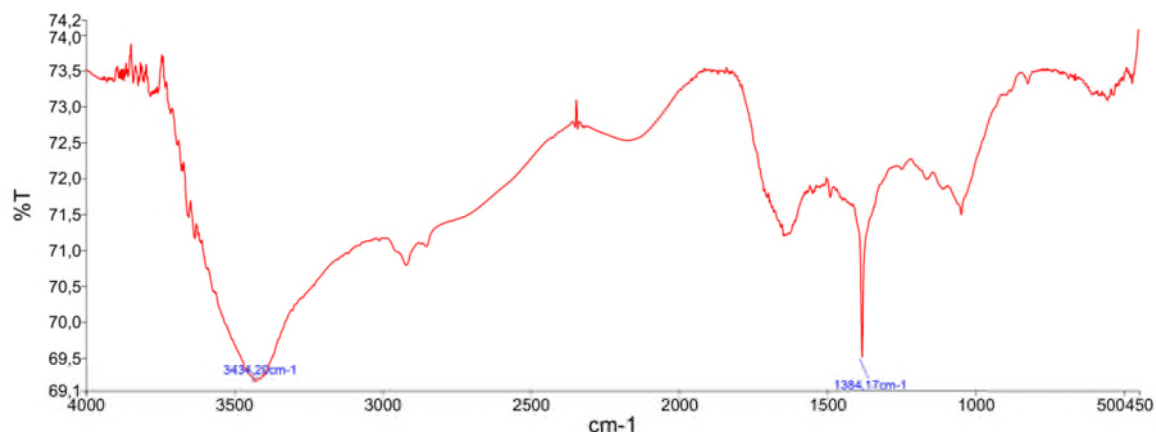


Figure III.4: spectre IR Alg/Chs 20% MCM-41 :

Spectroscopie infra rouge du film MCM-41 30%

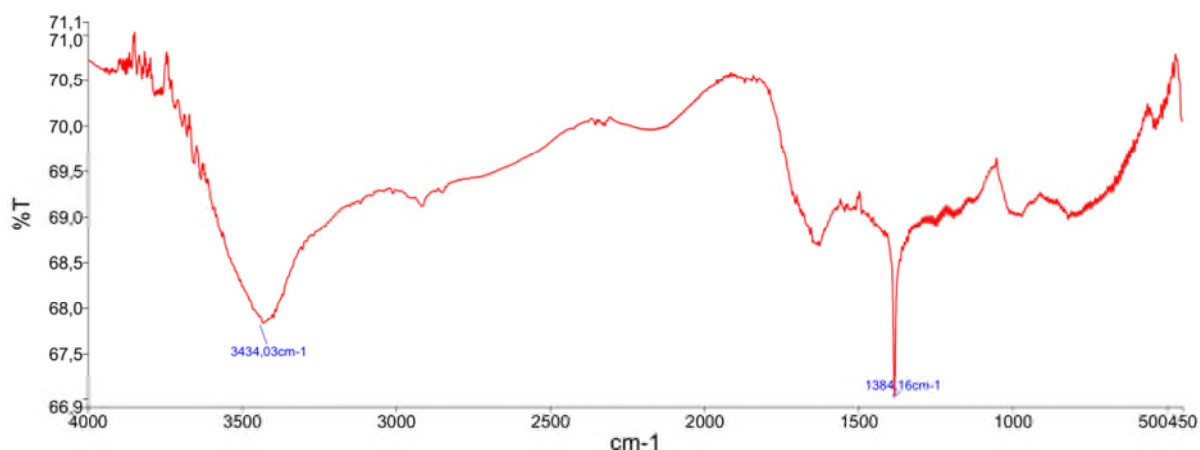


Figure III.5: spectre IR Alg/Chs 30% MCM-41 :

Les spectres Infrarouge des biofilms 10%, 20% et 30% montrent des vibrations d'étirement des groupes OH entre $3432-3436\text{ cm}^{-1}$. Les deux petits pics situent entre $2910-2927\text{ cm}^{-1}$ et $2875-2861\text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux vibrations d'élongation C-H des groupes CH_2 présents dans l'alginate et le chitosane, on note que le spectre de MCM-41 pure ne montre pas ces deux pics. Les spectres montrent ainsi une bande d'absorption un peu large et de faible intensité vers 1639 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation asymétriques des groupements carboxylate, et une bande intense et fine à environ 1385 cm^{-1} due aux vibrations des groupements carboxylate symétriques. Les vibrations des liaisons C-N du chitosane sont observées vers $1080-1100\text{ cm}^{-1}$.

III. 1.2. Comportement thermique : Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

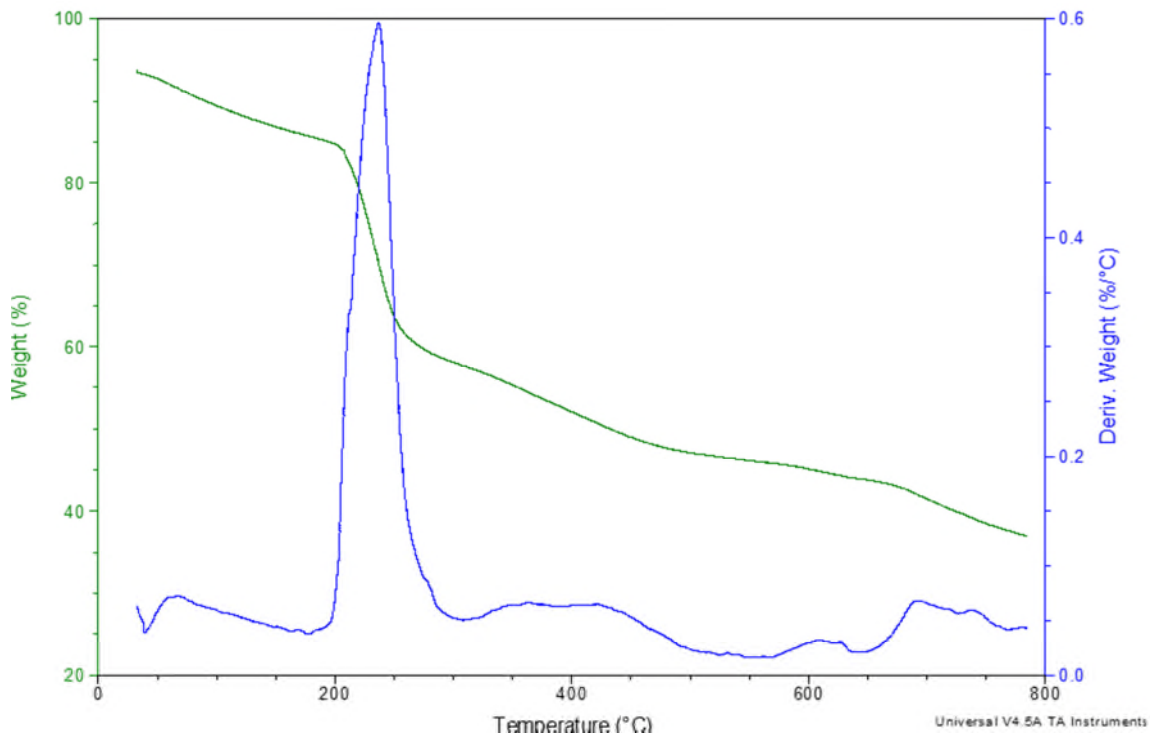
Les thermogrammes des films bio-composites 0 % MCM-41, 10% MCM-41, 20 % MCM-41 et 30%MCM-41 sont présentés respectivement dans les figures III.6, III.7 III.8. III.9. Ces thermogrammes révèlent trois phases principales de dégradation. On rappelle que tous les films contiennent les deux polysaccharides en proportion 90% alginate et 10% chitosane ; la première phase, située entre 50 et 150 °C, correspond à une perte de masse de 5 à 12 % due à l'évaporation des molécules d'eau présentes en surface (l'eau adsorbée ; humidité résiduelle des polysaccharides). [70 ,71],

La deuxième phase : une chute marquée de poids est observée entre 190 et 250 °C. Cette étape est considérée comme significative avec environ 35 % de perte de poids, ce phénomène s'explique par la dégradation thermique de l'alginate où sa dégradation typique est vers 200–300 °C (rupture des liaisons glycosidiques, décarboxylation).

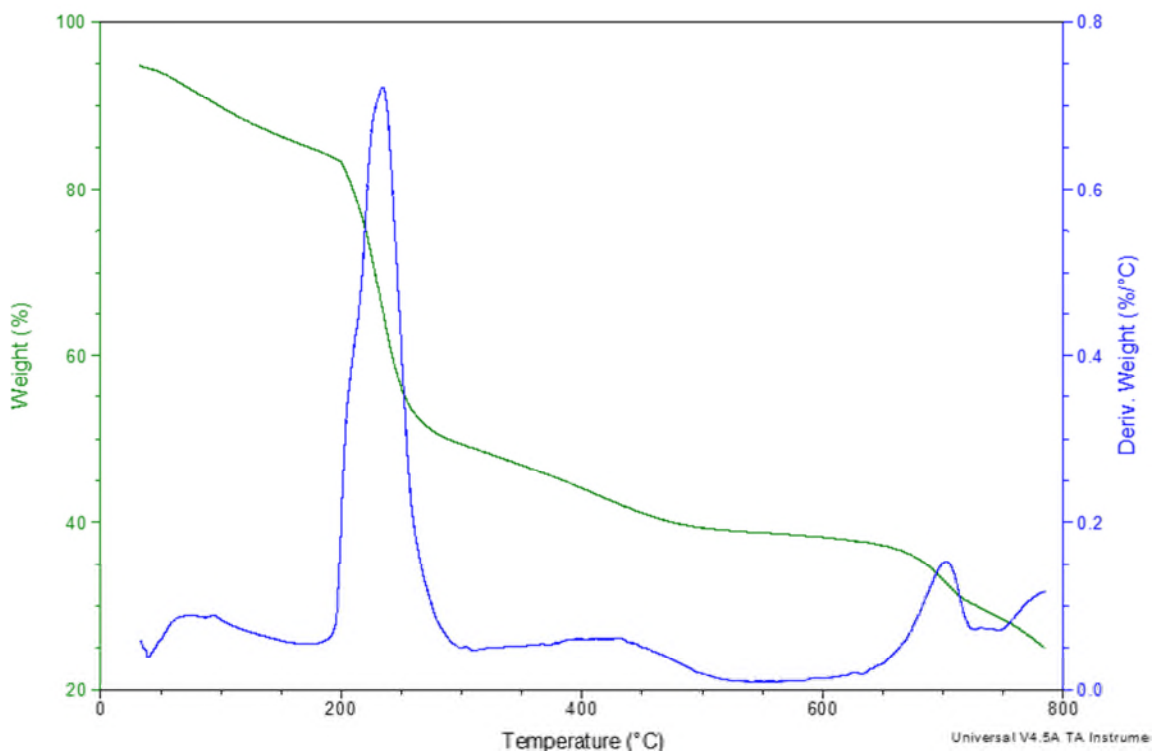
La troisième phase est observée entre 250 et 400 °C, avec une perte de poids supplémentaire d'environ 15 %, due à la dégradation du chitosane : (dépolymérisation, perte de groupes acétyle/amine).

Finalement on observe une perte faible dans la zone thermique supérieure à >400 °C, et on trouve une masse résiduelle: environ 40–45 %, visible par le plateau final, cette masse inclut le MCM-41 + résidus carbonés, sachant que le MCM-41 est un matériau inorganique stable jusqu'à 800 °C (pas de perte de masse attendue).

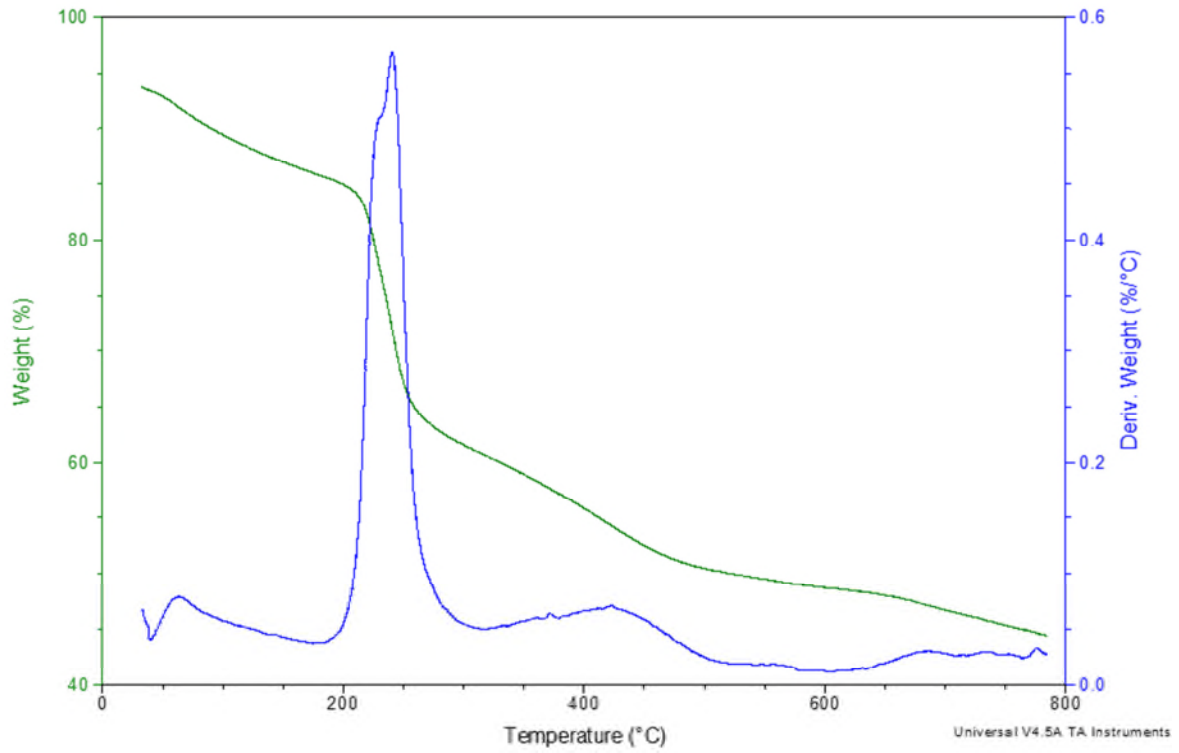
Ces résultats confirment la bonne stabilité thermique des films à base d'alginate, de chitosane et de la MCM-41 et ils confirment également la proportion de matière organique (alginate + chitosane) par rapport la matière inorganique (MCM-41) dans le composite.



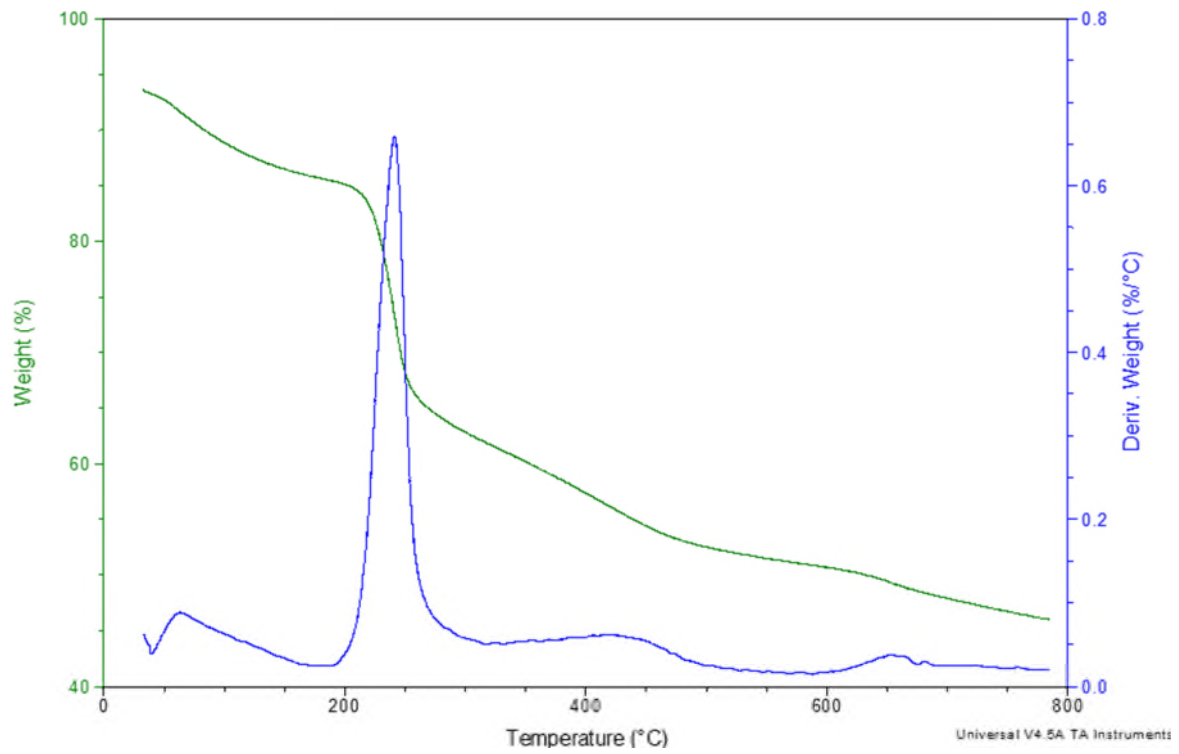
Figures III.6. Courbe ATG de film MCM-41 0%



Figures III.7. Courbe ATG de film MCM-41 10%



Figures III.8. Courbe ATG de film MCM-41 20%



Figures III.9. Courbe ATG de film MCM-41 30%

III. 1.3. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) :

Les résultats d'analyses XFR sont regroupés dans le tableau III.1

Tableau III.1 Composition chimique des bio-composites des films 0%, 10%, 20% et 30%.

Film 0%		Film 10%		Film 20%		Film 30%	
Ba	0.054	Ba	0.009	Ba	0.018	Ba	0.007
Sb	0	Sb	0	Sb	0	Sb	0
Sn	0	Sn	0	Sn	0	Sn	0
Cd	0.002	Cd	0.002	Cd	0.002	Cd	0
Pd	0	Pd	0	Pd	0	Pd	0
Ag	0	Ag	0	Ag	0	Ag	0
Bal	38.675	Bal	22.253	Bal	34.041	Bal	0
Mo	0	Mo	0	Mo	0	Mo	0
Nb	0	Nb	0.002	Nb	0.002	Nb	0
Zr	0	Zr	0	Zr	0	Zr	0
Sr	0.003	Sr	0.003	Sr	0.002	Sr	0
Rb	0.002	Rb	0.003	Rb	0	Rb	0.002
Bi	0	Bi	0	Bi	0	Bi	0
As	0	As	0	As	0	As	0
Se	0	Se	0	Se	0	Se	0
Au	0	Au	0	Au	0	Au	0
Pb	0	Pb	0.002	Pb	0	Pb	0.002
W	0.256	W	0.160	W	0.170	W	0.077
Zn	0	Zn	0.008	Zn	0	Zn	0.006
Cu	0	Cu	0.020	Cu	0.017	Cu	0.010
Ni	0	Ni	0	Ni	0	Ni	0
Co	0	Co	0	Co	0	Co	0
Fe	0.524	Fe	0.903	Fe	0.187	Fe	0.558
Mn	0.140	Mn	0.302	Mn	0	Mn	0.215
Cr	0.120	Cr	0.120	Cr	0.116	Cr	0.056
V	0	V	0	V	0	V	0
Ti	0.182	Ti	0.251	Ti	0.111	Ti	0.155
Ca	3.310	Ca	3.714	Ca	4.428	Ca	1.113
K	2.897	K	3.551	K	1.877	K	2.266
Al	0	Al	1.744	Al	0.530	Al	11.782
P	0	P	0.178	P	0	P	0.310
Si	20.329	Si	30.672	Si	3.150	Si	68.098
Cl	2.654	Cl	2.838	Cl	4.307	Cl	0.996
S	30.837	S	33.240	S	50.977	S	13.848
Mg	0	Mg	0	Mg	0	Mg	0

Les résultats montrent l'existence d'une quantité non significative de Silice (3,1) dans le film 0%, les tableaux montrent ainsi que la quantité de Si existante dans les autres films est proportionnelle au pourcentage de MCM-41 dans ces films. On note que le MCM-41 est la seule source de la silice dans nos films, cela a été confirmé par l'analyse par le XRF.

III.1.4. Analyse par la DRX :

Les données ont été prises pour des angles 2θ allant de 2 à 80 degrés avec un incrément de $0,02^\circ$. Des pics significatifs de 2θ ont été apparus.

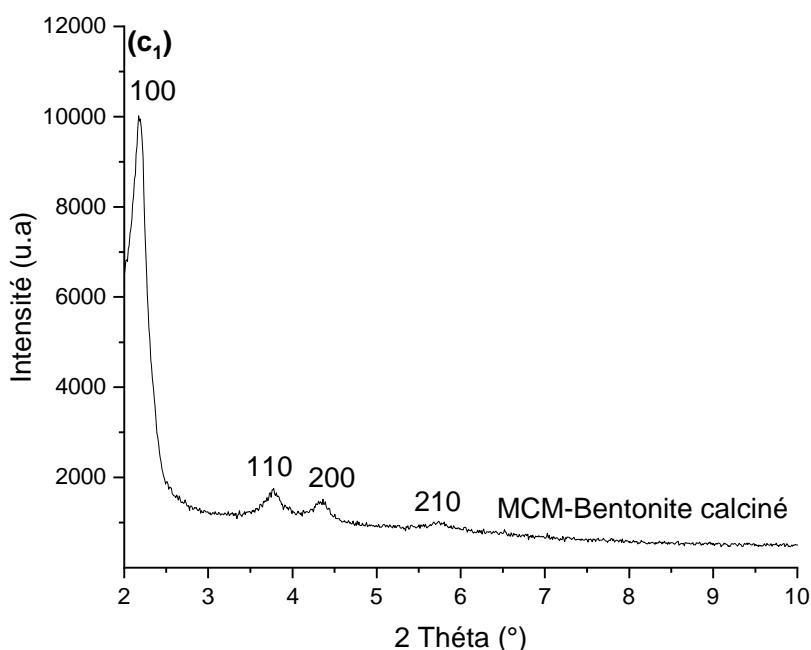


Figure III.10 : Diffractogramme 100% MCM-41.

La Figure. III.10 présente le diffractogramme du matériau mésoporeux MCM-41 qui montre plusieurs pics :

- Pic intense à environ $2-3^\circ$ (2θ) : Correspond au plan (100) de la structure mésoporeuse hexagonale.
- Deux pics plus faibles entre $3,5$ et $4,5^\circ$: plans (110) et (200) ; confirmant l'ordre à longue distance.

Le pic net à faible angle confirme la bonne organisation des mésopores.

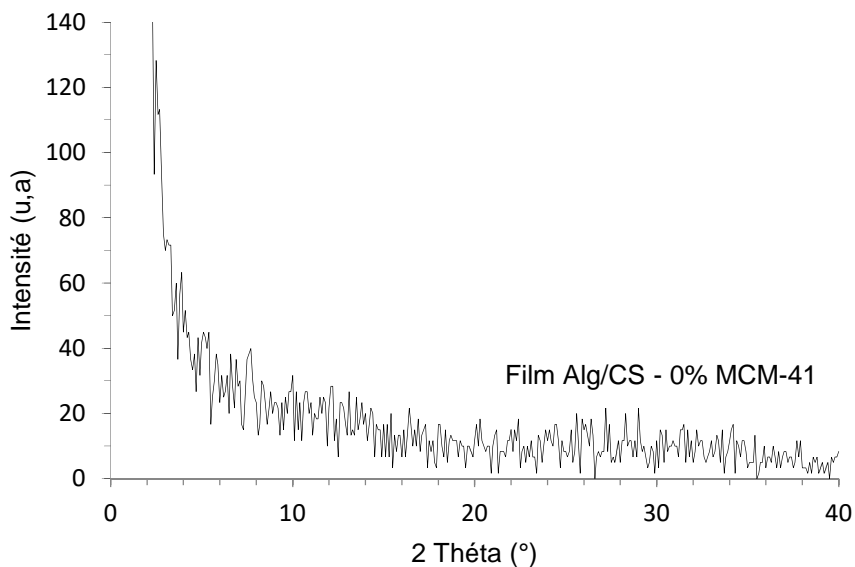


Figure III.11 Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS - 0% MCM-41

Le Diffractogramme du film biocomposite 90% Alginate-10% Chitosane sans MCM-41 (0 %) montre une région large et désordonnée sous forme une bosse large à 13–20° correspond à la domination de la nature amorphe de l'alginate (90 % de alginate de sodium).

Le chitosane est connu par sa semi-cristallinité avec des pics à environ 10° (forme hydratée) et environ 20° (forme anhydre), ici le diffractogramme montre des pics visible mais très faibles à environ 10° et 20° ce qui indique que la cristallinité du chitosane est partiellement conservée, et que sa cristallinité était fortement perturbée par l'interaction avec l'alginate (amorphe).

On note qu'une bosse aplatie suggère une forte cohésion des biopolymères Alg-Chs (liaison hydrogène, ou polaire).

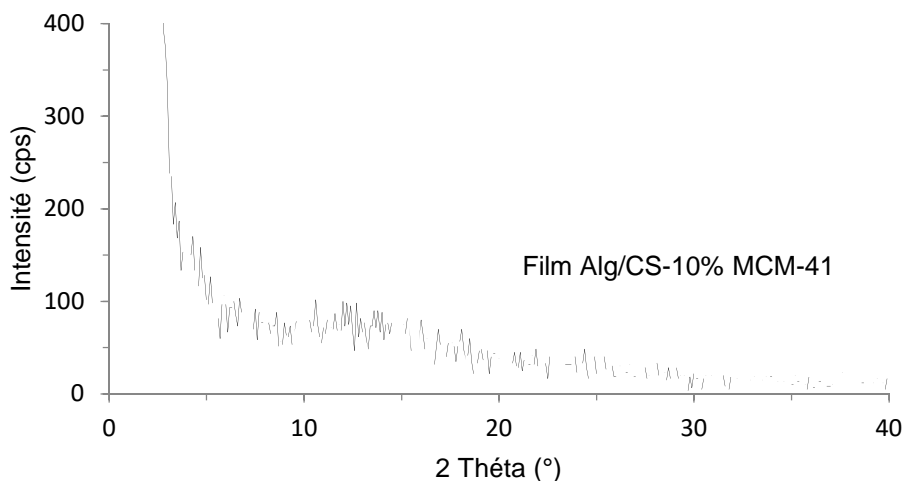


Figure III.12 Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS - 10% MCM-41

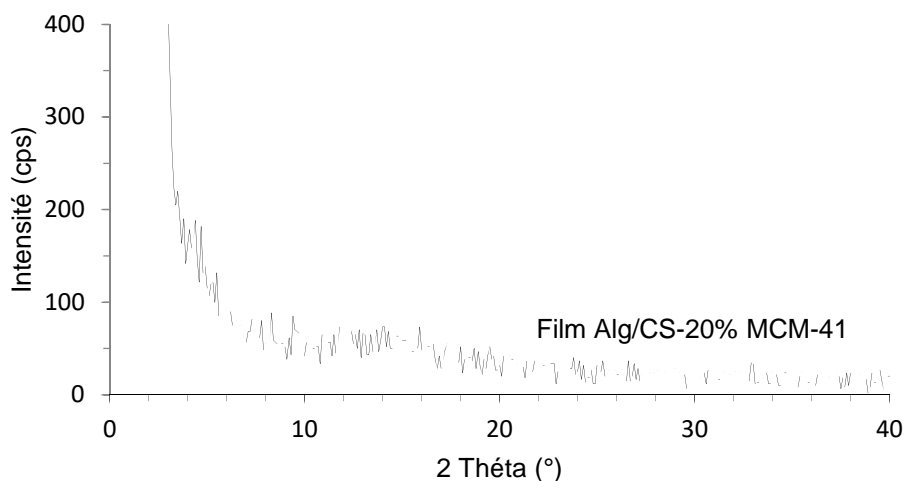


Figure III.13 Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS - 20% MCM-41

Les diffractogrammes des films biocomposites Alg/CS - 10 % et 20 MCM-41 sont presque similaires.

Par rapport aux diffractogramme du film 30%, les films 10 et 20 % montrent une bosse large plus visible à 13–20° correspond toujours à la domination de la nature amorphe de l'alginate.

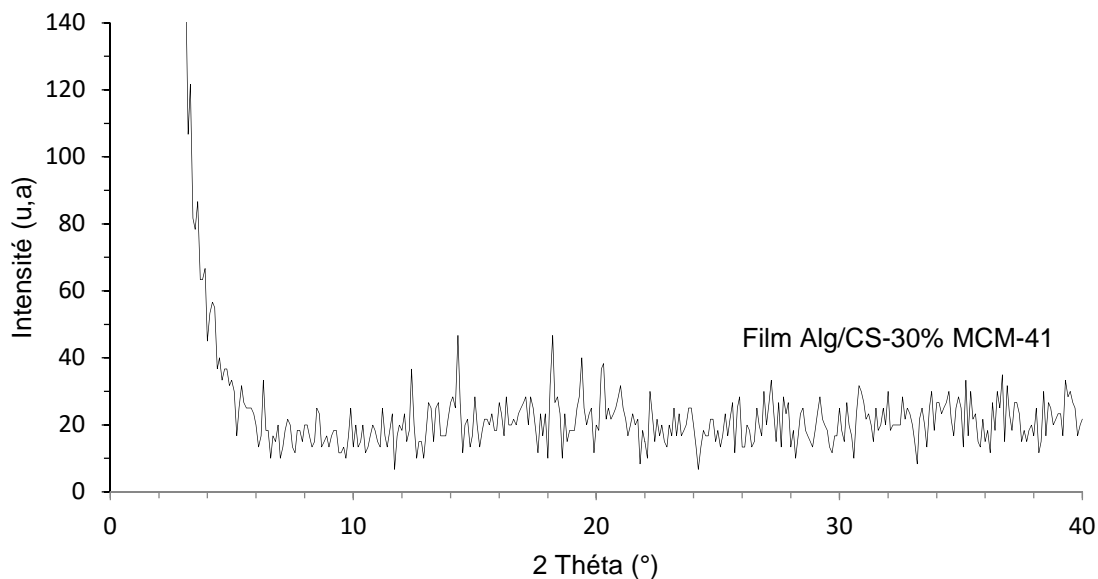


Figure III.14 Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS - 30% MCM-41

Le Diffractogramme du film biocomposite Alg/ChS - 30 % MCM-41 montre que la bosse est encore aplatie (plus large) ce qui suggère une forte cohésion de l'alginate avec le chitosane.

On observe un petit déplacement du pic à $20,2^\circ$ du chitosane peut être due à une réticulation, par exemple, interaction ionique avec l'alginate.

L'alginate amorphe domine; la cristallinité du chitosane est perturbée.

Le diffractogramme montre ainsi de nouveaux faibles pics à 14° et $18,2^\circ$ peuvent être due à l'apparition de sous-produits cristallins (par exemple, sels).

Le MCM-41 (30 %) : Contribue à son pic à faible angle : Pics à faible angle ($\sim 3^\circ$) on observe le pic s'élargit, et qu'il est beaucoup plus faible, indiquant que les pores du MCM-41 soit sont remplis ou les polymères bouchent les pores soit les pores sont affaiblis.

III.2. L'étude de l'adsorption de Bleu de méthylène :

III. 2.1 Effet du temps de contact :

Cette étude a porté sur une série des films bio-composites. Les figures III-15.16, III-17.18, III-19.20 et III-20.21 illustrent les résultats obtenus, montrant l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e , en mg/g) de ces biofilms en fonction du temps de contact

-Film Alg/ChS - 0% MCM-41

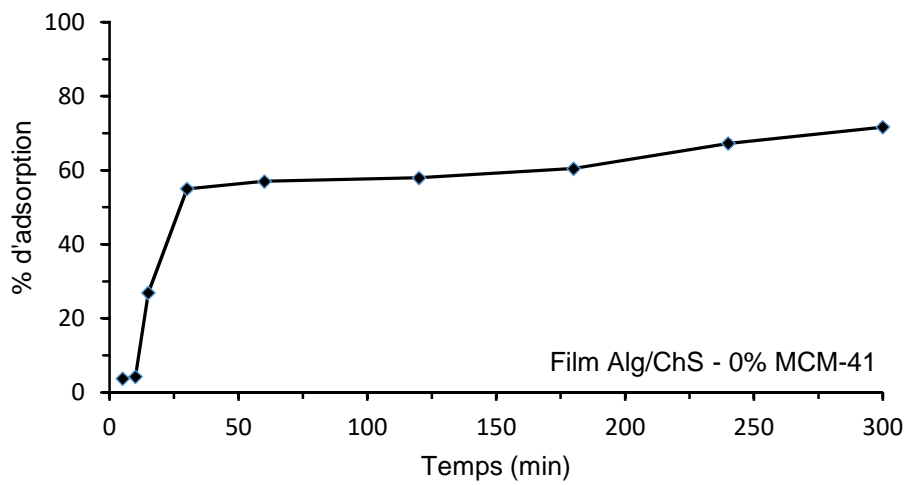


Figure III.15.pourcentage d'adsorption en fonction du temps, film 0%-MCM-41

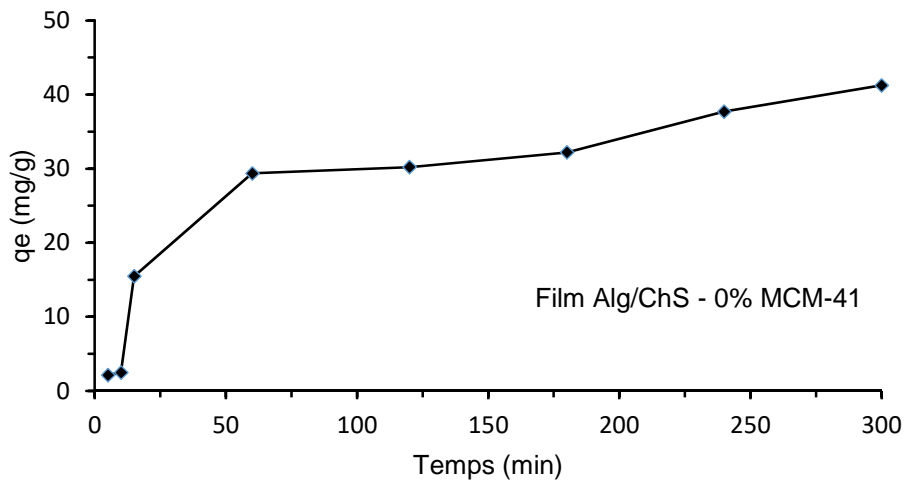


Figure III.16. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction du temps, Film 0%-MCM-

Les figures III.15.16 montre qu'à partir d'un temps de contact de 10 minutes, on observe une augmentation rapide et significative de l'adsorption du film de Na-alginate-chitosane (0%) sur le bleu de méthylène. Ce phénomène s'explique par le fait que les sites COO⁻ actifs de l'alginate, présents à la surface et dans les pores du film 0%, sont solvatés ou réarrangés, ce qui permet l'adsorption d'un plus grand nombre de molécules de bleu de méthylène en réponse à l'accroissement du temps de contact avec le biofilm, Par la suite, la courbe montre une croissance très lente de la quantité adsorbée, voire une stabilisation, cela dû généralement à une saturation des sites COO⁻ actifs.

-Film Alg/ChS - 10% MCM-41

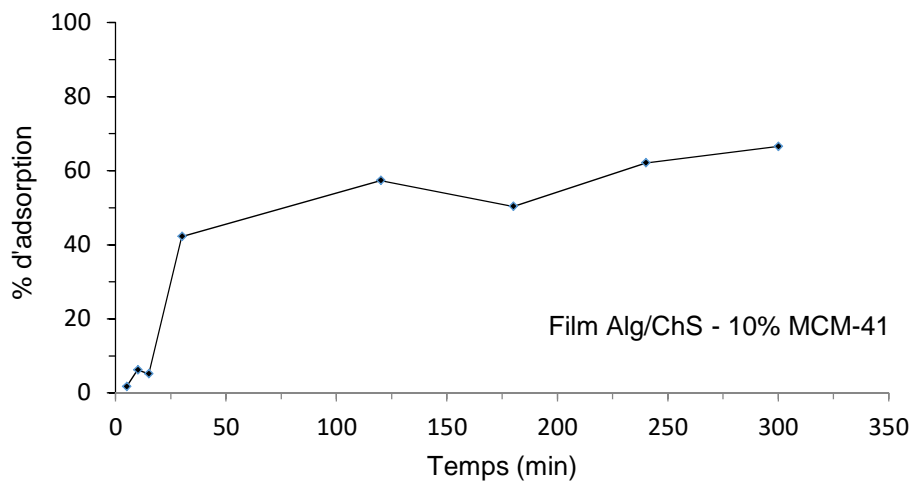


Figure III.17 : Pourcentage d'adsorption en fonction du temps 10%-MCM-41

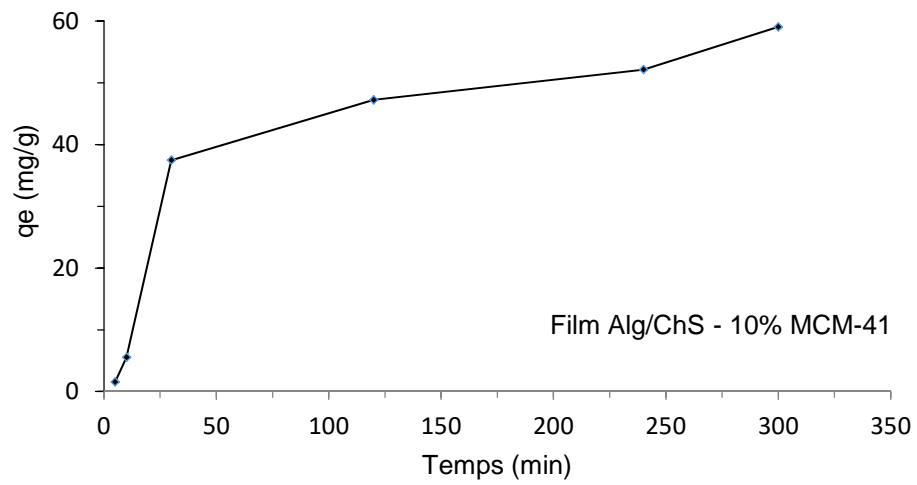


Figure III.18. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction du temps 10%-MCM-41

-Film Alg/ChS - 20% MCM-41

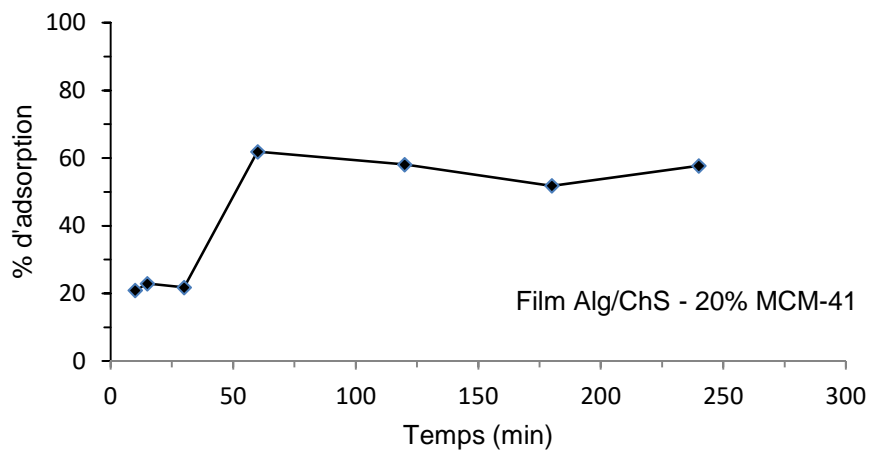


Figure III.19. Pourcentage d'adsorption en fonction du temps, Film 20%-MCM-41

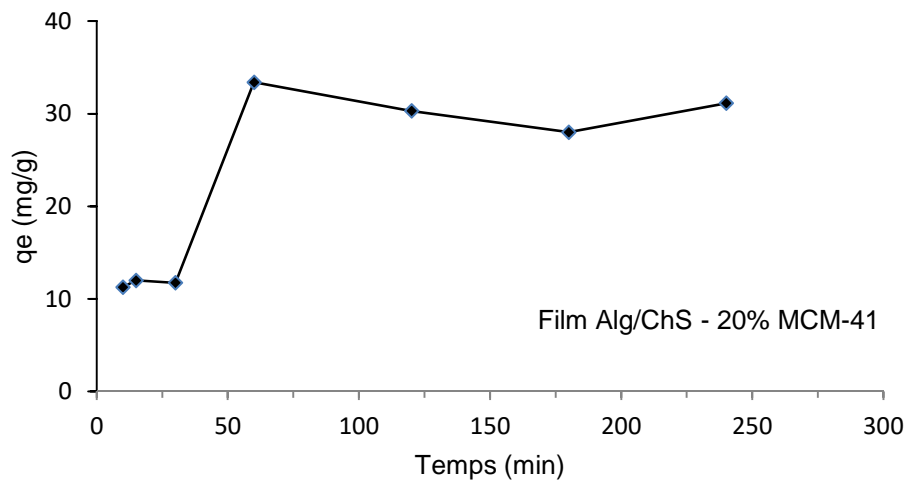


Figure III.20. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction du temps, Film 20%-MCM-41

-Film Alg/ChS - 30% MCM-41

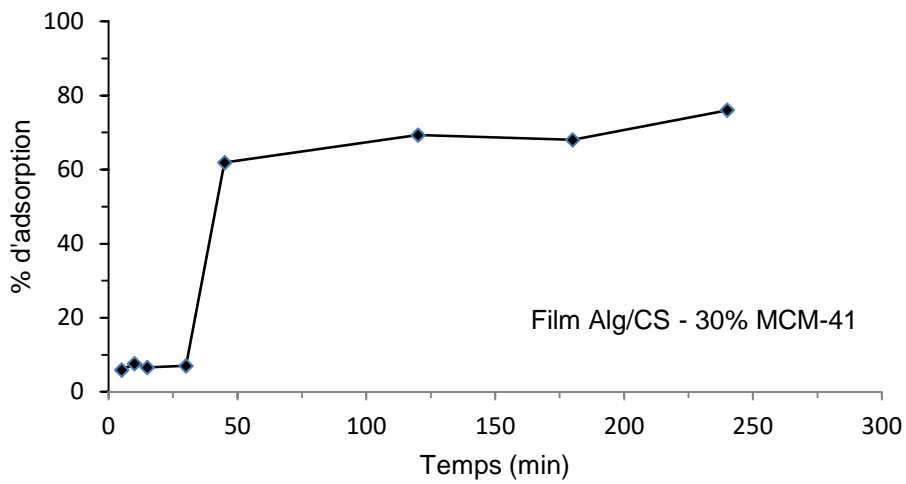


Figure III.20. Pourcentage d'adsorption en fonction du temps, Film 30%-MCM-41

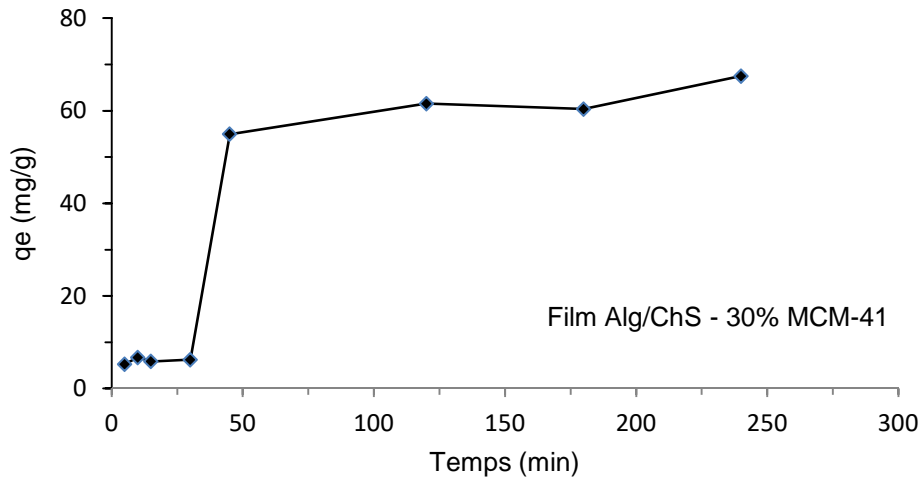


Figure III.22. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction du temps, Film 30%-MCM-41

Les figures III.21, III.22. Présentent l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) du bleu de méthylène sur un film bio-composite (30% MCM-41) en fonction du temps de contact.

On remarque que l'adsorption passe par les étapes suivantes :

1. Etape initiale rapide (jusqu'à environ 40-45 minutes) :

- De 0 à 30 min : La première étape montre une adsorption très faible et relativement lente, correspondant probablement au temps nécessaire pour que les molécules de bleu de méthylène diffusent vers la surface du film et que les premières interactions s'établissent.
- De 30 à 45 min : Après cette brève phase initiale, une augmentation très rapide et significative de la capacité d'adsorption est observée, passant rapidement d'environ 6-7 mg/g à plus de 50 mg/g.

Pour expliquer ce phénomène on va expliquer le rôle de chaque constituant de ce film :

- Rôle de l'Alginate (COO^-) : L'alginate, constituant majoritaire, est le principal acteur de l'adsorption électrostatique. Son pK_a étant typiquement entre 3 et 4, à pH presque neutre, la quasi-totalité des groupes carboxyliques ($-\text{COOH}$) de l'alginate sont déprotonés en groupes carboxylate chargés négativement (COO^-). Le bleu de méthylène étant un colorant cationique (chargé positivement), il existe une très forte attraction électrostatique entre les groupes COO^- de l'alginate et les molécules de bleu de méthylène, favorisant une adsorption rapide et efficace.

- Rôle du Chitosane (majoritairement $-NH_2$ à pH neutre) : Le pKa des groupes amine du chitosane est généralement autour de 6.0 - 6.5. À pH presque neutre, qui est proche de son pKa, la majorité des groupes aminés du chitosane seront déprotonés et se retrouveront sous leur forme neutre ($-NH_2$) plutôt que protonée ($-NH_3^+$). Par conséquent, le chitosane n'exerce pas une répulsion électrostatique significative sur le bleu de méthylène. Son rôle est principalement de nature structurale, contribuant à la formation du film composite. Les groupes amine neutres ($-NH_2$) et les groupes hydroxyle ($-OH$) du chitosane peuvent également participer à des liaisons hydrogène avec le bleu de méthylène, contribuant de manière secondaire à l'adsorption.

- Rôle de la MCM-41 : La MCM-41 (30% du composite), avec sa structure mésoporeuse ordonnée et sa très grande surface spécifique, est cruciale. Elle offre de nombreux sites d'adsorption physiques (par forces de van der Waals et interactions hydrophobes) et ses groupes silanol ($-SiOH$) à la surface peuvent commencer à se déprotoner en $-SiO^-$ à pH neutre (le pKa des silanols étant souvent entre 6 et 9), ajoutant ainsi des charges négatives qui peuvent attirer le bleu de méthylène. Plus important encore, sa porosité facilite la diffusion rapide des molécules de colorant dans la matrice du film, rendant les sites actifs plus accessibles.

2. Etape de ralentissement (plateau) (au-delà de 45 minutes) :

- Après cette phase d'adsorption rapide, la courbe montre un ralentissement significatif de l'adsorption. La valeur de q_e augmente, mais beaucoup plus lentement, pour atteindre environ 60 mg/g et se stabiliser ensuite autour de cette valeur, puis légèrement augmenter jusqu'à 68 mg/g à 240 minutes.

- Interprétation : Ce ralentissement est typique lorsque la plupart des sites d'adsorption les plus accessibles sont progressivement occupés. La diffusion des molécules de colorant vers les sites restants (souvent plus difficiles d'accès, au fond des pores de la MCM-41 ou au sein de la matrice polymérique) devient l'étape limitante. Le système s'approche de son équilibre d'adsorption, où la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur le film atteint sa capacité maximale dans ces conditions spécifiques.

III.2.2. Effet de la température :

-Film 0% :

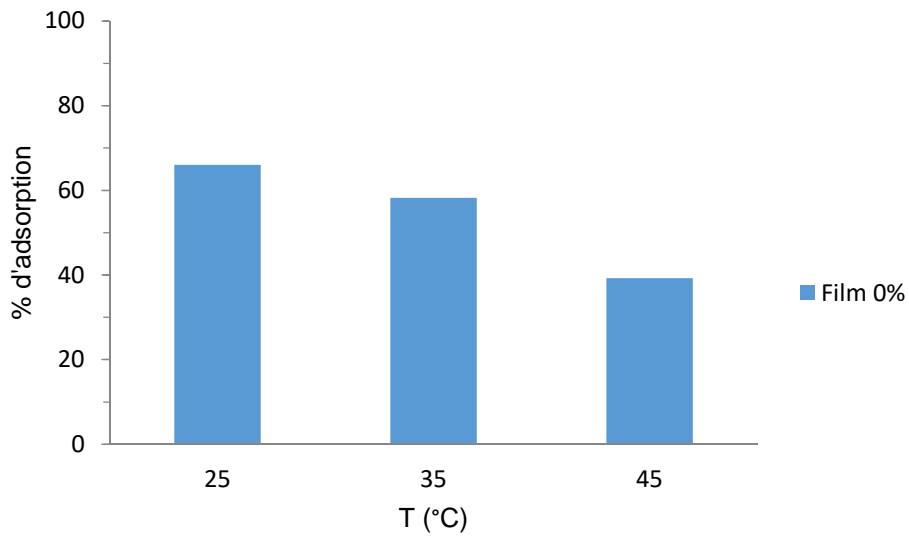


Figure III.23. Pourcentage d'adsorption en fonction de la température, Film 0%-MCM-41

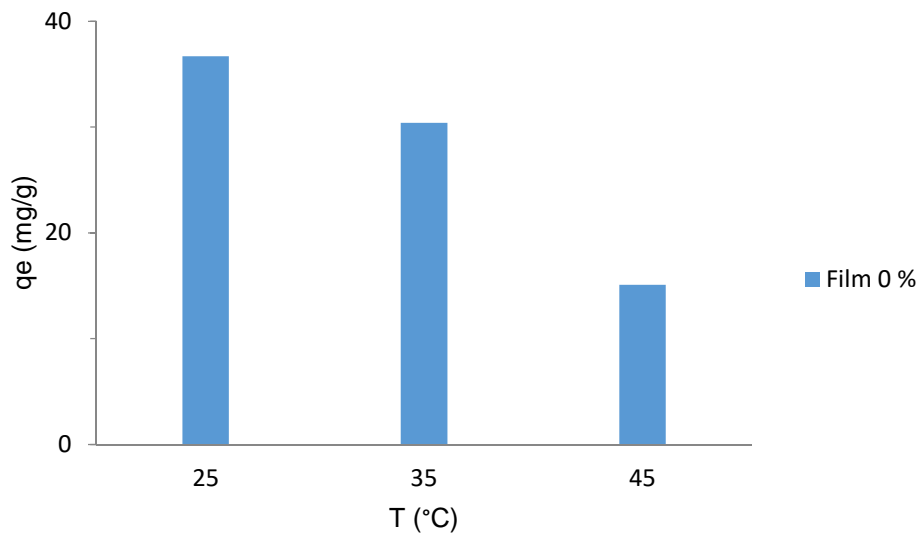


Figure III.24. Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction de la température Film 0%-MCM-41

L'histogramme montre clairement une diminution de la capacité d'adsorption (qe) à mesure que la température augmente : on observe qu'à 25°C, la qe est d'environ 36 mg/g, et à 35°C, qe est d'environ 31 mg/g et finalement à température 45°C, la qe chute à 15 mg/g.

Cela suggère que les interactions entre le bleu de méthylène et le biofilm (surtout les interactions électrostatiques avec les groupes $-\text{COO}^-$ de l'alginate, ainsi que d'autres interactions physiques comme les forces de van der Waals ou les liaisons hydrogène) sont plus stables et favorisées à des températures plus basses.

Cela nous donne une idée sur la nature de l'adsorption : Ce comportement est typiquement associé à l'adsorption physique (physisorption), où les forces d'attraction sont relativement faibles et facilement perturbées par l'augmentation de l'agitation thermique des molécules à des températures plus élevées.

D'après ces résultats, on constate que l'adsorption du bleu de méthylène sur le film bio-composite (90% alginate, 10% chitosane) en milieu neutre est un processus exothermique. L'augmentation de la température défavorise l'adsorption, ce qui se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption (q_e). Cela suggère que les interactions qui lient le colorant au film (principalement électrostatiques et d'autres forces physiques) sont plus stables et efficaces à des températures plus basses.

-Film 10% :

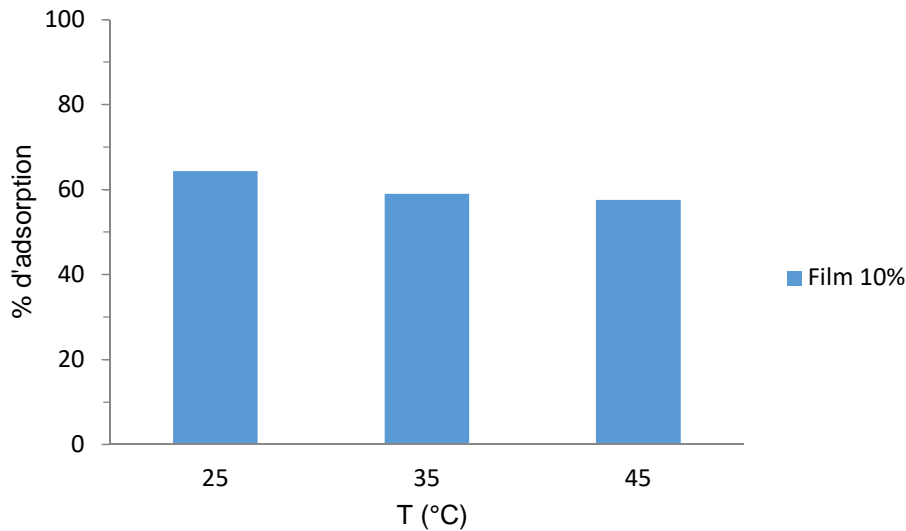


Figure III.25. Pourcentage d'adsorption en fonction de la température film 10%.

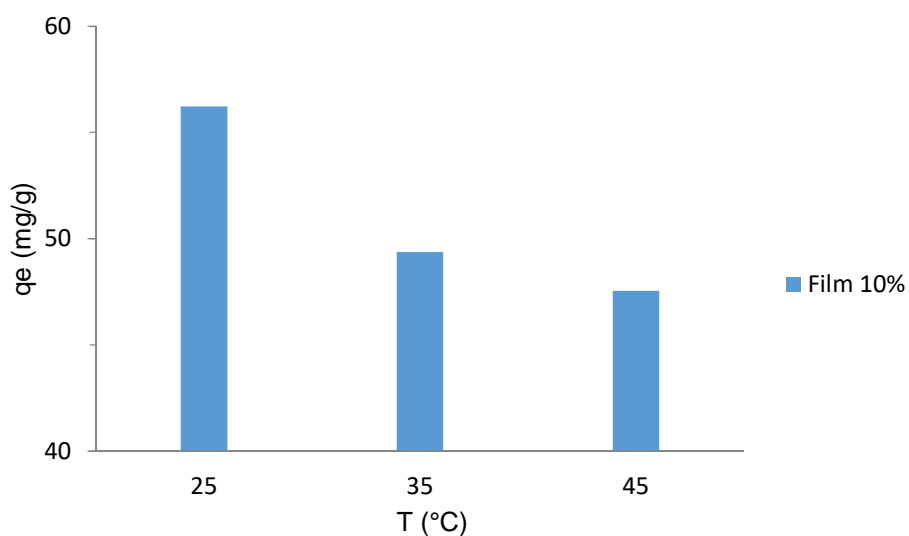


Figure III.26. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction de la température, Film 10%-MCM-41

Les données de l'histogramme montrent clairement que la capacité d'adsorption (q_e) diminue à mesure que la température augmente: De 25°C à 35°C, q_e passe de 56,22 mg/g à 49,38 mg/g. et de 35°C à 45°C, q_e passe de 49,38 mg/g à 47,55 mg/g.

Cette tendance suggère que les forces d'interaction entre le bleu de méthylène et le film (principalement les attractions électrostatiques des groupes $-\text{COO}^-$ de l'alginate et des $-\text{SiO}^-$ du MCM-41, ainsi que les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène entre le colorant, l'alginate, le chitosane neutre et le MCM-41) sont plus stables et efficaces à des températures plus basses. On note ainsi que les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène sont généralement plus faibles et sont plus facilement rompues par l'augmentation de l'agitation thermique des molécules à des températures plus élevées.

L'apport d'énergie thermique supplémentaire augmente l'agitation cinétique des molécules, ce qui affaiblit ces interactions et favorise la désorption du colorant de la surface de l'adsorba

-Film 20% :

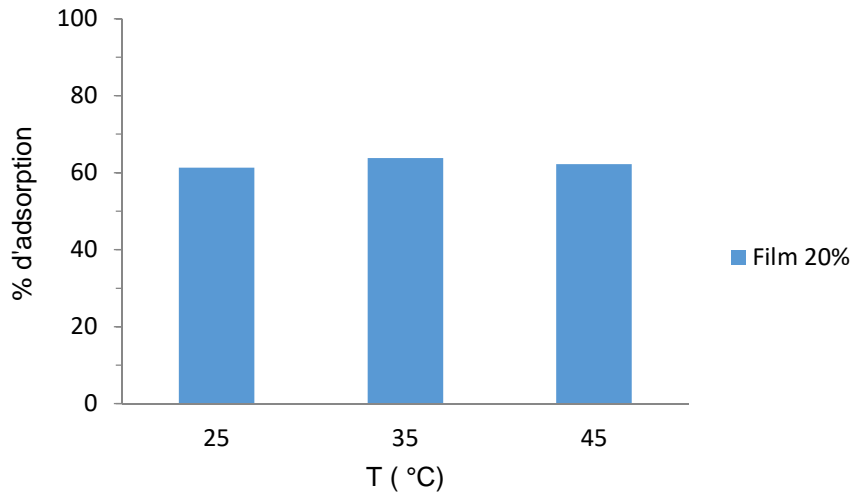


Figure III.27. Pourcentage d'adsorption en fonction de la température, film 20%-MCM-41

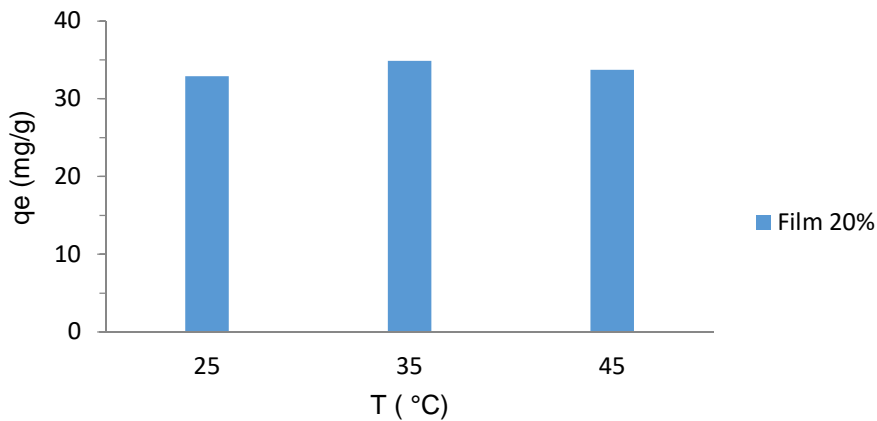


Figure III.28. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction de la température, Film 20%-MCM-41

On a augmenté le pourcentage du MCM-41 (20%) dans le film, cette augmentation ajoute des charges négatives au film (à pH presque neutre) et apporte également une grande surface spécifique et une structure mésoporeuse, qui peuvent faciliter la diffusion du colorant et offrir des sites d'adsorption physiques.

L'histogramme montre une tendance non linéaire pour la capacité d'adsorption :

- De 25°C à 35°C, q_e augmente de 32,88 mg/g à 34,87 mg/g.
- De 35°C à 45°C, q_e diminue légèrement de 34,87 mg/g à 33,71 mg/g.

Cette variation de q_e avec la température suggère que plusieurs phénomènes influencent l'adsorption de manière compétitive :

1. De 25°C à 35°C (Augmentation de q_e) : Plusieurs facteurs peuvent y contribuer :

❖ Augmentation de l'énergie cinétique du colorant : Une température plus élevée augmente le mouvement des molécules de bleu de méthylène, favorisant les collisions avec les sites d'adsorption et améliorant potentiellement la diffusion du colorant dans les pores du film.

❖ Amélioration de l'accessibilité des sites favorisée par la présence de MCM-41 (20%) : La souplesse des chaînes polymériques (alginate et chitosane) peut augmenter légèrement avec la température, ce qui pourrait ouvrir davantage de pores ou exposer de nouveaux sites d'adsorption.

❖ Désorption de molécules d'eau : Une légère augmentation de température peut entraîner la désorption de molécules d'eau faiblement liées aux sites actifs, les rendant disponibles pour l'adsorption du colorant.

2. De 35°C à 45°C (Légère Diminution de q_e) : Les raisons peuvent être :

❖ Affaiblissement des interactions physiques : Les interactions plus faibles, comme les forces de van der Waals et certaines liaisons hydrogène, deviennent moins stables et sont plus facilement rompues par l'agitation thermique accrue, favorisant la désorption.

❖ Changements structuraux du film : À des températures plus élevées, le film bio-composite pourrait subir des changements structuraux défavorables, tels qu'un gonflement excessif ou une légère dégradation, qui réduiraient l'accessibilité ou l'efficacité des sites d'adsorption.

-Film 30% :

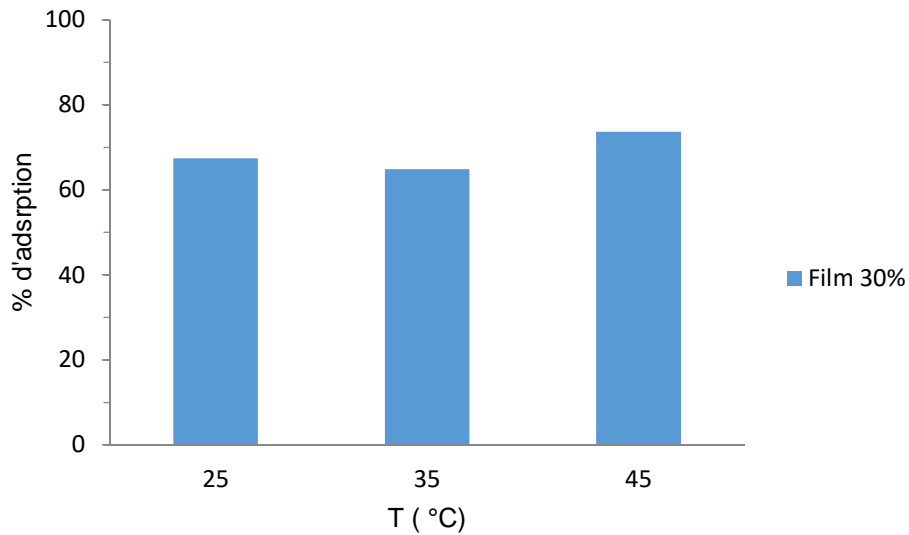


Figure III.29. Pourcentage d'adsorption en fonction de la température, Film 30%-MCM-41

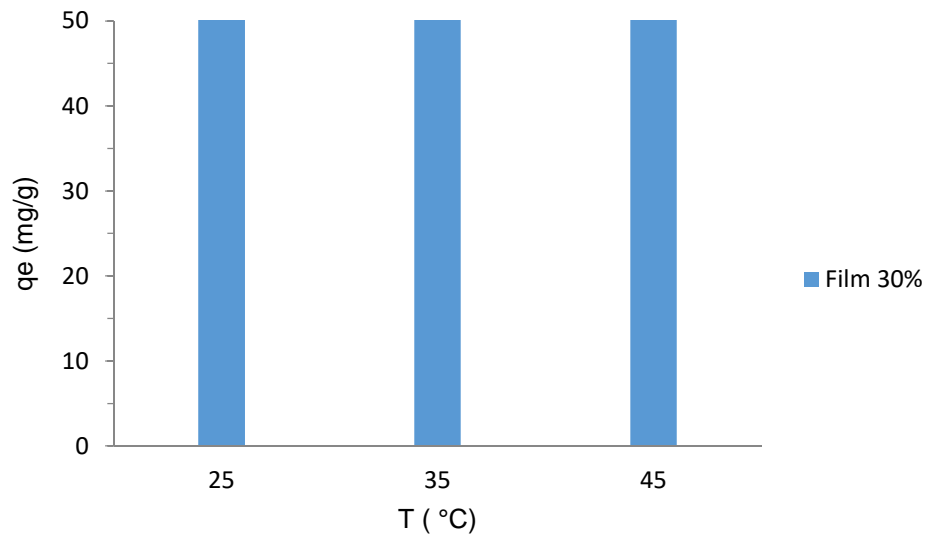


Figure III.30. Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction de la température, film 30%-MCM-41

Cette variation non linéaire de qe avec la température suggère un processus d'adsorption complexe où plusieurs facteurs dépendants de la température interagissent.

1. De 25°C à 35°C (Diminution de q_e) :

- La légère diminution initiale indique qu'une augmentation de température défavorise la fixation du colorant en déplaçant l'équilibre vers la désorption.
- Les forces faibles telles que les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène, souvent présentes dans l'adsorption physique et sur les surfaces mésoporeuses comme le MCM-41, sont plus facilement rompues par l'augmentation de l'énergie thermique.

2. De 35°C à 45°C (Augmentation de q_e) :

- L'augmentation remarquable de q_e dans cette température suggère que d'autres effets bénéfiques de la température deviennent prédominants.
- Plusieurs raisons peuvent expliquer cela :
 - Augmentation de l'énergie cinétique et de la diffusion : Une température plus élevée augmente l'énergie cinétique des molécules de bleu de méthylène, favorisant leur mouvement, leur diffusion rapide à travers la matrice polymérique et l'intérieur des mésopores du MCM-41 (on note qu'il est de 30% du contenu du film), rendant ainsi plus de sites d'adsorption accessibles.
 - Amélioration de l'accessibilité des sites : La chaleur peut augmenter la flexibilité des chaînes polymériques d'alginate et de chitosane, ce qui pourrait légèrement modifier la conformation du film et ouvrir davantage de sites d'adsorption qui étaient auparavant inaccessibles.
 - Désorption de l'eau : À des températures plus élevées, des molécules d'eau liées aux sites d'adsorption peuvent être déplacées, libérant ainsi des sites pour le colorant.
 - Interactions spécifiques : Il est possible que certaines interactions (par exemple, des liaisons spécifiques avec le MCM-41 ou des réarrangements du polymère) nécessitent une énergie d'activation qui est atteinte et dépassée efficacement à 45°C, favorisant l'adsorption.

III.2.3. Effet du pH :

Ces histogrammes présentent l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e , en mg/g) du bleu de méthylène sur nos films bio-composites en fonction du pH de la solution du

colorant. On rappelle tout d'abord que le chitosane est présent dans le film sous sa forme protoné (avec des groupes $-NH_3^+$), cette précision est cruciale pour l'interprétation, car les interactions électrostatiques joueront un rôle majeur dans d'adsorption du bleu de méthylène qui est un colorant cationique (chargé positivement, comme on a déjà mentionné précédemment).

-Film 0%:

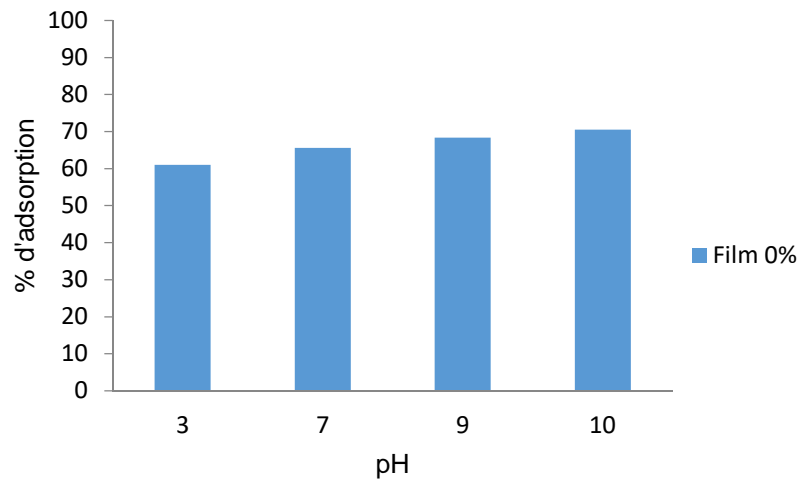


Figure III.31. Pourcentage d'adsorption en fonction du pH, film 0%-MCM-41

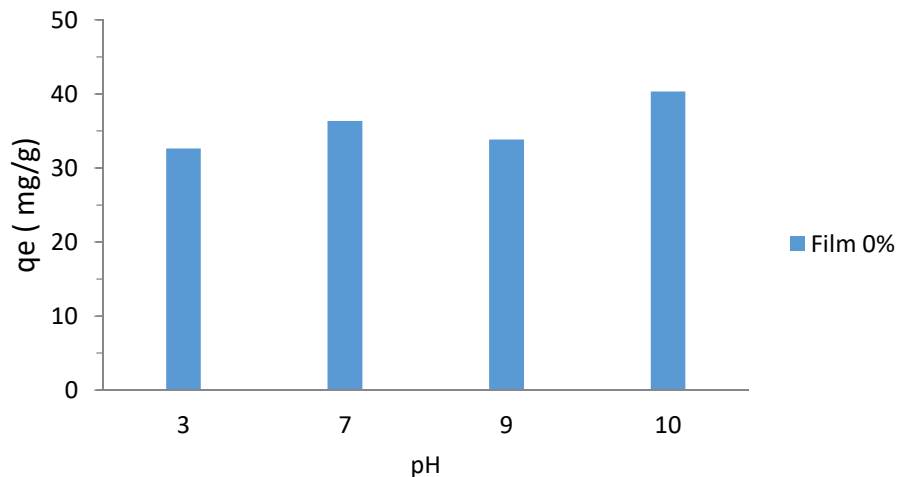


Figure III.32. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction du pH, film 0%-MCM-41

Film 0% :

Cet histogramme présente l'évolution de la capacité d'adsorption à l'équilibre du bleu de méthylène sur un film bio-composite constitué de 90% alginate de sodium et 10% chitosane

(ce qui correspond au "Film 0%" dans la légende, signifiant 0% de MCM-41). Les pH testés sont 3, 7, 9 et 10. Comme précédemment, le chitosane est considéré comme protoné (avec des groupes $-NH_3^+$).

L'histogramme montre que La capacité d'adsorption du film augmente globalement avec le pH, atteignant sa valeur la plus élevée à pH 10. Cependant, une légère baisse est observée entre pH 7 et pH 9.

Pour comprendre ces résultats, il est essentiel d'analyser l'état de charge de chaque composant du film et leurs interactions avec le bleu de méthylène en fonction du pH :

1. L'Alginate (90%) et le Chitosane (10%) : leurs états ainsi leurs interactions avec le bleu de méthylène à différents pH sont identiques au film.
2. Absence de MCM-41 (0%) :

C'est une différence majeure par rapport aux films précédents. L'absence de MCM-41 signifie qu'il n'y a pas de contribution supplémentaire de sa grande surface spécifique, de sa structure mésoporeuse (qui facilite la diffusion et offre des sites physiques) ni de ses groupes silanol (qui deviennent chargés négativement à pH élevé). L'adsorption repose donc entièrement sur la matrice polymérique d'alginate-chitosane.

Interprétation des Valeurs de q_e à différent pH :

- À pH 3 ($q_e \sim 32$ mg/g) :

La capacité d'adsorption est la plus faible de la série. Bien que l'alginate (90%) apporte de nombreux sites $-COO^-$ attractifs, la présence de chitosane fortement protoné ($-NH_3^+$) entraîne une répulsion électrostatique significative avec le bleu de méthylène cationique. L'absence de MCM-41, qui aurait pu offrir une surface d'adsorption supplémentaire et des charges négatives, contribue également à une q_e plus faible comparée aux films précédents.

- À pH 7 ($q_e \sim 36$ mg/g) :

La capacité d'adsorption augmente légèrement par rapport à pH 3. Cette amélioration est principalement due à la déprotonation du chitosane, qui devient majoritairement neutre ($-NH_2$). L'élimination de la répulsion qu'il exerçait à pH 3 permet aux molécules de bleu de méthylène d'accéder plus facilement aux sites négatifs de l'alginate, augmentant ainsi l'efficacité d'adsorption.

➤ À pH 9 ($q_e \sim 34$ mg/g) :

La capacité d'adsorption diminue légèrement par rapport à pH 7. Cette baisse peut s'expliquer par :

- Gonflement excessif du polymère : À des pH plus élevés, la matrice d'alginate (très majoritaire) et de chitosane peut subir un gonflement accru. Cela peut entraîner une réduction de l'accessibilité des sites d'adsorption internes ou une modification défavorable de la structure des pores pour les molécules de bleu de méthylène.

➤ À pH 10 ($q_e \sim 40$ mg/g) :

La capacité d'adsorption augmente à nouveau, atteignant sa valeur maximale. À ce pH très basique :

- L'alginate est entièrement chargé négativement ($-\text{COO}^-$).
- Le chitosane est totalement neutre ($-\text{NH}_2$).
- La densité de charges négatives sur l'alginate est à son maximum, et la très forte force électrostatique qui en résulte permet de surmonter les éventuels effets limitants (comme le gonflement) observés à pH 9, conduisant à la capacité d'adsorption la plus élevée.

On constate que l'adsorption du bleu de méthylène sur ce film d'alginate-chitosane (sans MCM-41) est principalement régie par les charges négatives de l'alginate. Le rôle du chitosane évolue de la répulsion à bas pH vers la neutralité à pH plus élevé, permettant une meilleure adsorption. L'absence de MCM-41 limite la capacité d'adsorption globale par rapport aux films qui en contiennent, car il manque les sites d'adsorption supplémentaires et la porosité facilitatrice. La légère baisse à pH 9 suggère que des changements physiques dans la matrice polymérique (par exemple, le gonflement) peuvent affecter l'adsorption avant que la force électrostatique maximale à pH 10 ne devienne le facteur dominant.

-Film 10 %:

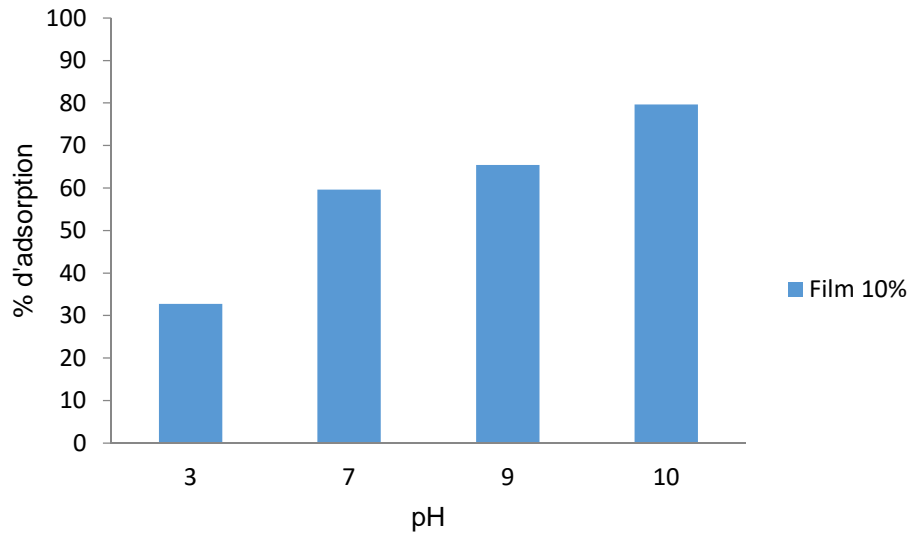


Figure III.33. Pourcentage d'adsorption en fonction du pH 10%-MCM-41

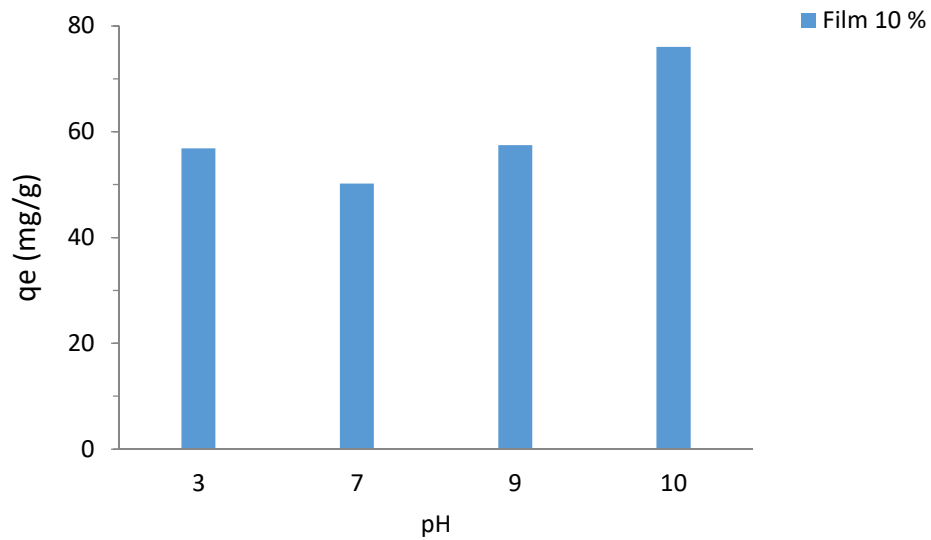


Figure III.34. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction du pH, film 20%-MCM-41

-Film 20%:

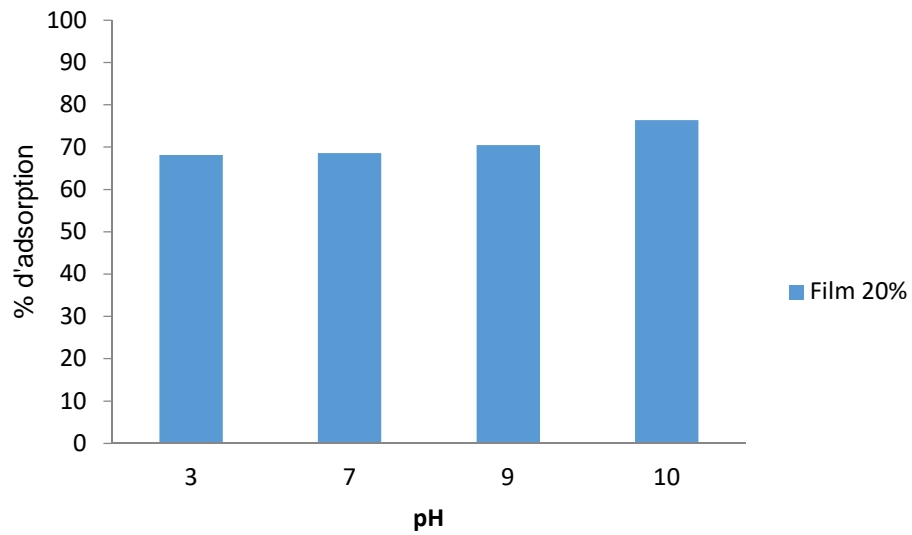


Figure III.35. Pourcentage d'adsorption en fonction du pH, film 20%-MCM-41

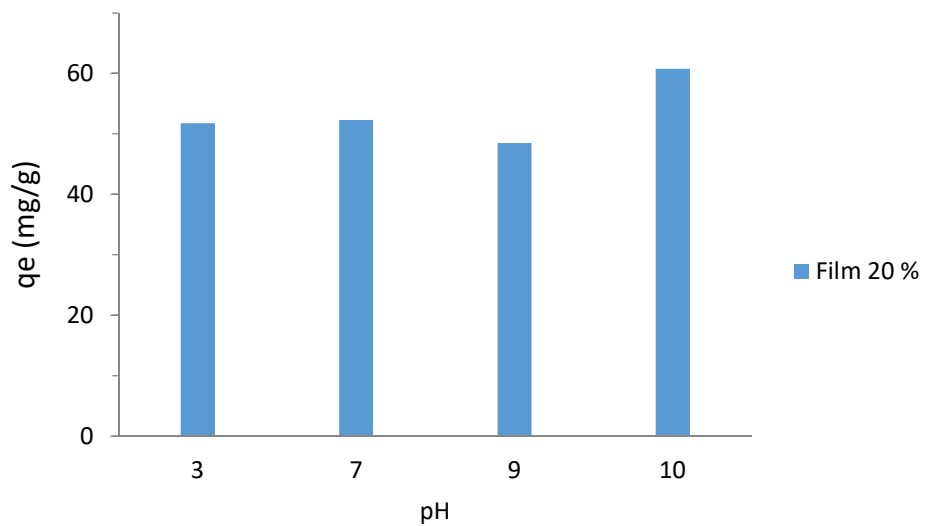


Figure III.36. Capacité d'adsorption à l'équilibre (qe) en fonction du pH, film 20%-MCM-41

-Film 30 %:

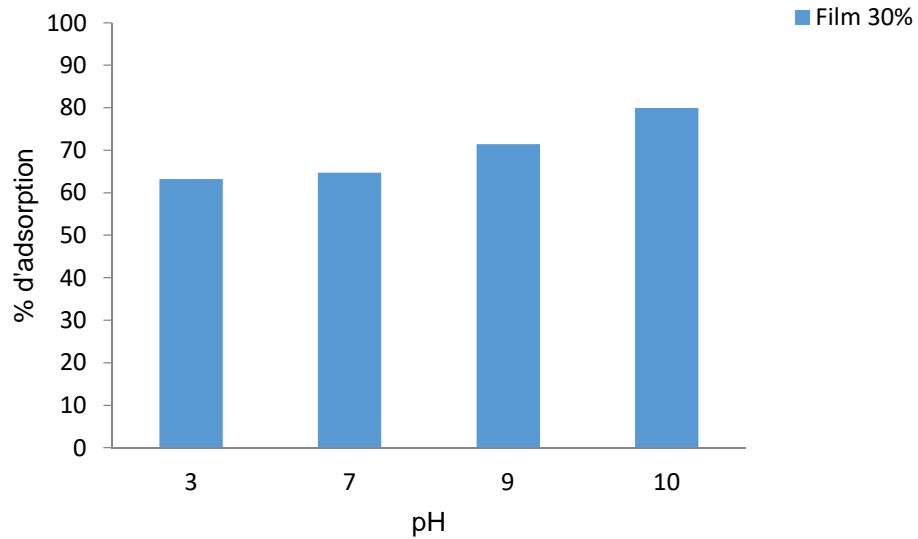


Figure III.37. Pourcentage d'adsorption en fonction du pH, film 30%-MCM-41

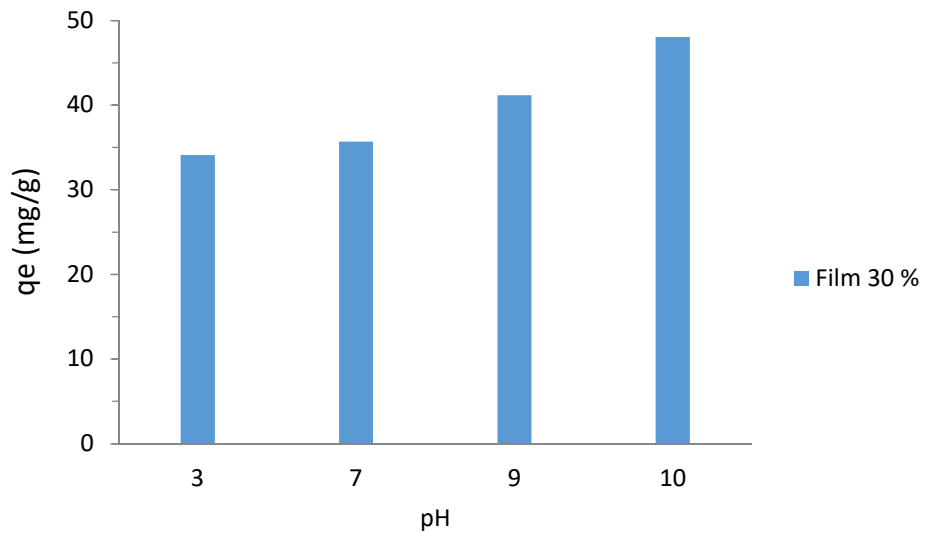


Figure III.38. Capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) en fonction du pH, film 30%-MCM-41

Film 30% :

L'histogramme montre que la capacité d'adsorption (q_e) du film pour le bleu de méthylène augmente progressivement en fonction du pH de la solution ; de 3 à 10, atteignant sa valeur maximale de près de 48 mg/g en milieu fortement basique (pH 10).

Pour comprendre ce comportement, il est essentiel d'analyser l'état de charge, l'activité de chaque composant du film et leurs interactions avec le bleu de méthylène à différents pH :

1. L'Alginate (63%) :

- L'alginate contient des groupes carboxyle ($-\text{COOH}$) dont le pKa est généralement entre 3 et 4.

- À tous les pH (3, 7, 9, 10) : À **pH 3**, une partie des groupes carboxyle est déjà déprotonée, et à pH 7, 9 et 10, la quasi-totalité des groupes carboxyle sont entièrement déprotonés en groupes carboxylate ($-\text{COO}^-$). Ces groupes sont chargés négativement et constituent les sites d'adsorption primaires pour l'attraction électrostatique du bleu de méthylène cationique. La disponibilité et la charge négative de l'alginate sont donc très favorables à l'adsorption sur toute la plage de pH étudiée, et leur contribution devient maximale à des pH plus élevés où la compétition par les ions H^+ est minimisée.

2. Le Chitosane (7%) :

- Les groupes amine ($-\text{NH}_2$) du chitosane ont un pKa d'environ 6,0 - 6,5.

- À pH 3 (milieu acide) : Le pH est bien inférieur au pKa du chitosane. Les groupes amine sont majoritairement protonés en groupes aminium ($-\text{NH}_3^+$). Ainsi, le chitosane est chargé positivement. Cette charge positive entraîne une répulsion électrostatique avec le bleu de méthylène cationique, ce qui tend à réduire la capacité d'adsorption du film à ce pH.

- À pH 7 (milieu neutre) : Le pH est proche ou légèrement supérieur au pKa du chitosane. Une proportion significative des groupes aminium ($-\text{NH}_3^+$) va se déprotoner pour devenir neutre ($-\text{NH}_2$). La répulsion électrostatique exercée par le chitosane diminue considérablement, voire disparaît pour la majorité des groupes.

- À pH 9 et 10 (milieu basique) : Le pH est bien supérieur au pKa du chitosane. La quasi-totalité des groupes aminés seront déprotonés en groupes amine neutres ($-\text{NH}_2$). À ces pH, le chitosane ne contribue plus à la répulsion électrostatique avec le bleu de méthylène. Il peut même contribuer faiblement à l'adsorption via des liaisons hydrogène ou en fournissant une matrice stable.

3. Le MCM-41 (30%) :

- La surface du MCM-41 (silice) contient des groupes silanol ($-\text{SiOH}$), dont le pKa est généralement compris entre 6 et 9.

- À pH 3 : Les groupes silanol sont principalement neutres ($-\text{SiOH}$). Leur contribution à l'attraction électrostatique est minime.

- À pH 7 : Une partie des groupes silanol commence à se déprotoner en $-\text{SiO}^-$, ce qui apporte des charges négatives supplémentaires à la surface du MCM-41.

- À pH 9 et 10 : Une proportion croissante et maximale des groupes silanol sera déprotonée en $-\text{SiO}^-$, augmentant de manière significative la densité de charges négatives à la surface du MCM-41. Cette charge négative contribue fortement à l'attraction électrostatique du bleu de méthylène.

Interprétation des valeurs de q_e pour chaque pH :

➤ À pH 3 ($q_e \sim 34 \text{ mg/g}$) : La capacité d'adsorption est la plus faible de la série. Bien que l'alginate contribue déjà par ses groupes COO^- (attractifs), la forte répulsion électrostatique exercée par le chitosane protoné ($-\text{NH}_3^+$) sur le bleu de méthylène cationique limite l'accès aux sites d'adsorption et réduit l'efficacité globale. Le MCM-41 est également moins actif en termes de charge négative.

➤ À pH 7 ($q_e \sim 36 \text{ mg/g}$) : La capacité d'adsorption augmente légèrement. Cette amélioration est attribuée à :

- L'alginate étant pleinement chargé négativement.
- La diminution significative de la répulsion du chitosane, car ses groupes amine sont majoritairement neutres ($-\text{NH}_2$).
- Le début de la déprotonation des groupes silanol du MCM-41, qui commencent à apporter des charges négatives supplémentaires.

➤ À pH 9 ($q_e \sim 41$ mg/g) : La capacité d'adsorption augmente de manière plus notable. À ce pH :

- L'alginate est pleinement chargé négativement.
- Le chitosane est presque entièrement neutre.
- La déprotonation des groupes silanol du MCM-41 s'intensifie, ce qui augmente de manière significative la densité de charges négatives sur la surface du MCM-41, renforçant l'attraction électrostatique pour le bleu de méthylène.

➤ À pH 10 ($q_e \sim 48$ mg/g) : La capacité d'adsorption est maximale. À ce pH :

- L'alginate est entièrement chargé négativement ($-\text{COO}^-$).
- Le chitosane est totalement neutre ($-\text{NH}_2$), n'exerçant aucune répulsion électrostatique.
- Le MCM-41 atteint sa déprotonation maximale ($-\text{SiO}^-$), fournissant la plus grande concentration de charges négatives. La combinaison de ces facteurs crée un environnement optimal pour l'attraction électrostatique du bleu de méthylène, permettant d'atteindre la capacité d'adsorption la plus élevée pour le film.

On constate que La capacité d'adsorption de ce film est fortement optimisée à des pH élevés. Cela est dû à une augmentation progressive de la densité de charges négatives disponibles sur les principaux composants du film : les groupes carboxylate de l'alginate et les groupes silanol du MCM-41 sont de plus en plus déprotonés et donc chargés négativement à mesure que le pH augmente. Parallèlement, le chitosane, initialement protoné et répulsif à pH acide, devient neutre à pH plus élevé, éliminant cette répulsion et permettant une meilleure accessibilité des sites d'adsorption. Cette alliance d'effets électrostatiques permet d'atteindre la capacité d'adsorption maximale en milieu fortement basique.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de développer et de caractériser des films composites à base d'alginate de chitosane et de MCM-41, tout en évaluant leur capacité d'adsorption vis-à-vis des colorants. Cette étude s'inscrit dans une démarche visant à concevoir des matériaux polyvalents, durables et performants pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

Les résultats expérimentaux révèlent une forte dépendance de l'efficacité d'adsorption au pH de la solution, avec des performances maximales en milieu basique. Les analyses spectroscopiques et thermogravimétriques mettent en évidence la stabilité structurale et les propriétés fonctionnelles améliorées des films dopés. Ces observations soulignent que l'optimisation du pH, combinée à l'incorporation de la MCM-41, Elle explore à la fois les aspects fondamentaux liés à la formulation et à la caractérisation de ces films, ainsi que leurs applications potentielles dans les traitements des eaux.

Références bibliographiques

- [1]- Asheed R, T.,et al., Environmentally-related contaminants of high concern : potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environment international*, 2019.122: p .52-66.
- [2] Zhou, Y.; Lu, J.; Zhou, Y.; Liu, Y. Recent advances for dyes removal using novel Adsorbents: A review. *Environ. Pollut.* 2019, 252, 352–365.
- [3] Samsami, S.; Mohamadizani, M.; Sarrafzadeh, M.-H.; Rene, E.R.; Firoozbahr, M. Recent advances in the treatment of dyecontaining wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process. Saf. Environ. Prot.* 2020, 143, 138–163.
- [4] Al-Tohamy, R.; Ali, S.S.; Li, F.; Okasha, K.M.; Mahmoud, Y.A.-G. ; Elsamahy, T.; Jiao, H.; Fu, Y.; Sun, J. A critical review on the treatment of dye-containingWaste water: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possibleremediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2022, 231,113160.
- [5] Bharathi, K.S.; Ramesh, S.T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: A review. *Appl. Water Sci.* 2013, 3, 773–790.
- [6] Rioux L ; Caractérisation structurale et évaluation de l'activité biologique de Polysaccharides extraits de *saccharina longicuris* Thèse de doctorat présentée à la Faculté des Études supérieures de l'Université Laval, 2010 ; 4-41.
- [7] Xu, Bo-wen, LI, Sai-sai, DING, Wen-li, *et al.* From structure to function: A comprehensive overview of polysaccharide roles and applications. *Food Frontiers*, 2025, 6, 1, p. 15-39.
- [8] Boulenouar, F Z SAID, A, et BACHIR, C. *Synthèse, caractérisation et application des biocomposites à base de polysaccharides et pouzzolane algérienne.* 2024. Thèse de doctorat.
- [9] H.Sehil, «Élaboration de polymères naturels à base de polysaccharides pour Application à la libération contrôlée», thèse de doctorat, Rouen, Sidi Bel Abbés, 2017.
- [10] Guan, Xin, Wang, Fuyi, Zhou, Boqian, *et al.* The nutritional function of active polysaccharides from marine animals: A review. *Food Bioscience*, 2024; 58, 103693.

- [11] Wang, L., Ma, Z. W., Tang, J. W., Mou, J. Y., Liu, Q. H., Wang, Z. Y., ... & Tang, D. Q.. Identification of structural stability and fragility of mouse liver glycogen via label-free Raman spectroscopy coupled with convolutional neural network algorithm. *International Journal of Biological Macromolecules*, (2025); 286, 138340.
- [12] Pal, A., Das, D., Sarkar, A. K., Ghorai, S., Das, R., & Pal, S. Synthesis of glycogen and poly (acrylic acid)-based graft copolymers via ATRP and its application for selective removal of Pb²⁺ ions from aqueous solution. *European Polymer Journal*, (2015); 66, 33-46.
- [13] Pomin V.H; Sulfated glycans in inflammation. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2015; (92): 353-369.
- [14] Francis Suh J. K. And Matthew H. W. T; Application of chitosan-based Polysaccharides Biomaterials in cartilage tissue engineering: a review. *Biomaterials*, 2000; (21):2589-2598.
- [15] Karaki N, Sebaaly C, Chahine N, Faour T, Zinchenko A, Rachid S, Kanaan H; The antioxidant and anticoagulant activities of polysaccharides isolated from the brown alginates *Dictyopteris polypodioides* growing on the Lebanese coast. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 2013; (3):043 – 051.
- [16] Voet D ; Judith G. Voet ; *Biochimie*. 2^e ed de bock université paris : 2005; 368-369.
- [17] Akroun, S., & Tellab, L. *Extraction, purification et caractérisation des polysaccharides végétaux* (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri). (2020).
- [18] Di Donato, P., Poli, A., Taurisano, V., & Nicolaus, B. Polysaccharides: applications in biology and biotechnology/polysaccharides from bioagro-waste new biomolecules life. *Polysaccharides*, eds K. Ramawat and JM Mérillon (*Cham: Springer*), (2014); 1-29.
- [19] DAHMANI, K., & BAH, F. Z. *Synthèse ET caractérisation d'un matériau composite: argile-amidon* (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret). (2018).

[20] Di Donato, P., Poli, A., Taurisano, V., & Nicolaus, B. Polysaccharides: applications in biology and biotechnology/polysaccharides from bioagro-waste new biomolecules-life. *Polysaccharides*, eds K. Ramawat and JM Méridon (Cham: Springer), (2014); 1-29.

[21] Potthast, A., Rosenau, T., & Kosma, P. Analysis of oxidized functionalities in cellulose. *Polysaccharides ii*, (2006); 1-48.

[22] Abo-Elmaaref, M., Marouf, M., Mohamed, W. S., & Abdel Wahab, W. A. Antifungal and consolidation properties of linen textiles treated with silver nanoparticles loaded on hydroxypropyl cellulose polymer. *Heritage Science*, (2023); 11(1), 120.

[23] Yves R ; biopolymères dynamiques : oligo et polysaccharides thèse de doctort.Université louis pasteur de stars bourg.2008.

[24] Méridon, P. Étude du métabolisme de la plante en réponse à l'apport de différents fertilisants et adjuvants culturaux. Influence des phytohormones sur le métabolisme azoté. Thèse de doctorat, INRA Paris-Grignon, France. (2006)

- [25] Brumeton j ; Pharmacognosie (photochimie, plantes, médicinales) 3éd : tec et doc Paris : 1999 ; 34-102.
- [26] Prajapati V. D., Maheriya P. M., Jani G. K. And Solanki H. K; Carrageenan: A natural seaweed polysaccharides and its applications. Carbohydrate Polymers, 2014; 105: 97-112.
- [27]-Abouhassan, Wahb. Pharmacovigilance des médicaments biotechnologiques. 2023.
- [28]-Yasmine, Ait Guenissaid, Melissa, Bandou, Et Yasmine, Aichaoui. Nanomedicaments Appliquée Aux Maladies Du Siécle. 2021.
- [29] Ben Saad H, Frikha-Dammak D, Bouallegue A, Badraoui R, Mellouli M, Kallel H, Pujo JM, Ben Amara I. Mitigation of hepatic impairment with polysaccharides from red alginatesa *Alsidium corallinum* supplementation through promoting the lipid profile and liver homeostasis in tebuconazole-exposed rats. Pharmaceuticals, 2023; 16: 1305.
- [30] Wang YJ, Cheng Z, Mao JW, Fan M.G, Wu XQ. Optimization of ultra sonicassisted extraction process of *Poria cocos* polysaccharides by response surface methodology. Carbohyd. Polym, 2009; 77: 713–717.
- [31] Sun, YX, Li, TB, Yan, JW, Liu JC. Technologyoptimization forpolysaccharides (POP) extraction from the fruiting bodies of *Pleurotusostreatus* by BoxBehnkenstatistical design. Carbohydr. Polym. 2010; 80: 242–247.
- [32] Trommer, H, Reinhard HH. The examination of polysaccharides as potential antioxidative compounds for topical administration using a lipid model system, Int. J.Pharm. 2005; 298: 153–163.
- [33] Tombs. M., Harding, S. E. An introduction to polysaccharides technology, Taylor and Francis, London. 1998.
- [34] Caprin, B.Gélification d'un solvant supramoléculaire par des polysaccharides et application aux extraits végétaux (Doctoral dissertation, INSA de Lyon). (2023).
- [35] Hecht H., Srebnik S. Structural Characterization of Sodium Alginates and Calcium Alginates. Biomacromolecules. 2016; 17:2160–2167.

Références bibliographiques

- [36] Khajouei R.A., Keramat J., Hamdami N., Ursu A.-V., Delattre C., Laroche C., Gardarin C., Lecerc D., Desbrières J., Djelveh G., et al. Extraction and Characterization of an Alginates from the Iranian Brown Seaweed *Nizimuddinia zanardini*. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018; 118:1073–1081.
- [37] Gomez C.G., Pérez Lambrecht M.V., Lozano J.E., Rinaudo M., Villar M.A. Influence of the Extraction–Purification Conditions on Final Properties of Alginates Obtained from Brown Alginates (*Macrocystis Pyrifera*) *Int. J. Biol. Macromol.* 2009; 44:365–371.
- [38] Ching S.H., Bansal N., Bhandari B. Alginates Gel Particles—A Review of Production Techniques and Physical Properties. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2017; 57:1133–1152.
- [39] Moe, S. T., Draget, K. I., Skjåk-Bræk, G., & Smidsrød, O. Alginates. In G. O. Phillips & P. A. Williams (Eds.), *Handbook of Hydrocolloids* CRC Press. *Handbook of Hydrocolloids.* (1995) ;(1-30).
- [40] Qosim, N. "Diverse applications of alginates-based materials in biomedicine." *SAGE Journals.* (2024).
- [41] Zhang, H., et al. "Preparation of alginates-based biomaterials and their applications in biomedicine." *Marine Drugs,* (2021); 19(5), 264.
- [42] Metha, C. "Recent advancements in alginates-based films for active food packaging." *RSC Publishing.* (2024).
- [43] Pournaki, S. K. "Current Review: Alginates in the Food Applications." *MDPI.* (2024).
- [44] Chen, T., et al. "Efficient removal of methylene blue by bio-based sodium alginates/lignin composite hydrogel beads." *Polymers,* (2024); 14, 2917.
- [45] Mutch, D. "Sulfated Alginates for Biomedical Applications." *Wiley Online Library.* (2024).
- [46] Rahman, M. M., et al. "Application of alginates in smart materials." *Springer.* (2024).
- [47] T. W. Wong, L.W.Chan, S. B. Kho, and P.W. SiaHeng, —Design of controlled-release Solid dosage forms of alginate and chitosan using microwave, *Journal of Controlled Release,* 2002; 84, 3, 99–114.
- [48] Etude de l'adsorption du colorant Vert Malachite (VM) Sur une argile modifiée par

Chitosane, mémoire de master en chimie, 2019/2020 Saida- Alegria.

[49] Younes, Islem Et Rinaudo, Marguerite. Chitin and chitosan preparation from marine sources. Structure, properties and applications. *Marine drugs*, 2015, 13, 3, 1133-1174.

[50] Crini G, Guibal E, Morcellet M, Torri G, Badot P, Chitine et Chitosane ; Préparation, propriétés et principales applications ; In Chitine et Chitosane du bio polymère à l'application ; Besançon : Presses universitaires de Franche-Comté ;(2009); (pp. 19-54).

[51] Shariatnia, Z, & Pourzadi, N. (2021). Designing novel anticancer drug release vehicles based on mesoporous functionalized MCM-41 nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, (2021); 1242, 130754.

[52] Sreeharsha, N., Philip, M., Krishna, S. S., Viswanad, V., Sahu, R. K., Shiroorkar, P. N., ... & Venugopala, K. N. Multifunctional mesoporous silica nanoparticles for oral drug delivery. *Coatings*, (2022); 12(3), 358.

[53] Martinez-Edo, G., Balmori, A., Pontón, I., Marti del Rio, A., & Sánchez-García, D. Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and applications in catalysis. *Catalysts*, (2018); 8(12), 617.

[54] Erigoni, A., & Diaz, U. (2021). Porous silica-based organic-inorganic hybrid catalysts: A review. *Catalysts*, (2021); 11(1), 79.

[55] Ruiz-Cañas, M. C., Corredor, L. M., Quintero, H. I., Manrique, E., & Romero Bohórquez, A. R. (2020). Morphological and structural properties of amino-functionalized fumed nanosilica and its comparison with nanoparticles obtained by modified Stöber method. *Molecules*, 25(12), 2868.

[56] Celoria, G., Begni, F., Paul, G., Marchesi, S., Boccaleri, E., Bisio, C., & Marchese, L. Nanosized MCM-41 silica from rice husk and its application for the removal of organic dyes from water. *RSC advances*, (2025); 15(4), 2545-2553.

[57] Milovanović, J., Banjanac, K., Nikolić, J., Nikodinović-Runić, J. ET Prlainović, N. Ž. Les nanoparticules de silice à fonction organique comme porteurs de lipase pour une application

Références bibliographiques

biocatalytique : perspectives futures en matière de biodégradation. *Catalyseurs*, (2025); 15 (1), 54.

[58] Zhang, H., Liu, S., Zhang, Q., Hong, K., Li, J., Yan, X., & Pan, J. Application of Inorganic Carrier-Loaded Chiral Catalysts in Asymmetric Catalysis. *Chemistry Select*, (2025) ; 10(1), e202405224.

[59] Yousfi, Y., & Belhadjtahar, synthèse de biodiesel en utilisant les Nanomatériaux à base de Ni/SBA-15 et Cu/SBA-15. (2022).

[60] Kumar A, et al. Trends in edible packaging films and its prospective future in food: a review. *Applied Food Research*. 2022; 2(1):100118.

[61] Ezati, P., et al., Biopolymer-based UV protection functional films for food packaging. *Food Hydrocolloids*. 2023. p. 108771.

[62] Koirala P, et al. Nano-engineered edible films and coatings for seafood products. *Food Packag Shelf Life*. 2023; 38:101135.

[63] Huang S, et al. Preparation and dynamic response properties of colorimetric indicator films containing pH-sensitive anthocyanins. *Sensors and Actuators Reports*. 2021; 3:100049.

[64] Wang Q, et al. A review of multilayer and composite films and coatings for active biodegradable packaging. *NPJ Sci Food*. 2022; 6(1):p.18.

[65] Rather, L. J., ET al. Recent Advances in the Sustainable Dyeing of Textiles Using Plant-Based Molecules. *Journal of Cleaner Production*, (2021); 284, 124703.

[66] Bechtold, T., & Mussak, R. (Eds.). *Handbook of Natural Colorants* (2nd ed.). Wiley. (2023).

[67] Wang, J., & Guo, X. (2020). "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods". *Journal of Hazardous Materials*, (2020) ; 390, 122156.

[68] Thommes, M., et al. (2015). "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution". *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069 (mise à jour 2021).

Références bibliographiques

[69] Leyva-Díaz, J.C.; Batlles-de-laFuente, A.; Molina-Moreno, V.; Sánchez Molina, J.; Belmonte-Ureña, L.J. Removal of Pharmaceuticals from Wastewater: Analysis of the Past and Present Global Research Activities. *Water* 2021, 13, 2353.

[70] M. F. Debeaufort, « Influence de traitements de réticulation sans solvant sur Les propriétés de films à base de gélatine et chitosane encapsulant ou non des Antioxydants naturels : caractérisations physico-chimiques et application ». Université Bourgogne Franche Comte, thèse de doctorat, Dijon 2015.

[71] Belalia, F. Elaboration de billes à base d'alginate. Étude Rhéologique et leurs comportements, thèse de doctorat, 2016.