

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR  
KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES & DE LA  
TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE  
INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. : ...../...../2017

Mémoire

Présenté par: -HAMPLAOUI SALIM

Pour obtenir le diplôme de MASTER (LMD)

OPTION : Génie Des Procédés et L'environnement

*Thème*

**Elaboration d'un bionanocomposite à base de  
Montmorillonite-alginates pour application  
pharmaceutique**

Soutenu publiquement le.01/07/2017

**Devant le jury :**

President:	Mr. MAKHLOUF AZEDDINE	U.A.L.K
Rapporteur:	Mr. MAKHLOUFI A/SLEM	U.A.L.K
Examineur:	Mr. BAHLOULI SAFIEDDINE	U.A.L.K

**Année universitaire : 2016 – 2017**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR  
KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES & DE LA  
TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE  
INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. : ...../...../2017

Mémoire

Présenté par: -HAMPLAOUI SALIM

Pour obtenir le diplôme de MASTER (LMD)

OPTION : Génie Des Procédés et L'environnement

*Thème*

**Elaboration d'un bionanocomposite à base de  
Montmorillonite-alginates pour application  
pharmaceutique**

Soutenu publiquement le.01/07/2017

**Devant le jury :**

President: Mr. MAKHLOUF AZEDDINE

U.A.L.K

Rapporteur: Mr. MAKHLOUFI A/SLEM

U.A.L.K

Examineur: Mr. BAHLOULI SAFIEDDINE

U.A.L.K

**Année universitaire : 2016 – 2017**



# Remerciement

*Je remercie tout d'abord Dieu de m'avoir aidé à arriver à ce stade de ma vie particulièrement dans mes études.*

*Je remercie mon encadreur : Dr. **MEKHLLOUFI A** qui m'a offert beaucoup de conseils et d'orientations dans la période de préparation de ce mémoire.*

*Je vous dois toute votre aide, votre coopération, votre enthousiasme et votre volonté.*


*Veillez trouver dans ce travail le témoignage de ma gratitude et mon profond respect.*

*J'adresse mes vifs remerciements par ailleurs à :*

- ✓ *Mr **MAKHLLOUF AZEDDINE**, pour avoir honoré ce travail en l'évaluant et en acceptant de présider le jury.*
- ✓ *Mr. **BAHLOULI SAFIEDDINE** pour m'avoir fait l'honneur en acceptant d'examiner ma thèse.*

*Je remercie Tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de ce travail  
A mes Professeurs de département de Génie industriel.*

*Veillez accepter mes profondes gratitudees  
et l'expression de mes sentiments les plus distingués*





# Dédicace

*Au nom d'Allah le Miséricordieux le très  
Miséricordieux*

*Je dédie très fièrement mon projet comme épreuve d'amour et  
de reconnaissance*

*À la mémoire de mes très chers grands-parents qui sont toujours dans mon  
cœur*

*À mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont  
donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils  
trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*

*Je dédie ce travail à mes parents, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude  
pour leur soutien tout au long de mes études.*

*À mes sœurs « Ismahane, Ahlam »*

*À mes frères « Haoues, Amine »*

*À mes cousins*

*À mes amies*

*Et enfin à toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.*

**HAMLAOUI SALIM**



## Liste des abréviations

**Abs** : absorbance

**Al**: atome d'aluminium

**As** : la surface totale

**CEC** : La capacité d'échange cationique

**°C** : *degré celuis*

**C** : concentration

**C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>** : acide citrique

**DA** : degré d'acétylation

**DD** : degré de désacétylation

**DFCN** : diclofénac sodique

**DRX**: la diffraction des rayons X

**EPDM** : éthylène-propylène-diène méthylène

**EPR** : époxy résines polymères

**EVA** : éthylène-co-acétate de vinyle, éthylène-co-acétate de vinyle

**Gul A** : acide guluronique

**HCl** : acide chlorydrique

**KCl** : chlorure de potassium

**LCP** : les polymères cristallins liquides

**M** : unité de masse

**Man A** : acide mannuronique

**MET** : la microscopie électronique à transmission

**Mg** : *miligramme*

**ml** : millimètre

**MM** : Masse moléculaire

**MMT** : Montmorillonite

**Mn** : les masses molaires moyennes en nombre

**Mw** : les masses molaires moyennes en poids

**N6** : Nylon 6

**Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>** : hydrogénophosphate disodique

**O** : octaédrique

**PA** : Princif actif

- PANI** : la polyaniline
- PBS** : le poly butylène succinate
- PC** : le polycarbonate
- PCL** : la poly caprolactone
- PCN** : le point de charge nulle
- PEO** : le poly oxyde d'éthylène
- PLA** : le Polylactide
- PNVC** : le poly N vinylcarbazole
- PP** : le polypropylène
- Ppa** : le polypyrrole
- PP-MA** : le polypropylène l'anhydride maléique
- PP-OH** : opylène groupes hydroxyles
- PU** : polyuréthanes
- SBS** : styrène- $\beta$ -butadiène
- Si** : silicium
- Ss** : la surface spécifique
- T** : tétraédrique
- UV** : ultart violet
- UV-Vis** : ultrat violet-visible

**Liste des Figure**

**Figure I. 1:** structure d'une couche dans un feuillet.....5

**Figure I. 2:** structure de la montmorillonite .....6

**Figure I. 3:** la structure multi-échelle de la montmorillonite.....7

**Figure I. 4:** mode d'association des feuillets de montmorillonite dans l'eau .....12

**Figure I. 5:** Présentation d'une structure d'alginate.....18

**Figure I. 6:** structure chimique de la chitine et du chitosane.....22

**Figure II. 1:** polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire .....30

**Figure II. 2:** Mécanisme d'expansion d'espace interfoliaire pour les structures exfoliées.....31

**Figure II. 3:** Préparation de nanocomposites par voie direct en solution.....32

**Figure II. 4:** Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse .....33

**Figure II. 5:** Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.  
.....35

**Figure II. 6:** Structures des polymères vinyliques .....36

**Figure II. 7:** Structures des polymères de condensation .....37

**Figure II. 8:** Structures de quelques polymères spéciaux.....38

**FigureIII. 1:** biocomposite de diclofenac Argile.....43

**FigureIII. 2:** biocomposite de diclofenac Alginate.....44

**FigureIII. 3:** biocomposite de diclofenac Argile/Alginate.....45

**FigureIII. 4:** biocomposite de diclofenac Argile/Alginate/chitosane.....46

**FigureIII. 5:** Droite d'étalonnage du DFCNa en milieu acide à  $\lambda_{max}= 275 \text{ nm}$  .....49

**FigureIII. 6:** Droite d'étalonnage du DFCNa en milieu basique à  $\lambda_{max}= 275 \text{ nm}$  .....50

**FigureIII. 7:** Variation de la concentration de libération en fonction du temps des différentes  
bionanocomposites de diclofenac en milieu acide .....51

**FigureIII. 8:** Variation de la concentration de libération en fonction du temps des différentes  
bionanocomposites de diclofenac en milieu basique.....52

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I. 1</b> les distances interfoliaires portées par les ions ammonium modifiants une montmorillonite sodique .....	14
<b>Tableau III. 1</b> variation de l'absorbance en fonction de la concentration en milieu acide .....	49
<b>Tableau III. 2</b> variation de l'absorbance en fonction de la concentration en milieu basique .....	50
<b>Tableau III. 3</b> les concentrations des différentes bionanocomposites de diclofénac en milieu acide.....	51
<b>Tableau III. 4</b> les concentrations des différentes bionanocomposites de diclofénac en milieu basique.....	51



---

# SOMMAIRE

---



Remercîment

Dedicaces

Liste des tableaux

Liste des figures

Listes des abriviations

Introduction générale..... 1

## **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA MONTMORILLONITE, ALGINATE ET CHITOSANE**

I.1. Les argiles ..... 4

I.1.1. la montmorillonite :..... 4

I.1.1.1. Définition ..... 4

I.1.1.2. Description de la structure de la montmorillonite ..... 4

I.1.1.3. Formule chimique de la montmorillonite..... 6

I.1.1.4. La microstructure de la montmorillonite..... 6

I.1.1.5. Les caractéristiques physico-chimiques de la montmorillonite ..... 7

I.1.1.6. Dispersion de la montmorillonite dans l'eau..... 11

I.1.2. Applications des argiles ..... 15

I.2. L'alginate ..... 17

I.2.1. Historique..... 17

I.2.2. Source de l'alginate..... 17

I.2.3. Composition chimique de l'alginate ..... 18

I.2.4. Propriétés chimiques de l'alginate ..... 19

I.2.5 Propriétés Physiques ..... 19

I.2.5.1 Solubilité et viscosité ..... 19

I.2.5.2 Stabilité ..... 19

I.2.6 Principales applications des alginates ..... 19

I.2.6.1 Applications dans le domaine alimentaire ..... 20

I.2.6.2 Applications dans le domaine textile ..... 20

I.2.6.3 Applications dans le domaine pharmaceutique ..... 20

I.2.6.4 Applications dans les techniques de moulage ..... 20

I.3. Le chitosane ..... 21

I.3.1. Historique..... 21

I.3.2. Structure de la chitine et du chitosane..... 21

I.3.3. Propriétés du chitosane .....	22
I.3.3.1. Degré de désacétylation (DD) :.....	22
I.3.3.2. Masse moléculaire (MM) :.....	22
I.3.3.3. Cristallinité :.....	23
I.3.3.4. Solubilité :.....	23
I.3.3.5. Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide : .....	23
I.3.3.6. Viscosité :.....	24
I.3.3.7. Propriétés physico-chimiques du chitosane : .....	24
I.3.3.8. Propriétés biologiques :.....	24
I.3.4. Applications du chitosane :.....	25
I.3.4.1. Domaine biomédicale et pharmaceutique : .....	25
I.3.4.2. Cosmétique : .....	25
I.3.4.3. Agroalimentaire : .....	26
I.3.4.4. Traitement des eaux .....	26
I.3.5. Intercalation Chitosane-Matériaux Lamellaires :.....	26
I.3.6. Mécanisme d'interaction chitosane-montmorillonite : .....	26
I.3.7. Application issues des interactions chitosane-argile :.....	27
<b><u>CHAPITRE II: APERÇU SUR LES BIONANOCOMPOSITES</u></b>	
II.1. Généralités : .....	29
II.2. Nanocomposites à base d'argile .....	29
II.2.1. Définition.....	29
II.2.2. Méthodes de préparation des nanocomposites à base d'argile .....	30
II.2.2.1. Par voie thermique.....	30
II.2.2.2. Par voie radiative : .....	34
II.2.3. Structure des nanocomposites :.....	35
II.2.4. Types de polymères les plus utilisés pour les nanocomposites .....	36
II.2.4.1. Polymères de condensation :.....	37
II.2.4.2. Polyoléfines: .....	37
II.2.4.4. Les polymères biodégradables :.....	38
<b><u>CHAPITRE III : PARTIE EXPÉRIMENTALE</u></b>	
III.A Préparation et caractérisations physicochimiques du Bio-nano-composite ainsi que leurs complexes d'inclusion:.....	40
III.A.1 Méthodes d'identification:.....	40
III.A.2. Petit matériel.....	40
III.A.3. Appareillage .....	40

III.A.4 Produits et réactifs utilisés:.....	40
III.A.5 Préparation de bionanocomposite à base de MMT/PA .....	43
III.A.6 Préparation des billes de composite Alginate/PA.....	43
III.A.7 Préparation des billes de composite Argile/Alginate/PA .....	44
III.A.8 Préparation des billes de composite Argile/Alginate/PA/chitosane .....	45
III.B Cinétique et mécanismes de libération du diclofénac sodique .....	47
III.C Résultats et discussions : .....	49
Conclusion et perspective.....	55
références bibliographiques .....	57
Résumé .....	63



---

# INTRODUCTION GENERALE

---



Face à la demande croissante en matériaux performants, l'une des possibilités en Science des matériaux est de s'inspirer des biominéraux qui présentent souvent des propriétés Remarquables [1]. Parmi les matériaux biohybrides nanostructurés, les bionanocomposites constituent un groupe appartenant à la famille des nanocomposites polymèreargile dans laquelle les polymères impliqués sont d'origine naturelle (biopolymères). Les polysaccharides, les protéines, les enzymes et les acides nucléiques sont des exemples de ces biopolymères impliqués dans l'association au niveau nanométrique avec différents silicates tels que les smectites, hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ainsi que la sépiolite. [2]

Les polymères biodégradables ont attiré beaucoup d'attention Ces dernières années, aussi bien dans le secteur industriel que dans le domaine de la recherche scientifique. Ils constituent une bonne alternative en vue de remplacer les polymères synthétiques classiques non dégradables, par des matériaux capables de se dégrader après leur utilisation sans aboutir à une augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> atmosphérique [1] telle que les alginates et le chitosane qui sont choisis pour leurs propriétés de biocompatibilité et biodégradabilité.

Dans ce travail, notre intérêt s'est porté sur des bionanocomposites à base des argile et des polymères biodégradables qui permet d'élaborer un nouveaux bionanocomposite à libération prolongées.

Les objectifs de cette étude sont :

1. Préparation et caractarésation des bio nano composites à base des argile/alginate/chitosane .
2. Comparer la cinétique de libération des bio nano composites préparés.

Ce manuscrit s'articule autour de 4 parties :

La première partie portera principalement sur la revue de la littérature concernant les argiles d'une façon générale, leurs propriétés, types, classification et application, puis nous abordons aux différents types comme le montmorillonite, Ensuite un aperçu concerne le chitosane et les alginates, Le deuxième partie porte sur ensuite la préparation des bio-nano composites et leurs applications. Nous décrivons les différentes classes des biopolymères utilisées pour la préparation des bio nano composites.

La troisième partie présentera le matériel et les méthodes expérimentales utilisées.

La quatrième partie portera sur l'ensemble des résultats obtenus et aux discussions qui en découlent. Nous terminerons ce travail par une cinquième partie qui sera consacrée à la conclusion et les perspectives de recherche à venir.

---

# CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA MONTMORILLONITE, ALGINATE ET LE CHITOSANE

---

## SOMMAIRE

❖ I.1. Les argiles .....	2
❖ I.1.1. la montmorillonite :.....	4
❖ I.1.1.1. Définition .....	4
❖ I.1.1.2. Description de la structure de la montmorillonite.....	4
❖ I.1.1.3. Formule chimique de la montmorillonite .....	6
❖ I.1.1.4. La microstructure de la montmorillonite .....	6
❖ I.1.1.5. Les caractéristiques physico-chimiques de la montmorillonite.....	7
❖ I.1.1.6. Dispersion de la montmorillonite dans l'eau .....	11
❖ I.1.2. Applications des argiles .....	15
❖ I.2. L'alginate .....	17
❖ I.2.1. Historique.....	17
❖ I.2.2. Source de l'alginate.....	17
❖ I.2.3. Composition chimique de l'alginate .....	18
❖ I.2.4. Propriétés chimiques de l'alginate .....	19
❖ I.2.5 Propriétés Physiques .....	19
❖ I.2.5.1 Solubilité et viscosité .....	19

❖ I.2.5.2 Stabilité .....	19
❖ I.2.6 Principales applications des alginates .....	19
❖ I.2.6.1 Applications dans le domaine alimentaire .....	20
❖ I.2.6.2 Applications dans le domaine textile .....	20
❖ I.2.6.3 Applications dans le domaine pharmaceutique.....	20
❖ I.2.6.4 Applications dans les techniques de moulage.....	20
❖ I.3. Le chitosane .....	21
❖ I.3.1. Historique.....	21
❖ I.3.2. Structure de la chitine et du chitosane .....	21
❖ I.3.3. Propriétés du chitosa .....	22
❖ I.3.3.1. Degré de désacétylation (DD) :.....	22
❖ I.3.3.2. Masse moléculaire(MM) :.....	22
❖ I.3.3.3. Cristallinité :.....	23
❖ I.3.3.4. Solubilité :.....	23
❖ I.3.3.5. Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide : .....	23
❖ I.3.3.6. Viscosité :.....	24
❖ I.3.3.7. Propriétés physico-chimiques du chitosane : .....	24
❖ I.3.3.8. Propriétés biologiques :.....	24
❖ I.3.4.Applications du chitosane :.....	25
❖ I.3.4.1. Domaine biomédicale et pharmaceutique : .....	25
❖ I.3.4.2. Cosmétique : .....	25
❖ I.3.4.3. Agroalimentaire : .....	26
❖ I.3.4.4. Traitement des eaux .....	26
❖ I.3.5. Intercalation Chitosane-Materiaux Lamelaires :.....	26
❖ I.3.6. Mécanisme d'interaction chitosane-montmorillonite : .....	26
❖ I.3.7. Application issues des interactions chitosane-argile : .....	27

Cette première partie portera principalement sur la revue de la littérature concernant les argiles d'une façon générale, leurs propriétés, types, classification et application, puis nous abordons aux différents types comme le montmorillonite, Ensuite un aperçu concerne les alginates définition, structures et applications et la même chose pour le chitosane.

## I.1. Les argiles

Le terme argile fait référence à des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns. Les argiles constituent un des minéraux industriels les plus importants employés dans une grande variété d'applications. Ils appartenant à la famille des silicates lamellaires (phyllosilicates), les argiles peuvent être classées en trois groupes: type 1:1, type 2:1 et 2:1:1. Leur structure est décrite ci-dessous :

**Type 1:1** : Leur structure consistent en un feuillet tétraédrique «T» juxtaposé à un autre octaédrique« O » relié par leur base.

**Type 2:1** : Ces types d'argiles appartiennent au groupe des smectites. Ils sont formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques [3].

**Type 2:1:1**: Dans ce cas, la structure est de type 2:1 avec une couche additionnelle soit de brucite soit de gibbsite occupant l'espace interfoliaire 2:1[3].

Les silicates lamellaires les plus utilisés dans la fabrication des nanocomposites appartiennent à la famille des phyllosilicates (2:1).

### I.1.1. la montmorillonite :

#### I.1.1.1. Définition

La montmorillonite est baptisée du nom d'un grand dépôt d'argile en France [3] (Montmorillon).

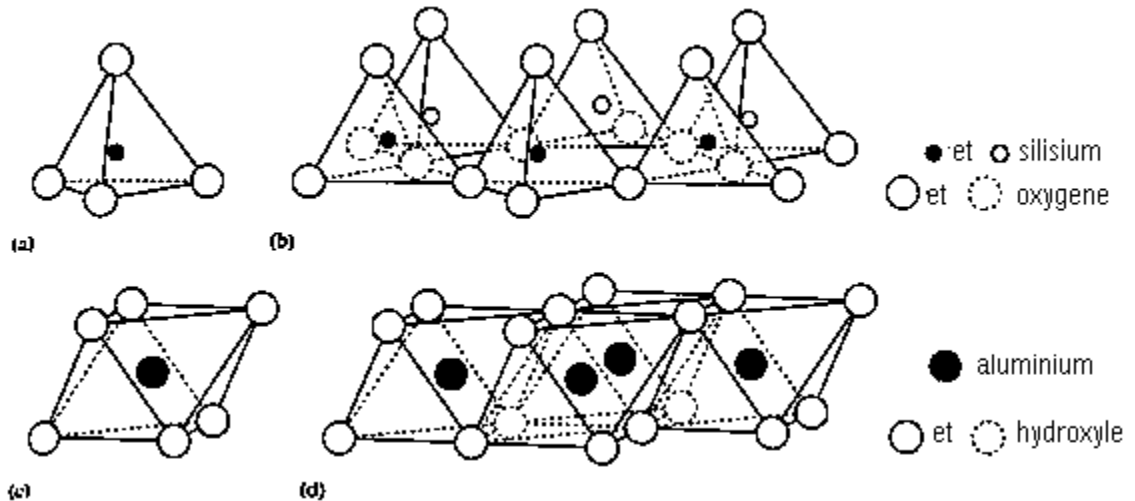
#### I.1.1.2. Description de la structure de la montmorillonite

La montmorillonite [4] est composée d'un empilement de feuillets à 3 couches.

Un feuillet comporte une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (figure 2).

Les sommets du tétraèdre sont occupés par des atomes d'oxygènes, et le centre par un atome de silicium (Si).

Les sommets de l'octaèdre sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, et le centre par un atome d'aluminium (Al).



(a): tétraèdre. (b): empilement de tétraèdre. (c): octaèdre. (d): empilement d'octaèdres.

**Figure I. 1:** structure d'une couche dans un feuillet

Chaque feuillet est séparé du suivant par un espace interfoliaire, qui contient le plus souvent des cations secs ou hydratés. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire constitue l'unité structurale de la montmorillonite.

Au niveau des couches octaédriques et tétraédriques, certains atomes peuvent se substituer à d'autres, le silicium des couches tétraédriques peut être remplacé par l'aluminium, alors que l'aluminium dans les couches octaédriques peut quitter le réseau au profit d'éléments divers, comme le fer ou le magnésium. Par ce jeu de substitution, certains feuillets peuvent présenter un déficit de charge, qui est alors compensé par des ions venant des couches interfoliaires.

Les espaces interfoliaires ou interlamellaires dans la montmorillonite contiennent les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  en tant que cations compensateurs en cas de déficit de charges. Lorsque l'argile est déshydratée, ces cations résident dans les cavités hexagonales des couches de silicium, cependant, lorsqu'elle est hydratée les cations se déplacent vers les régions interfoliaires et deviennent échangeables par une variété de cations métalliques ou non métalliques tels que :  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . L'une des plus importantes propriétés réside dans cet effet.

Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives dues à la dissociation des sites réactionnels de type Si-OH ou Al-OH portées par la surface des feuillets.

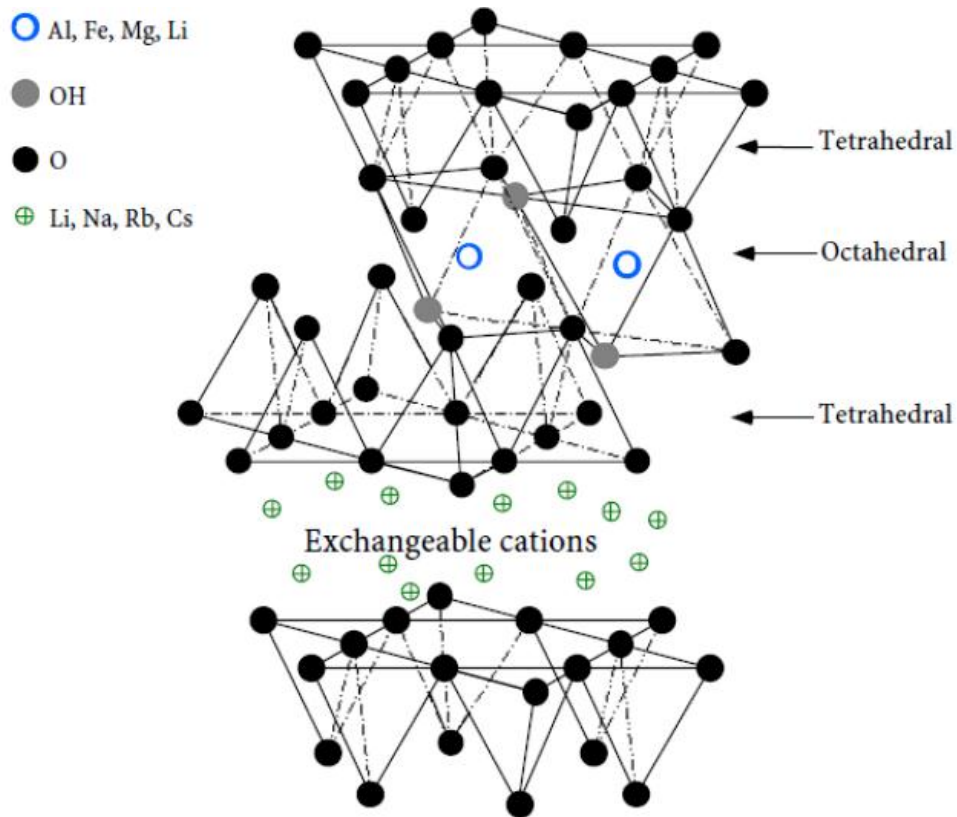


Figure I. 2: structure de la montmorillonite

### I.1.1.3. Formule chimique de la montmorillonite

La montmorillonite possède une structure cristalline basée sur celle de la pyrophyllite dont la formule chimique est  $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ . Elle se distingue des autres smectites par une substitution isomorphe dans la couche octaédrique d'ions aluminium par des ions magnésium ou de fer, lui conférant ainsi une formule chimique du type  $[\text{Al}^{3+}_{2-x}\text{Mg}_x^{2+}(\text{OH})_2]^x$ .

### I.1.1.4. La microstructure de la montmorillonite

La montmorillonite a la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Chaque feuillet peut être vu comme une lamelle d'environ 100 à 200 nm de diamètre et 1 nm d'épaisseur. Cinq à dix lamelles sont associées par des ions existant dans l'espace intercalaire ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) pour former les particules primaires (8-10 nm dans la direction transversale), qui à leur tour forment des agrégats (1-30  $\mu\text{m}$ ) [5].

#### I.1.1.4.1. Le feuillet

Le feuillet est l'unité structurale de base de la montmorillonite, il a la forme d'une plaquette avec des dimensions latérales variant de 500 à 700 nanomètre et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes lui confèrent une surface spécifique d'interaction très élevée variant de 600 à 800  $\text{m}^2/\text{gramme}$ . La combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction

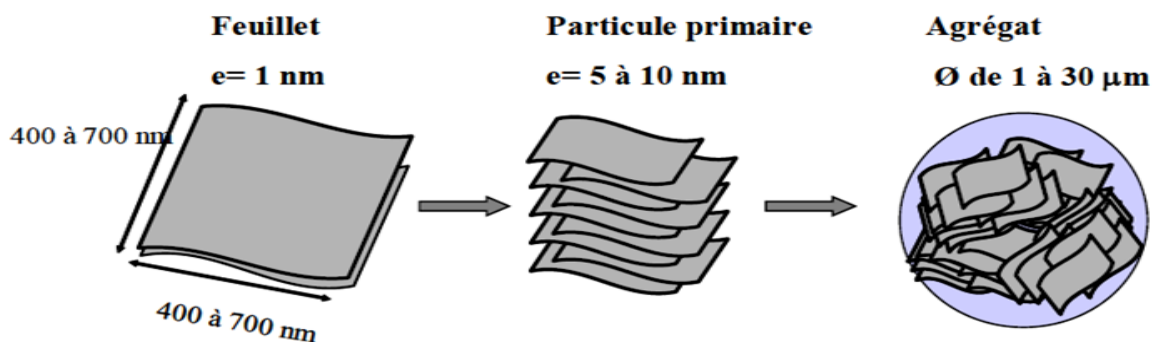
importante rendent la montmorillonite intéressante comme renfort dans le domaine des nanocomposites. Ces plaquettes sont considérées comme relativement souples et déformables, surtout au contact d'eau.

#### ***1.1.1.4.2. La particule primaire***

Elle est composée d'un empilement de cinq à dix feuillets liés entre eux par des forces attractives entre les feuillets et les ions compensateurs. La taille de la particule primaire reste constante quel que soit la distance interfoliaire. Ainsi, lors du gonflement de la montmorillonite en milieu aqueux, la distance interfoliaire augmente mais la particule primaire comporte moins de feuillets. Les substitutions isomorphe dans la montmorillonite sont situées dans les sites octaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement de type turbostratique (zigzag) des feuillets au sein de la particule primaire [6].

#### ***1.1.1.4.3. L'agrégat***

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. Il s'agit souvent de la forme sous laquelle se présente la poudre de la montmorillonite asséchée. Cette structure développe différents niveaux de porosités de la montmorillonite.



**Figure I. 3:** la structure multi-échelle de la montmorillonite

### **1.1.1.5. Les caractéristiques physico-chimiques de la montmorillonite**

#### ***1.1.1.5.1. La charge de la montmorillonite***

Il existe deux types de charge :

- une charge permanente ou structurelle, de signe négatif, liée aux substitutions ioniques;  $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$  dans le tétraèdre,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  pour  $Al^{3+}$  dans l'octaèdre.

- une charge de surface de feuillets variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif.

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure de feuillets Si-OH ou Al-OH. Ces groupements sont susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions :



En milieu acide, c'est l'espèce  $\text{M-OH}^{2+}$  qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est l'espèce  $\text{MO}^-$ .

Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en  $\text{M-OH}^{2+}$  et  $\text{MO}^-$  sont équivalentes, c'est le point de charge nulle (PCN).

En fonction du pH et de la nature du site, la surface de la montmorillonite acquiert une charge positive, nulle ou négative.

D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption ou d'échange sont attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses :

- ✓ A pH au-dessous de pH (PCN), l'échange est anionique.
- ✓ A pH au-dessus de pH (PCN), l'échange est cationique.
- ✓ A pH égal au pH (PCN), aucun échange n'est possible.

#### ***1.1.1.5.2. Capacité d'échange cationique***

La capacité d'échange cationique (CEC) indique le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent pour 100 grammes (méq/100g).

Pour mesurer cette grandeur, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ .

Une autre méthode consiste à utiliser la cobaltihexamine. C'est une méthode colorimétrique, se fait en UV pour mesurer la quantité de cobaltihexamine avant et après l'addition de la montmorillonite.

En générale, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite oscille entre 70 et 120meq / 100 gramme.

Du fait de la substitution des ions  $\text{Si}^{4+}$  par les ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique (illite et beidellite) et les ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions de valences inférieures comme  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique (montmorillonite), des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC).

L'équilibre des charges n'est pas atteint et la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ...) qui servent de lien entre les feuillets.

### ***1.1.1.5.3. La surface spécifique***

Par définition, la surface spécifique ( $S_s$ ) appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale ( $A_s$ ) par unité de masse ( $M$ ) et on l'exprime généralement en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [1]. Les propriétés des phyllosilicates sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe.

L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [7].

Les montmorillonites possèdent des surfaces spécifiques très importantes de l'ordre de 600 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ .

### ***1.1.1.5.4. La densité de charge spécifique ( $\sigma$ ):***

$\sigma$  est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique  $S$  de la particule argileuse [7].

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement des matériaux argileux

L'augmentation de la surface spécifique entraîne la diminution de la densité en charge, et par conséquent favorise le gonflement. Les montmorillonites dont les particules ont des surfaces spécifiques grandes sont très gonflantes.

### ***1.1.1.5.5. Degré d'hydratation***

Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la

pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

L'importante surface spécifique développée par les feuillets de montmorillonite permet une forte adsorption d'eau. Les feuillets d'une particule sont flexibles et peuvent se séparer par translation ou rotation dans leur plan. Ces effets de déformation et de séparation permettent de créer des pores au sein des particules primaires. On distinguera donc l'eau liée aux feuillets, par l'hydratation des cations ou par des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du cristal, de l'eau libre contenue dans les pores aux différentes échelles (eau interfoliaire, eau interparticulaire et eau interagregat) [8]

- ❖ L'hydratation se fait à plusieurs niveaux :
- ❖ Du cristal par liaison hydrogène
- ❖ Des cations compensateurs.
- ❖ Des capillarités dans les galeries.
- ❖ Des porosités interparticulaires et interagregats.

### ***1.1.1.5.6. Gonflement de la montmorillonite dans l'eau***

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement.

Dans le cas des illites et beidellites, la localisation des substitutions isomorphes dans la couche tétraédrique et le fort déficit de charges créent des liaisons très fortes entre les ions compensateurs et les feuillets, qui empêchent l'hydratation des cations et le gonflement est limité. Les substitutions octaédriques favorisent le gonflement car l'interaction que les feuillets développent avec les cations compensateurs est réduite par un effet d'écran de la couche tétraédrique [9]. C'est pour cette raison que les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates possédant les meilleures propriétés de gonflement.

Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets [10]. Le gonflement est

décroissant selon le type de cation compensateur suivant :  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$ . Le cas du potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratante et moins facilement échangeable.

Le gonflement d'une montmorillonite peut se faire en deux phases [11,12]:

### **I.1.1.5.6.1. Le gonflement cristallin**

Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Angströms. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Angström témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs [10, 11].

### **I.1.1.5.6.2. Le gonflement osmotique**

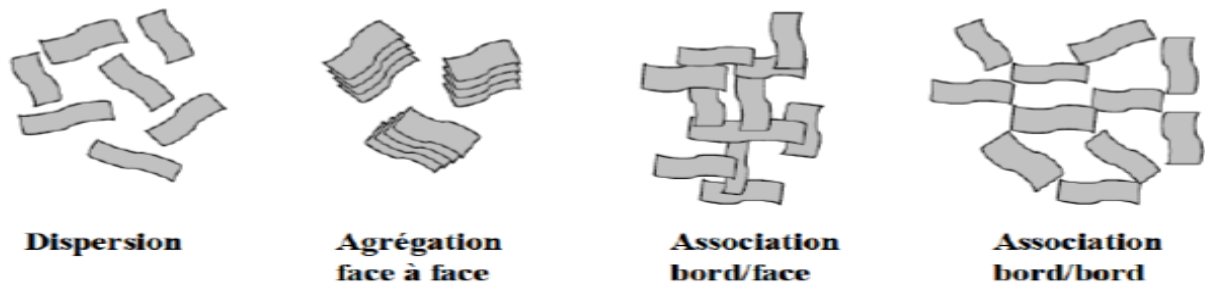
Il est également appelé gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre.

Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite.

### **I.1.1.6. Dispersion de la montmorillonite dans l'eau**

La propriété essentielle des phyllosilicates est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables.

Quand la concentration en particules est faible (suspension diluée). La montmorillonite se présente sous forme de feuillets individuels ou de particules primaires très fines. Cet état s'explique par l'absence d'interaction entre les particules. Si la concentration en montmorillonite est plus élevée, supérieure à 3% en masse pour une montmorillonite sodique, la floculation des feuillets et des particules primaires peut entraîner la formation d'un gel tridimensionnel. Le mode d'associations des feuillets ou des particules permet d'expliquer la formation de gel [13].

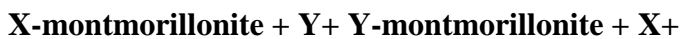


**Figure I. 4:** mode d'association des feuillets de montmorillonite dans l'eau

A l'état dispersé, la montmorillonite peut échanger ses cations interfoliaires compensateurs contre des cations organiques ou inorganiques se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicates.

#### ***1.1.1.6.1. Echange des cations interfoliaires contre des cations inorganiques***

Les cations interfoliaires peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus communs sont  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}^{4+}$ . En effet, si la montmorillonite est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre les ions de la montmorillonite ( $\text{X}^+$ ) et ceux de l'électrolyte ( $\text{Y}^+$ ).



#### ***1.1.1.6.2. Echange des cations interfoliaires contre des cations organiques***

Cette voie d'échange de la montmorillonite consiste à substituer aux cations compensateurs des cations porteurs de chaînes organiques. La montmorillonite est modifiée organiquement. Les substituants les plus utilisés sont des ions de type alkyle ammonium. Cet échange cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les montmorillonites gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par l'alkyle ammonium dispersés dans le milieu.

Les feuillets de la montmorillonite présentent des sites compensables à la surface des feuillets, ainsi que des extrémités des structures octaédriques et tétraédriques aux bords des feuillets [9]. Hendricks [14] a montré qu'environ 20% des ions échangés s'adsorbent sur ces bords.

La première conséquence de l'échange des cations compensateurs par des chaînes alkyle est l'augmentation de la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire.

Cette organisation dépend du taux, du type et de la taille des ions échangés, ainsi que des conditions du milieu, telle la température.

Le taux d'ions échangé va dépendre à la fois des paramètres intrinsèques de l'argile, du type d'ions compensateurs situés dans l'espace interfoliaire et de la concentration en ions présents dans la solution par rapport à la capacité d'échange cationique (CEC).

a) Influence des paramètres intrinsèques de l'argile.

Plus les substitutions sont proches de la surface du feuillet, plus les interactions avec les cations compensateurs sont fortes. C'est notamment le cas du mica [9], dont les substitutions sont situées dans la couche tétraédrique et qui présente une très faible aptitude au gonflement en milieu aqueux, donc à l'échange cationique.

Pour la montmorillonite, les substitutions sont situées dans la couche octaédrique, les interactions avec les ions compensateurs sont atténuées par la couche tétraédrique, ce qui permet le gonflement des feuillets en milieu aqueux, et donc l'échange cationique.

La capacité d'échange cationique a évidemment un rôle important, car plus les feuillets possèdent des sites compensables, plus ils peuvent adsorber des ions. Cependant, lorsque la densité de sites est trop élevée, comme dans le cas de la vermiculite, les feuillets sont liés par de trop fortes interactions pour pouvoir être gonflés, et donc pour être échangés.

**b) Influence du type de cation compensateur.**

Le type de cation qui doit être substitué a aussi une importance sur le taux d'ions échangés [15]. Plus le cation est gros et peu hydraté, plus il crée une attraction forte entre les feuillets. C'est ainsi que les feuillets de montmorillonites comportant des ions  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $NH_4^+$ , et  $Cs^+$  sont collapsés en milieu aqueux, alors que ceux compensés par des ions  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  se dissocient facilement.

La taille de l'ion substituant va également avoir un rôle sur la capacité d'échange, car plus cet ion est volumineux, plus il va perturber les couches d'hydratation, et ce désordre va faciliter l'échange.

**c) Influence de l'ion substituant.**

Lorsqu'une solution composée d'un mélange de cations alkyle ammonium est utilisée pour modifier organiquement une montmorillonite, différents auteurs [16, 17] observent une modification sélective, fonction de la taille et de la forme de la tête polaire, ainsi que de la longueur de la chaîne alkyle. Ils montrent que les petits cations  $NH_4^+$  et ceux comportant un ou deux groupements méthyl peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile, ce qui renforce leurs interactions avec le feuillet et rend l'échange moins réversible. Ils montrent également que les amines primaires s'échangent plus difficilement que les amines quaternaires avec les ions sodium. Avec ces dernières, une substitution stœchiométrique est possible.

La force des interactions entre les amines et les feuillets dépend aussi du type d'amine : ces interactions sont importantes pour des amines primaires, et décroissent à mesure que le taux de substitution augmente. Cependant, les amines quaternaires ont un comportement atypique, car leur comportement se rapproche de celui des amines primaire et secondaire.

Les groupements portés par la ou les chaînes alkyles ont également un rôle sur le taux d'ions échangé et l'augmentation de la distance interfoliaire. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygène de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons  $\pi$  avec la surface.

Ainsi Doh et al [18] mesurent des distances interfoliaires différentes suivant le type de fonctions portées par les ions ammonium modifiant une montmorillonite sodique, comme le montre le Tableau suivant :

**Tableau I. 1** les distances interfoliaires portées par les ions ammonium modifiant une montmorillonite sodique

L'ion modifiant	dimethylbenzylammonium	dimethylammonium	Diméthyl,2-ethylhexyl ammonium	Na
Distance interfoliaire	19,1 A°	32,7 A°	20,40 A°	11,8 A°

### *1.1.1.6.3. Rôle de l'échange contre des cations organiques*

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratables rend la montmorillonite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est donc impossible. Il convient donc de modifier cette propriété si nous voulons disperser la montmorillonite dans une matrice polymère et obtenir les gains de propriété apportés par la géométrie anisotrope et la grande surface d'interactions des feuillets.

La présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets [19].

Dans le cas d'un alkylammonium simple à chaîne carbonée non réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison ionique avec le feuillet et interagit avec la matrice par des liaisons de type Van der Waals. On veillera dans le choix de l'ion alkylammonium, à ce que les groupements

organiques de la chaîne carbonée favorisent la compatibilité de l'argile avec les monomères que l'on souhaite introduire dans les galeries interfoliaires [18, 20, 21].

Dans le cas d'un ion alkylammonium possédant une fonction réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison covalente avec la matrice. On utilise ce procédé pour initier la réaction de polymérisation au sein de l'espace interfoliaire.

On peut également utiliser ce procédé pour coupler la charge à la matrice lors de la polymérisation au sein des galeries d'un réseau en choisissant pour l'ion modifiant une fonction réactive vis à vis de l'un des monomères du réseau.

### ***1.1.1.6.4. Rôle de l'échange contre des cations inorganiques***

Les montmorillonites brutes doivent être soumises à une activation adaptée aux exigences de leur utilisation.

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des montmorillonites, ces dernières sont le plus souvent activées par un échange cationique contre des cations inorganiques.

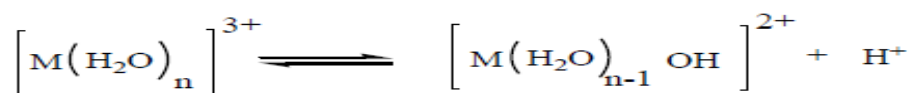
Ainsi, lors de l'activation alcaline, les montmorillonites calciques ( les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en montmorillonites sodiques, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

Les montmorillonites échangées par les cations inorganiques sont aussi des catalyseurs efficaces.

Les réactions chimiques qui ont eu lieu en catalyse acide peuvent être efficacement effectuées en utilisant la montmorillonite en tant que catalyseur, cette montmorillonite peut fonctionner comme un acide de Lewis ou acide de Bronsted ou les deux.

L'acidité selon Lewis est due aux ions  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  présents dans la montmorillonite, et peut être augmentée par un échange de cations interfoliaires ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) par les ions  $Al^{3+}$  en traitant l'argile avec une solution  $AlCl_3$ .

Le caractère acide de Bronsted des montmorillonites surgit principalement de la dissolution des molécules d'eau interfoliaires liées à des cations M.



L'acidité totale de la montmorillonite peut être accrue par un échange de protons lorsque cette dernière est traitée par une solution acide ( $H_2SO_4$  ;  $HCl$ ).

### **1.1.2. Applications des argiles**

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine

minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques, agents gélifiants dans les peintures et dans le domaine pharmaceutique. Récemment sont utilisées comme barrière étanche dans l'élaboration des centres d'enfouissements techniques (géomembranes) et aussi dans la rétention des radios éléments.

Ces multitudes applications dépendent des propriétés des agiles telles que la plasticité, sa capacité d'adsorption, sa capacité d'échange d'ions [22].

### I.2. L'alginate

#### I.2.1. Historique

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algue brune, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela «algine». Son brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide [23]. Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Il en conçut quelques applications industrielles, notamment dans le domaine alimentaire pour épaissir et gélifier des solutions : soupes, gelées ... etc. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson [23].

La production industrielle des alginates s'est développée ensuite aux Etats Unis USA dans les années 1930.

La seconde guerre mondiale a largement favorisé le développement et l'utilisation des alginates dans divers domaines.

Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [24]. Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes: épaississant, stabilisant, gélifiant.

#### I.2.2. Source de l'alginate

L'alginate naturel est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Phaeophyceae*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocystis*, *Durvillia*, *Chnoospora*, *Cystoseira* et *Turbinaria*. Celles-ci sont récoltées dans quelques unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des cotes norvégiennes et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège. Cependant, certaines bactéries telles que *Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation [25].

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère.

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

1. **Prétraitement** : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.
2. **Purification** : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.
3. **Extraction** : l'acide alginique est redissous dans une solution légèrement basique de  $\text{NaHCO}_3$  sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.
4. **Récupération** : la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées.

### I.2.3. Composition chimique de l'alginate

L'acide alginique est un polymère naturel, linéaire, de structure hétérogène, constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide  $\beta$ -D-mannuronique et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique.

Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type  $\beta$ -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Gul A) varie d'une espèce à l'autre. L'acide alginique comporte une fraction riche en Man A appelée bloc M, une fraction riche en Gul A appelée G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (Figure II.1).

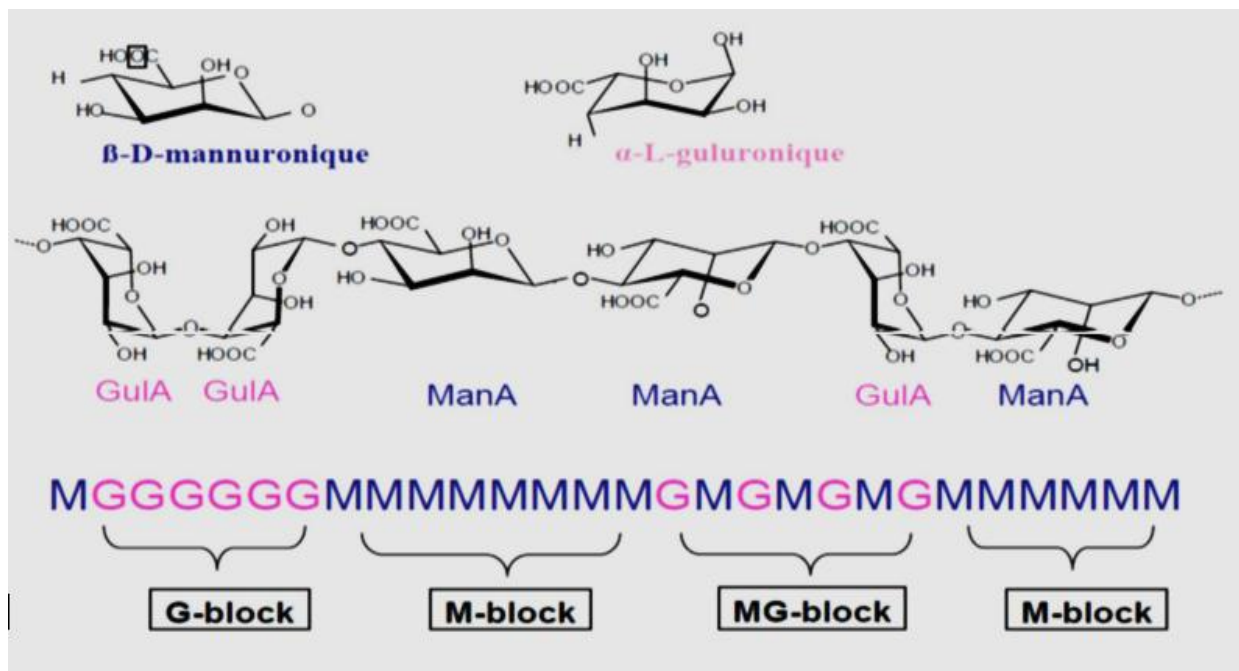


Figure I. 5: Présentation d'une structure d'alginate

### **I.2.4. Propriétés chimiques de l'alginate**

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

### **I.2.5 Propriétés Physiques**

#### **I.2.5.1 Solubilité et viscosité**

L'acide alginique pur est insoluble dans l'eau. Sa solubilité ou non dans l'eau dépend du type de sels qui lui sont associés. Les sels de sodium, d'ammonium, de potassium et d'autres métaux alcalins se dissolvent parfaitement en solution aqueuse, en donnant des solutions à haute viscosité. Exemple: pour une dilution de 1% d'alginate à 20°C, la viscosité est de 1.500 à 3.000 centipoises, alors que la gomme arabique à la même dilution donne moins de 30 centipoises. Les sels de cations polyvalents, tel le  $Ca^{2+}$  sont insolubles en solution aqueuse, à l'exception de celui de  $Mg^{2+}$  [26, 27].

#### **I.2.5.2 Stabilité**

L'alginate de sodium sec, en poudre et pur peut avoir une stabilité de plusieurs mois et peut être stocké dans un endroit sec et frais loin de toute lumière du soleil. A basse température, l'alginate de sodium peut être gardé pendant plusieurs années sans réduction significative de son poids moléculaire. En revanche, l'acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires dues à la dégradation intramoléculaire [28].

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

La viscosité relative d'une solution d'alginate peut être sévèrement réduite sur une courte période dans des conditions favorisant la dégradation [29].

### **I.2.6 Principales applications des alginates**

Il y a différentes façons d'utiliser l'alginate dans des industries, aussi diverses que celles du textile, des produits alimentaires et pharmaceutiques, ainsi que toutes industries produisant des substances gélifiantes [30].

### **I.2.6.1 Applications dans le domaine alimentaire**

L'alginate est un additif largement accepté par l'industrie alimentaire, où il est utilisé pour gélifier, épaissir et stabiliser. Il offre une solubilité à froid et une stabilité à chaud pour des produits comme les crèmes préparées, les confitures et les gelées. Il sert à la fabrication des sauces, de sirops, de produits en poudre, de conserves de viande et des pâtes de fruits.

### **I.2.6.2 Applications dans le domaine textile**

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

### **I.2.6.3 Applications dans le domaine pharmaceutique**

L'emploi de l'alginate à des fins médicales n'est pas nouveau, les chinois connaissaient déjà des algues comme médicament, il y a 5000 ans. Aujourd'hui, l'alginate est utilisé dans un large éventail de produits concernant toutes les parties du corps humain. Ses propriétés émulsifiantes le font également participer à la fabrication de produits cosmétiques : crèmes, savon, shampoing. Il aide à épaissir les crèmes pour la peau et joue un rôle clé pour la prévention des brûlures d'estomac et dans les additifs dentaires.

### **I.2.6.4 Applications dans les techniques de moulage**

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

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

### I.3. Le chitosane

#### I.3.1. Historique

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est pas soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été trouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine (provient du mot grec "kitos" qui signifie l'enveloppe). En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin et a observé les différentes solubilités de la chitine. La substance, résultat du traitement alcalin, a pu être dissoute dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [31].

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour l'application dans le domaine médical et la purification de l'eau. Et depuis 1970, La production industrielle et l'utilisation de ces deux biopolymères sont en constante augmentation puisque nous savons qu'ils se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables [32].

Actuellement, la production de la chitine et du chitosane à partir des carapaces de crabes et de crevettes, est économiquement rentable [33].

#### I.3.2. Structure de la chitine et du chitosane

Le chitosane est un aminopolysaccharide d'origine biologique : c'est un copolymère linéaire composé d'unités monomériques de D-glucosamine et de N-acétyl- D-glucosamine liées en  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) (figure 1). Ce biopolymère est caractérisé par son degré d'acétylation (DA) ou, selon les auteurs, par son degré de désacétylation (DD) [34, 35].

Le chitosane est une substance peu répandue dans la nature. Il est présent dans la paroi cellulaire de certains micro-organismes fongiques (champignons zygomycètes) et dans le mycélium de *Mucor rouxii*, *Rhizopus oryzae* et *Absidia coerulea*, et n'est signalé que dans les exosquelettes de certains insectes (par exemple la paroi abdominale des reines de termites). Il n'y a donc pas de source primaire de chitosane exploitable, la production étant assurée par transformation des déchets issus de la pêche [36].

La source majeure du chitosane vendu commercialement provient, en effet, de la désacétylation de la chitine (figure 1), un biopolymère insoluble constitué d'unités de N-acétyl-D-glucosamine. La chitine est une substance naturellement synthétisée : c'est le constituant structural de l'exosquelette des arthropodes (crustacés, insectes) et des parois cellulaires de certains champignons, algues et levures [41].

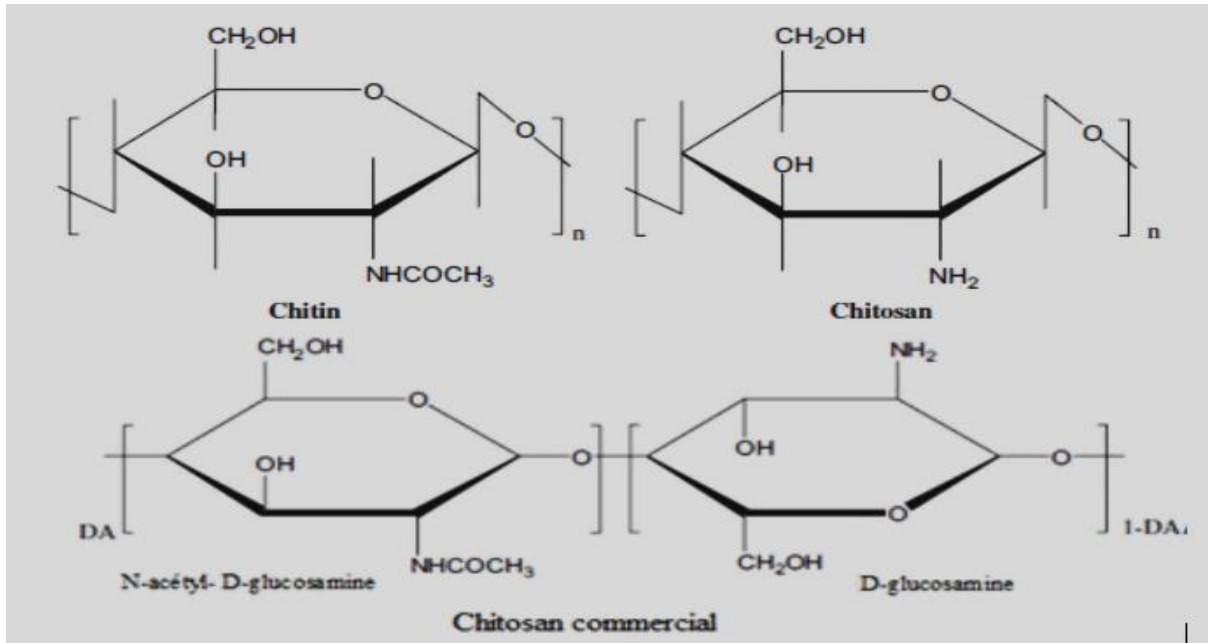


Figure I. 6: structure chimique de la chitine et du chitosane

### I.3.3. Propriétés du chitosane

#### I.3.3.1. Degré de désacétylation (DD) :

Le traitement alcalin conduit généralement à une désacétylation partielle. En effet, pour obtenir une désacétylation totale ; il conviendrait de procéder à une série de traitement successifs avec le risque de voir diminuer de manière dramatique la masse moléculaire MM du polymère. Une autre possibilité est d'opérer en conditions contrôlées limitant les mécanismes d'oxydant. Ceci retreint l'utilisation à la synthèse de chitosane pour des applications très spécifiques à forte valeur ajoutée dans les domaines biomédical, pharmaceutique ou cosmétique. Hors de ces applications spécifiques, l'utilisateur recherche du chitosane à moindre cout avec comme corollaire une désacétylation incomplète [43].

#### I.3.3.2. Masse moléculaire (MM) :

La seconde caractéristique importante est la masse moléculaire (MM), en masse ou en nombre, ou mieux encore la distribution de la MM, qui nécessite la mise en solution du polymère. Elle peut se faire par des mesures viscosimétriques ou par chromatographie à perméation de gel. La valeur de MM d'un chitosane dépend intimement du procédé de fabrication car, celui-ci peut induire une dépolymérisation des chaines macromoléculaires et/ou une dégradation lors de sa production. Les chaines de chitosane ont des masses très élevées. Pour la chitine native, les masses peuvent atteindre plusieurs millions de Daltons.

### I.3.3.3. Cristallinité :

La cristallinité est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles [38,39]. Le chitosane est une substance semi-cristalline, il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonnés que le chitosane II (fort DD, formé d'amine libre) [38, 41, 44].

### I.3.3.4. Solubilité :

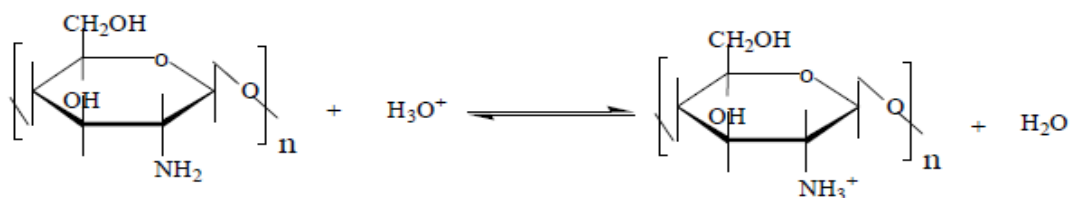
Le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solutions alcalines concentrées ou diluées. Le chitosane est, par contre, soluble dans la plupart des solutions organiques acides [38-39, 50-51].

L'acide le plus couramment utilisés pour préparer une solution de chitosane est l'acide acétique dilué. En générale, le chitosane est parfaitement soluble à pH 3-4 ; Il est également soluble dans des solutions diluées (0,1-1) d'acide nitrique et chlorhydrique. En effet, les groupes aminés du chitosane sont protonés à partir de pH 3-4 et le polymère chargé positivement devient soluble.

Le chitosane est insoluble dans les solvants purs et les acides concentrés, en raison de l'impossibilité d'hydrater le matériau. Il est donc relativement stable en milieu acide concentré, même s'il se dégrade après une longue exposition. Cependant, il faut noter, que la solubilité du chitosane est un paramètre très difficile à contrôler [38] car la valeur de DD influence fortement sa solubilité.

### I.3.3.5. Propriétés polyélectrolytes du chitosane en milieu acide :

Le chitosane est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques [52-55]. En milieu acide, il se comporte comme un polycation, à forte densité de charge et dont l'état d'ionisation est décrit par l'équilibre suivant :



Le chitosane est une base faible de pKa compris entre de 6,3-6,7, En général, la valeur du pKa augmente quand le DD diminue [44, 46, 47-48].

### **I.3.3.6. Viscosité :**

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupement amines libres, le chitosane est donc plus soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante [51]. La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente) [56], du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) [57] et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). Ce paramètre est déterminé par viscosimètre.

### **I.3.3.7. Propriétés physico-chimiques du chitosane :**

Le chitosane est un matériau poreux ayant des surfaces spécifiques allant de l'ordre de quelques m<sup>2</sup>/g à quelques centaines de m<sup>2</sup>/g sous des formes physiquement modifiables [37, 40, 44]. C'est un matériau très stable en phase solide (sèche) et il a une conservation quasi infinie.

En solution, il est relativement fragile et dégradable. Il possède un degré élevé de réactivité chimique dû à son groupe amine primaire libre qui lui confère une forte densité de charges positives. Une autre propriété intéressante du chitosane concerne son aptitude à interagir avec d'autres substances chimiques grâce à une structure chimique particulière, qui permet d'entrevoir des capacités à interagir, complexer ou adsorber [49,58].

Comme la plupart des polysaccharides, le chitosane, en raison de la liaison glycosidique -(1 4), est un polymère semi-rigide et, donc, un bon agent épaississant puisqu'il augmente fortement la viscosité de la solution.

### **I.3.3.8. Propriétés biologiques :**

De part sa structure chimique, le chitosane constitue un substitut des milieux biologiques. Ces bio polymères possèdent d'exceptionnelles propriétés biologiques, propriétés qui sont à la fois variées et complémentaires.

Le chitosane est non toxique, biodégradable, biocompatible et surtout bioactifs [39-49]. Il est bio-résorbable avec des cinétiques faibles et contrôlées. Il ne présente aucun comportement antigénique et hémostatique [42, 59]. Le chitosane inhibe la croissance de nombreux parasites et réduit le développement des infections : c'est donc un bon agent antibactérien et antifongique. De plus, il a des propriétés anti-tumorales, ainsi que des propriétés cicatrisantes remarquables.

Pour résumer cette partie relative aux propriétés du chitosane ; on note son grand intérêt scientifique, technique et économique à cause de son fort pourcentage d'azote comparé aux celluloses synthétiques substituées et de ses nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques. Les propriétés originales de cet amino-polysaccharide sont essentiellement liées aux

groupements aminés des chaînes macromoléculaires. De plus, le chitosane se distingue de la cellulose et de la chitine non seulement par sa structure moléculaire chargée positivement, mais aussi par sa versatilité chimique en termes de mise en œuvre et de mise en forme. Les nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane ont donné lieu à de nombreuses applications.

### **I.3.4.Applications du chitosane :**

Le chitosane trouve des applications importantes dans différents domaines [37,52 - 54,59] en raison de ses nombreuses et diverses propriétés.

#### **I.3.4.1. Domaine biomédicale et pharmaceutique :**

Les propriétés biologiques, de biocompatibilité et bioactivité du chitosane permettent de nombreuses applications pharmaceutiques, biomédicales et cliniques [42, 59, 60-62]. Il trouve de ce fait des applications en tant que revêtement d'objet mis en contact avec le sang comme les prothèses vasculaires ou les valves cardiaques [52, 63, 64].

Le chitosane accélère la cicatrisation des plaies [42, 59, 60] , ces propriétés cicatrisantes sont également utilisées pour fabriquer des fils de structure et des dispositifs chirurgicaux utilisés comme pansement lors d'opération ou de peaux artificielles utilisables dans le traitement des grands brûlés [ 42, 59, 60 ] . Des études récentes tendent à montrer que le chitosane exerce un effet bénéfique sur le renforcement du système immunitaire, le contrôle du niveau de cholestérol et du sucre dans le sang, Le chitosane diminue le risque d'hypertension et de cancer tout en stimulant les fonctions hépatiques et immunitaires et règle le transit intestinal.

#### **I.3.4.2. Cosmétique :**

L'industrie cosmétique s'est également intéressée aux produits naturels (les polysaccharides) car ces matières sont riches d'une infinité de molécules aux propriétés variées et souvent complémentaires. Le chitosane est d'un grand intérêt dans les cosmétiques en raison de ce cumul de fonctions [65].

Comme il peut entrer comme un composant très efficace dans :

- crème hydratante/soin/anti âge.
- lotions/shampoings.
- produits déodorant.
- laque/aérosols et colorations.

### **I.3.4.3. Agroalimentaire :**

Dans l'industrie alimentaire, l'utilisation du chitosane n'est pas encore généralisée à l'exception des pays asiatiques. Nous pouvons résumer l'utilisation du chitosane dans ce domaine comme :

- agent additif de conservation de fruits et de légumes.
- agent antimicrobien pour éviter la détérioration des aliments.
- agent moussant dans l'industrie de boissons.

### **I.3.4.4. Traitement des eaux**

La solubilité du chitosane en milieu acide, à de nombreuses applications dans les domaines de coagulation-floculation, chélation, adsorption ou encore l'ultrafiltration assistée par complexations. Le chitosane est déjà utilisé dans le traitement des eaux de piscines. Dans le domaine de l'eau industrielle usée, il peut être utilisé comme coagulant, chélatant ou adsorbant pour complexer une large gamme de polluants comme le montrent les nombreuses études faites en laboratoire [66-67]. Par exemple, son fort pouvoir chélatant et adsorbant lui permet d'éliminer des effluents industriels différents tels les métaux [ 66,68 ], les molécules aromatiques et phénoliques [ 67,69 ] et les colorants, même à l'état de traces [ 70 ]. Ses excellentes propriétés peuvent permettre l'élimination des matières minérales (colloïde, acides humique) et organiques (effluents agroalimentaires, papetiers et textiles).

### **I.3.5. Intercalation Chitosane-Matériaux Lamellaires :**

#### **Exemple chitosane-montmorillonite**

Le chitosane manifeste des interactions avec toute particule solide en suspension dans un milieu aqueux, et qui possède des charges de surface. Parmi les solides dont les surfaces satisfont à ces conditions, les argiles occupent une place privilégiée. A titre d'exemple la montmorillonite possède des défauts de structure par substitution isomorphique créant ainsi une charge négative excédentaire, compensée par des cations [71]. La montmorillonite dispersée dans l'eau, voit ses feuillettes se comporter comme des particules colloïdales, les ions échangeables s'hydratent, et selon leur degré d'hydratation, ils se dissocient à une certaine distance de la surface de la particule en développant une double couche électrique, formant ainsi une micelle colloïdale.

### **I.3.6. Mécanisme d'interaction chitosane-montmorillonite :**

Les interactions entre le chitosane et l'argile peuvent varier et impliquer des mécanismes différents. Ainsi, en présence d'acide acétique, le chitosane s'adsorberait différemment sur la montmorillonite dont les propriétés de surface ont été modifiées par échange avec des ions  $\text{Na}^+$  [72]. L'adsorption impliquerait la formation d'une couche simple ou double

selon la capacité d'échange de l'argile. L'intercalation des feuillets d'argile chargés négativement avec l'acétate de chitosane dissout est de nature électrostatique, et la formation de la première couche aurait lieu par échange des ions  $\text{Na}^+$  par des cations [chitosane- $\text{NH}_3^+$ ], l'anion acétate reste en solution. L'adhésion de cette première couche est relativement forte, ce qui permet d'entrevoir la possibilité d'obtenir des matériaux composites dits organo-argiles, ayant une rigidité appréciable pour diverses applications. L'interaction de cette première couche avec l'acétate de chitosane dispersé en solution fait intervenir des attractions électrostatique de type dipôle-dipôle.

### **I.3.7. Application issues des interactions chitosane-argile :**

Les applications concernent essentiellement le domaine des industries laitières et pharmaceutiques. Dans les industries laitières, une importance problématique réside dans l'élimination de l'ion acétate qui inhibe le développement et la croissance de la bactérie lactique, utilisée comme ferment pour l'obtention des yaourts et des fromages. L'utilisation de ce genre d'organo-argiles échangeuses d'anions pourrait représenter une solution. Par ailleurs, dans le domaine pharmaceutique, de telles organo-argiles pourraient être employées pour réduire l'hyperacidité du suc gastrique chez certains patients.

Ces interactions argile-chitosane exercent des effets sur chacun des composants du système, et peuvent entraîner une densification (compaction) ou une expansion de chacune des phases mise en jeu (empilement des feuillets d'argile ou enchevêtrement polymérique du chitosane) [73].

---

## CHAPITRE II : APERÇU SUR LES BIONANOCOMPOSITES

---

### SOMMAIRE

❖ II.1. Généralités : .....	29
❖ II.2. Nanocomposites à base d'argile .....	29
❖ II.2.1. Définition.....	29
❖ II.2.2. Méthodes de préparation des nanocomposites à base d'argile .....	30
❖ II.2.2.1. Par voie thermique.....	30
❖ II.2.2.2. Par voie radiative : .....	34
❖ II.2.3. Structure des nanocomposites : .....	35
❖ II.2.4. Types de polymères les plus utilisés pour les nanocomposites .....	36
❖ II.2.4.1. Polymères de condensation : .....	37
❖ II.2.4.2. Polyoléfines: .....	37
❖ II.2.4.4. Les polymères biodégradables : .....	38

Le but de ce chapitre est de donner un aperçu général sur les nanocomposites à base d'argile et d'explorer les principaux facteurs influençant sur la préparation et les propriétés des nanocomposites polymères / argile.

### **II.1. Généralités :**

Les polymères sont des matériaux polyvalents largement utilisés, présentant plusieurs avantages, tels que la facilité de production, la légèreté et la flexibilité du produit chimique ainsi que la conception physique. Cependant, dans de nombreux cas, il est nécessaire de modifier les polymères, afin de satisfaire à certains critères de performance. Une approche commune pour la modification de polymères, implique le mélange du polymère avec des charges solides (par exemple, des fibres, plaquettes ou de particules), produisant ainsi des systèmes composite [74].

Un nanocomposite comprend une charge ayant des dimensions de l'ordre du nanomètre (nanocharge). La petite taille des particules produisant une grande surface spécifique.

La grande surface interfaciale de la nanocharge pourrait produire à la fois des coûts et avantages de performance pour un large éventail d'applications dans les secteurs de l'aérospatiale, de l'emballage alimentaire, du biomédical, de l'automobile et autres. Les améliorations des propriétés potentielles pourraient avoir une incidence mécanique, thermique, barrière, et le comportement d'inflammabilité, entre autres propriétés [75]. Ces avantages ne présentent pas seulement un intérêt scientifique et académique, mais également un intérêt industriel et économique.

### **II.2. Nanocomposites à base d'argile :**

L'intérêt croissant de la recherche pour les nanocomposites, rend ce domaine dynamique et en perpétuelle évolution. Cette branche très active de la R&D, commence à déboucher sur de premières applications industrielles et commerciales, mais qui restent encore limitées à quelques types de matériaux.

Depuis la mise en évidence [76] d'une amélioration du comportement thermique et du renforcement mécanique du polyamide-6 grâce à la présence de ces nanostructures, on peut, en effet, trouver une littérature abondante sur les nanocomposites polymères renforcés par des argiles.

#### **II.2.1. Définition**

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède. Le but que l'on recherche, le plus souvent, en substituant un matériau composite à un matériau traditionnel, est des propriétés physico-chimiques tel que : les propriétés mécaniques, thermiques, barrières, la résistance au feu, la résistance aux produits chimiques, l'inflammabilité et la biodégradabilité. L'additif ajouté à la matrice est appelé renfort ou charge.

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière: bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur

différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Le grand défi de ces nanocomposites est de disperser de manière homogène l'argile au sein de la matrice polymère. Dans la littérature différentes techniques de mise en œuvre de nanocomposites ont été citées.

### II.2.2. Méthodes de préparation des nanocomposites à base d'argile

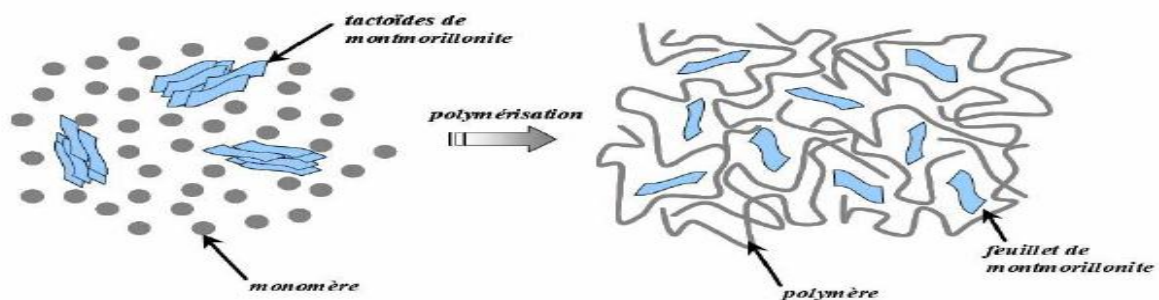
Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir un nanocomposite intercalé ou exfolié. Deux voies principales peuvent être mises en évidence : la voie thermique et la voie radiative.

#### II.2.2.1. Par voie thermique

Plusieurs voies de mise en œuvre sont possibles pour réaliser des nanocomposites à charges lamellaires par voie thermique. Dans la littérature, on trouve principalement deux modes de synthèse des nanocomposites. Il s'agit de : la polymérisation in-situ et la polymérisation par mélange directe de la matrice polymère et des nanocharges.

##### a. La polymérisation in-situ:

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide 6 [77]. Elle consiste à mélanger des molécules de monomères et des *feuilles d'argile* (Figure 1). Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution du monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation, en général par voie thermique.



**Figure II. 1:** polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire

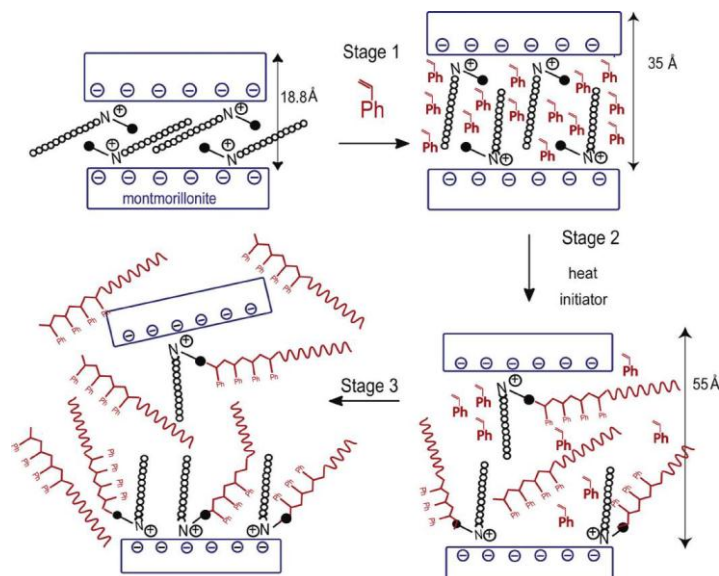
La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace interfoliaire. La force motrice de la polymérisation in-situ dépend de la polarité des molécules de monomère. L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant, ainsi, le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules

intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation.

Les résultats du travail effectué sur le polyamide 6 (PA 6) par les laboratoires de Toyota [78] ont montré que la position du pic 001 est extrêmement sensible à la longueur de la chaîne alkyle du cation alkylammonium utilisé. Un nombre de carbones de la chaîne alkyle supérieur à 12, assure une bonne polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame. La caractérisation de la morphologie, par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission, montre que l'exfoliation a lieu jusqu'à un taux de charge de 15 % en masse.

La méthode précédente a été transposée avec succès au cas du polyamide 12 [79], mais également au cas de la poly (caprolactone) (PCL) [80]. La polymérisation, in situ, est également utilisée avec succès dans le cas du polytriazole [81], du phénylméthylsilicone [81] et aussi pour des polymères amorphes, comme le polystyrène [82]. Simons et al. ont utilisé la méthode de polymérisation in situ pour préparer une série de nanocomposites polystyrène organo-montmorillonite, le développement d'expansion de la distance inter-gallérie, a été suivie par diffusion des rayons X à petits angles (SAXS). (Figure 2)

Les résultats indiquent que l'expansion intercalaire varie en fonction de la modification d'argile et de la compatibilité chimique des modificateurs d'argile avec le monomère de styrène. L'influence des argiles différemment modifiés sur la polymérisation radicalaire a également été étudiée, en particulier l'effet sur la conversion du styrène et de l'évolution du poids moléculaire du polymère. Ces études fournissent une orientation importante pour la conception de modificateurs d'argile et le développement de nanocomposites argile-polymère.



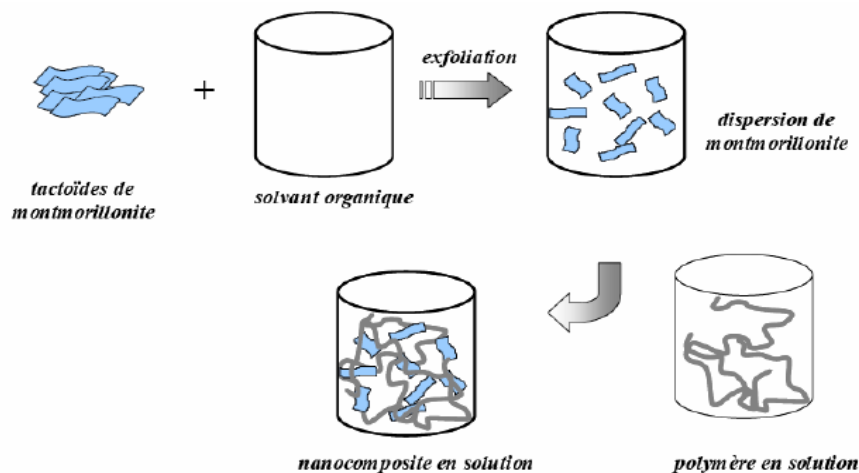
**Figure II. 2:** Mécanisme d'expansion d'espace interfoliaire pour les structures exfoliées

**b. Voie directe :**

Cette méthode est la plus simple pour obtenir un polymère nanocomposite, elle consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates sans aucun changement dans le procédé existant, Il en existe deux variantes, en solution et à l'état fondu.

En solution :

Le principe de cette méthode est schématisé sur **la figure 3**, elle consiste à solubiliser d'une part le polymère dans un solvant approprié, et de disperser l'argile dans le même solvant d'autre part. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode d'élaboration est utilisée pour les films. L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets.



**Figure II. 3:** Préparation de nanocomposites par voie direct en solution

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires.

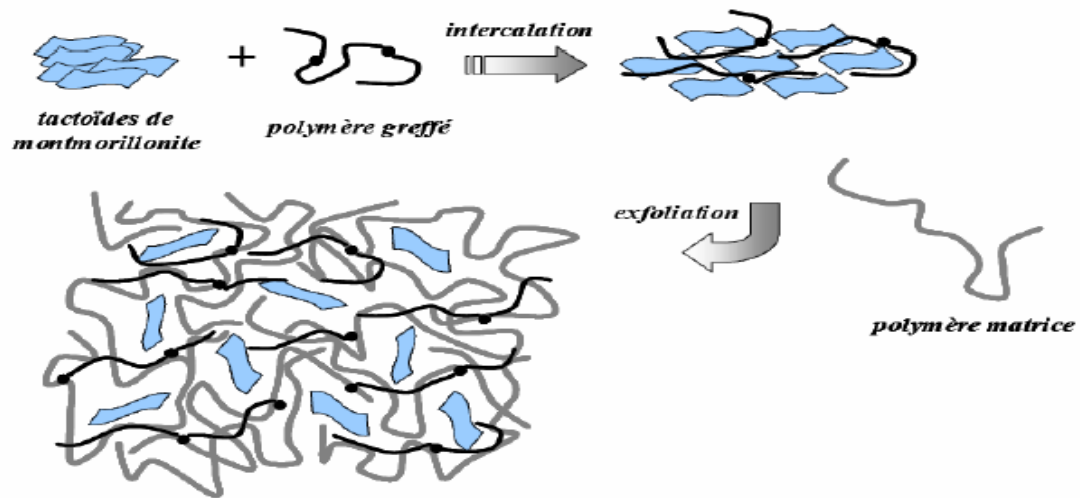
Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly(alcool vinylique) [83], le poly(oxyde d'éthylène) [84], la poly(vinylpyrrolidone) [85] et l'acide polyacrylique [86]

Malheureusement, cette technique est inappropriée en milieu industriel, car l'emploi de grandes quantités de solvant est source de nombreux problèmes.

**i. A l'état fondu :**

Cette méthode s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu cette fois a une viscosité élevée. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère – nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent compatibilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé.

La figure 4 schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec pour agent comptabilisant un polymère greffé.



**Figure II. 4:** Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al. [87]. Il s'agit de mélanger un thermoplastique fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice polymère, aboutissant à la formation d'un nanocomposite [88].

Afin de disperser les charges, un cisaillement doit être appliqué dans le fondu grâce à des mélangeurs ou des disperseurs. En général des agitateurs à haute vitesse sont utilisés. Mais pour certaines applications des extrudeuses, des broyeurs à billes ou des calandres peuvent être nécessaires en raison de la très haute viscosité des mélanges.

L'identification du rôle de la température de mélange et de la masse moléculaire de la matrice a été proposée dans le cas du polystyrène par Vaia et al. [89], grâce à une étude de cinétique d'intercalation par suivi de l'évolution de l'intensité des pics de diffraction de l'argile. Une élévation de température tout comme une diminution de la masse moléculaire augmentent la cinétique de l'intercalation.

L'intercalation par mélange à l'état fondu est maintenant appliquée à de nombreuses matrices polymères. On peut citer, par exemple, le polypropylène (PP) en utilisant soit un PP greffé par de l'anhydride maléique (PP-MA) ou des groupes hydroxyles (PP-OH) [90], soit un copolymère PP/PP-MA [91]. L'intercalation par mélange à l'état fondu a été obtenue avec succès avec d'autres types de matrices telles que le polyamide 6 [92], le polyamide 11 [93], les copolymères comme le poly (styrène- $\beta$ -butadiène) (SBS) [94] ou encore les élastomères [95].

**II.2.2.2. Par voie radiative :**

D'autres types de mise en oeuvre des nanocomposites, ont été utilisés basés sur l'irradiation à différents longueur d'onde. L'irradiation  $\gamma$  est l'une des méthodes utilisées dans la synthèse de nanomatériaux surtout dans la préparation des métaux nanocristallins, des oxydes du métal et de composites polymère – métal [96]. Par exemple Qiao et al. [97] ont préparé par la méthode d'irradiation  $\gamma$  un nanocomposite sulfure de cadmium/polyacrylonitrile.

Cette technique reste cependant limitée pour des applications commerciales en raison de la dangerosité du rayonnement  $\gamma$  qui a une très forte capacité de pénétration (modification de l'ADN,...).

La réticulation sous faisceau d'électrons est une technique qui s'applique à la synthèse de nanocomposites à base des monomères et des oligomères acryliques ou vinyliques chargés [98]. Gläsel et al. ont utilisé cette méthode pour synthétiser des nanocomposites à base d'acrylates et de silanes fonctionnalisés acrylates ou vinyles, chargés avec de la silice ou de l'alumine.

Cette technique de synthèse de nanocomposites [99], est de plus en plus employée surtout dans le secteur industriel. La formation rapide des réseaux polymères, à partir des monomères liquides, en absence de solvants, a permis de nombreuses applications industrielles, comme par exemple, dans le domaine des revêtements, les applications médicales,...

En 1993, Xu a montré que l'addition de particules de silice entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation; ce qui l'a conduit à augmenter les temps d'exposition UV [100].

Par ailleurs, Decker et al. 1993 ont montré que l'addition de silice colloïdale fonctionnalisée par des fonctions acrylates dans une résine photopolymérisable, permet d'améliorer la résistance à l'abrasion et à la rayure du polymère réticulé. Ensuite, d'autres travaux ont été réalisés par Zahouily et al. 2001 démontrant la faisabilité de la synthèse de nanocomposites acryliques chargés avec de la bentonite ou de la montmorillonite organophile.

Huimin a synthétisé des nanocomposites argile/polymère par photopolymérisation de résines méthyl méthacrylate et m-crésol [101].

Une intercalation des polymères entre les feuillets de montmorillonite a été obtenue. L'obtention d'un produit fortement coloré conduit à une réticulation lente et inhomogène du fait de la présence d'un filtre interne. Par ailleurs, ces nanocomposites ont des propriétés mécaniques assez améliorées et leurs applications sont envisageables dans le domaine de l'impression selon l'auteur.

Uhl et al. 2003 ont synthétisé des nanocomposites polyester uréthane acrylate/ montmorillonite organophile par photopolymérisation.

Uhl et al. 2006 décrivent la synthèse des nanocomposites époxy acrylate/ montmorillonite. Ils ont remarqué que la présence d'argile hydrophile ou organophile a un effet négatif sur la cinétique de la photopolymérisation.

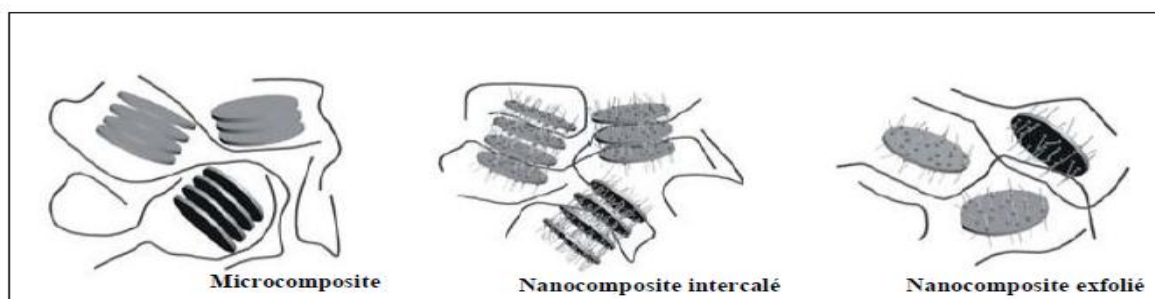
Keller et al. [102], Decker et al. [103], ont synthétisé des nanocomposites à base d'acrylates multifonctionnels et à base d'époxydes par voie photochimique radicalaire et cationique respectivement, en présence d'argile (Bentonite, Montmorillonite, Beidellite, nanomer I-30E).

Enfin, une étude récente [104] se base sur la fabrication des nanocomposites sous rayonnement UV. La résine photopolymérisable est une matrice uréthane acrylate diluée à 30% (w/w) dans l'isobornyl acrylate (apolaire). La charge utilisée est une argile traitée avec un sel d'ammonium par échange cationique ou greffée avec un silane.

### II.2.3. Structure des nanocomposites :

Les feuillets d'argile (ou nano-couches) dans les mélanges de polymère/argile apparaissent dans une ou plusieurs des trois structures suivantes: exfoliée, intercalée ou non miscible. La structure exfoliée est caractérisée par la dispersion homogène des plaquettes dans la matrice polymère, et par un délaminage complet des agglomérats. Alexandre et Dubois considèrent que la distance minimale entre les feuillets d'argile doit être au moins 8 nm [105].

Une amélioration importante des propriétés physico-chimiques, est atteinte lorsque les agglomérats sont totalement exfoliés. On parle d'une structure intercalée, lorsque les chaînes de polymère pénètrent dans les espaces interfoliaires. Dans un tel cas, l'amélioration des propriétés physico-chimiques est modérée. Dans le cas d'une structure non miscible, de gros agrégats persistent dans le mélange, avec seulement de petits degrés d'intercalation ou d'exfoliation. Les grands agglomérats de nanocharges observés dans cette structure sont de taille comparable aux particules trouvées dans les microcomposites conventionnelles ou composites. Dans un tel cas, les propriétés du matériau ne sont que légèrement améliorées ou, éventuellement, diminuées [106].



**Figure II. 5:** Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.

Deux techniques complémentaires sont utilisées pour caractériser les nanocomposites polymère/argile : la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET).

Selon la théorie de diffraction des rayons X et en utilisant la loi de Bragg la distance entre deux feuillets d'argile successives peut être déterminé :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \text{ (Loi de Bragg)}$$

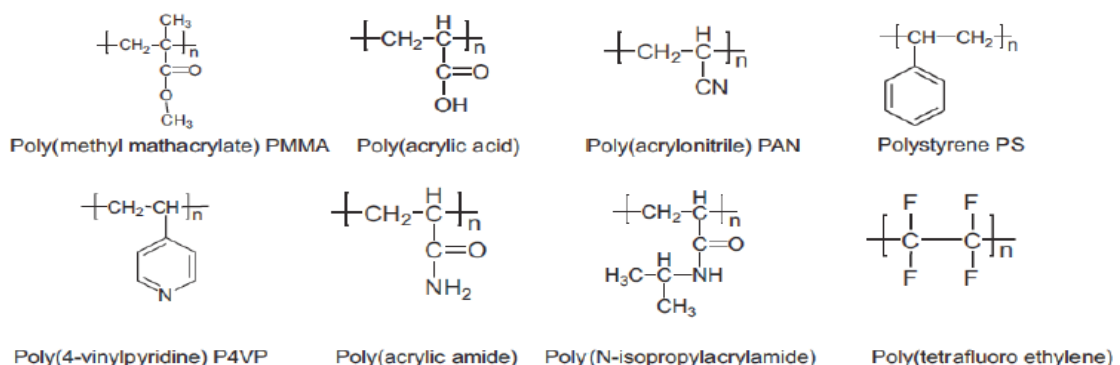
Où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du rayonnement X (généralement 0,15418 nm),  $d_{hkl}$  est l'espacement entre les plans réticulaires de diffraction, et  $\theta$  c'est l'angle de diffraction mesuré. En pratique, la valeur de  $n$  peut être réglée à 1,0 pour la réflexion primaire.

Pour les nanocomposites à base d'argile, la distance interfoliaire entre les plaquettes est déterminée en utilisant la relation ci-dessus, et en tenant compte uniquement de la distance dans la direction de l'axe z ( $d_{001}$ ). Une augmentation de la distance interfoliaire, conduit à un déplacement du pic de diffraction vers les bas angles. Les structures expansées ne montrent pas de pics de diffraction, soit en raison de l'écart important entre les couches (plus de 8 nm), soit parce que le nanocomposite ne présentent pas d'ordre.

#### II.2.4. Types de polymères les plus utilisés pour les nanocomposites

Les matrices polymères utilisées dans la préparation des nanocomposites à base d'argile, peuvent être classiquement classées comme ci-dessous [107]: Polymères vinyliques : il s'agit notamment des polymères d'addition vinylique dérivés de monomères comme le méthyl méthacrylate, les copolymères méthyl méthacrylate, d'autres acrylates, l'acide acrylique, l'acrylonitrile, le styrène, la 4-vinylpyridine, l'acrylamide, le poly (N-isopropyl) acrylamide et le poly (tétrafluoro éthylène).

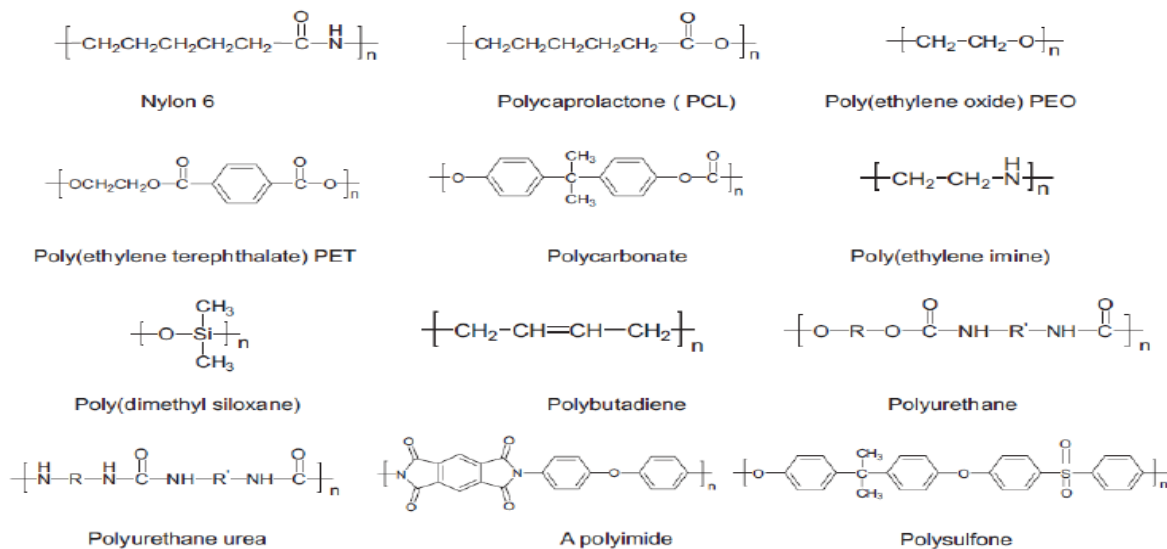
Les structures correspondantes de ces polymères sont indiquées dans **la figure 6**.



**Figure II. 6: Structures des polymères vinyliques**

### II.2.4.1. Polymères de condensation :

plusieurs polymères de condensation technologiquement importants ont été utilisés dans la préparation des nanocomposites à base d'argile. Il s'agit notamment du nylon 6 (N6); plusieurs autres polyamides, poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), le poly(téréphtalate d'éthylène), poly(triméthylène téréphtalate), le poly(téréphtalate de butylène), le polycarbonate (PC), le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), les copolymères oxyde d'éthylène, le poly(éthylène imine), le poly(diméthyl siloxane), époxy résines polymères (EPR), les résines phénoliques, polyimides, les poly(acide amique), le polysulfone, polyétherimide, les polyuréthanes (PU), l'urée de polyuréthane, et le fluoroétherimide). les structures de certains polymères sont montrées sur **la figure 7**.



**Figure II. 7:** Structures des polymères de condensation

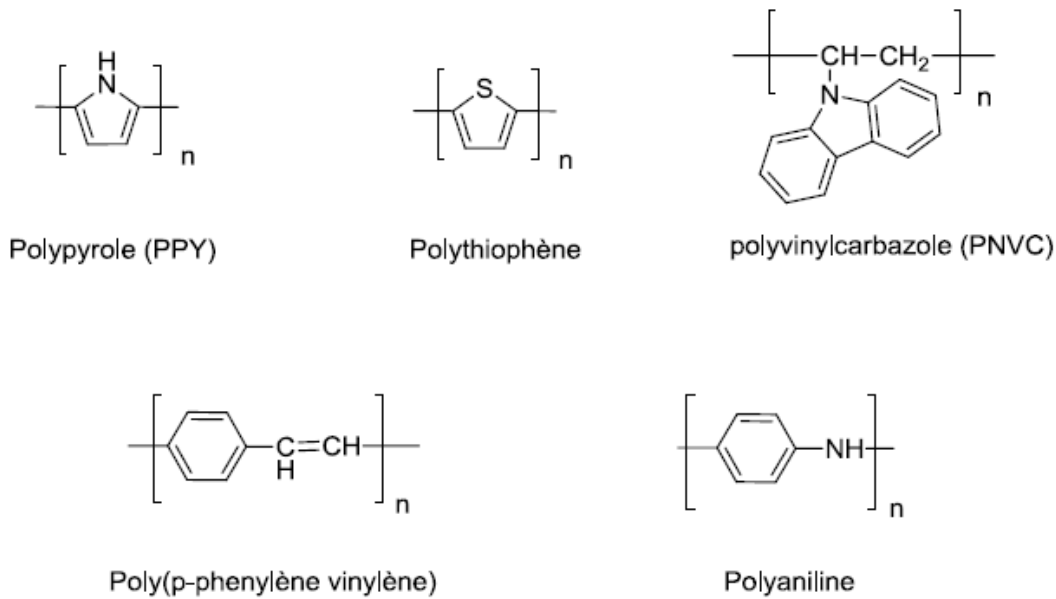
### II.2.4.2. Polyoléfines:

Les polyoléfines telles que le polypropylène (PP), polyéthylène (PE), les oligomères polyéthylène, les copolymères tels que le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) (EVA), éthylène-propylène-diène méthylène (EPDM), le poly (1 - butène), le polybutadiène et les copolymères butadiène, ont été utilisées [107].

### II.2.4.3. Les polymères spéciaux :

En plus des polymères conventionnels mentionnés ci-dessus, plusieurs développements intéressants survenus dans la préparation de nanocomposites à base des phyllosilicates avec des polymères de spécialité, notamment les polymères de N-hétérocycliques comme le polypyrrole (ppa), le poly (N vinylcarbazole) (PNVC), et polyaromatiques tels que la polyaniline (PANI), le poly (p-phénylène vinylène) et les polymères associés. Les structures correspondantes de certains polymères sont présentées dans **la figure 8**. PPY et PANI sont connus pour leur conductivité électrique, et PNVC est bien connu pour sa grande stabilité thermique et ses propriétés caractéristiques

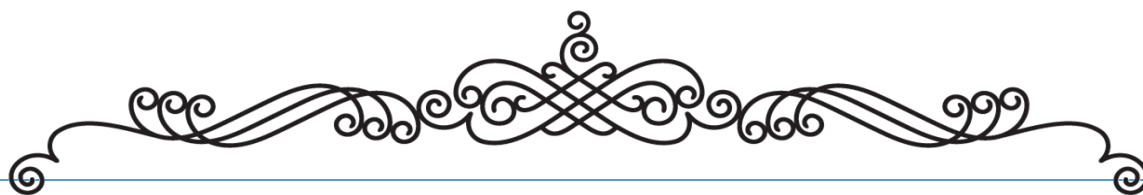
optoélectroniques. Des recherches ont également été réalisées sur les polymères cristallins liquides (LCP) à base de nanocomposites, polymères hyper-ramifiés, et les esters de cyanate [107].



**Figure II. 8:** Structures de quelques polymères spéciaux

#### II.2.4.4. Les polymères biodégradables :

Le chitosane, l'alginate, le cellulose, le Polylactide (PLA), le poly(butylène succinate) (PBS), PCL, le polyester insaturé, le polyhydroxy butyrate et le polyester aliphatique, conduisent à des nanocomposites polymère/argile biodégradables ou dits matériaux polymériques verts n'impliquant pas l'utilisation de substances toxiques ou nocives dans leur fabrication, et qui pourrait conduire à une dégradation par un processus de compostage naturel [106].



## CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTAL



### SOMMAIRE

III.A Préparation et caractérisations physicochimiques du Bio-nano-composite ainsi que leurs complexes d'inclusion:.....	40
III.A.1 Méthodes d'identification:.....	40
III.A.2. Petit matériel.....	40
III.A.3. Appareillage.....	40
III.A.4 Produits et réactifs utilisés:.....	40
III.A.5 Préparation de bionanocomposite à base de MMT/PA .....	43
III.A.6 Préparation des billes de composite Alginate/PA.....	43
III.A.7 Préparation des billes de composite Argile/Alginate/PA .....	44
III.A.8 Préparation des billes de composite Argile/Alginate/PA/chitosane .....	45
III.B Cinétique et mécanismes de libération du diclofénac sodique .....	47
III.C Résultats et discussions :.....	49

Enfin, la partie expérimentale qui représente le fruit de notre travail, tout d'abord nous avons préparé les différents bionanocomposites avec les trois principes actifs, puis on passe à l'étude de la cinétique de libération de médicament à partir des bionanocomposites préparés on utilise la spectrophotométrie UV.

### III.A Préparation et caractérisations physicochimiques du Bio-nano-composite ainsi que leurs complexes d'inclusion:

#### III.A.1 Méthodes d'identification:

- ✚ **SPECTROMETRIE UV-VIS:** les analyses en UV-Vis sont réalisés sur un appareil de type PYE UNICAM UV 275 à doubles faisceaux.

#### III.A.2. Petit matériel

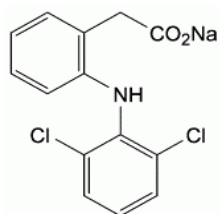
- Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, éprouvettes, ver de montre, spatule, seringues, boîtes de pétri, éprouvette, flacons...
- Papier filtre

#### III.A.3. Appareillage

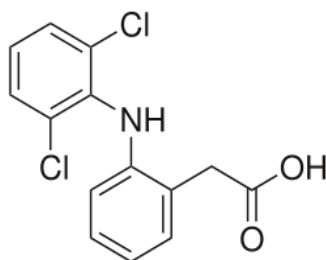
- Balance de précision, de marque KERN
- Balance analytique, de marque KERN
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZEN 1412V
- Bains-marie avec plateau d'agitation
- Agitateur magnétique chauffant, de marque Ika, laboratechnik, modèle D79219.

#### III.A.4 Produits et réactifs utilisés:

- Diclofénac sodique [Aldrich]

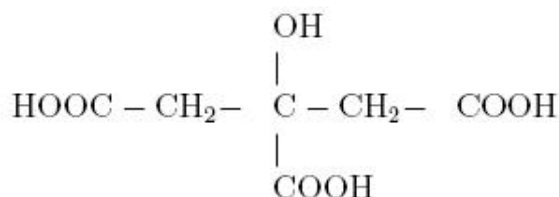


- **Masse moléculaire :** 318,13 g/mole.
- **Forme physique :** Poudre cristalline, blanche à faiblement jaunâtre, faiblement hygroscopique.
- **Point de fusion :** 289°C.
- **pKa :** 4.
- **Solubilité :** 40 mg/L (eau, 25°C).
- $\lambda_{\max} = 272$  nm.
- Diclofénac [Aldrich]



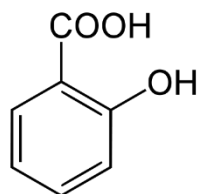
- **Masse moléculaire** : 296,149 g/mole.
- **Forme physique** : Poudre cristalline, faiblement hygroscopique.
- **Point de fusion** : 180,5°C.
- **pKa** : 4,08.
- **Solubilité** : 12 mg/L (eau, 25°C).
- $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ .

➤ Acide citrique [Fluka – Guaranter]



- **Masse moléculaire** : M= 192,43 g/mole.
- **Forme physique** : des cristaux blancs incolores, faiblement déliquescents.
- **Point de fusion** : 153°C.
- **pKa** : 3.13, 4.76, 6.40.
- **Solubilité dans l'eau à 20°C** : 59 g/100 ml.
- **Solubilité** : Soluble dans l'éther, l'acétate d'éthyle, insoluble dans le benzène, le chloroforme.

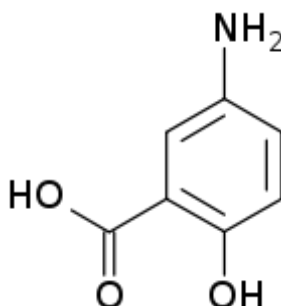
➤ Acide salicylique



- **Masse moléculaire** : M= 138,12 g/mol
- **Forme physique** : des cristaux blancs incolores, faiblement déliquescents.

- **Point de fusion** : 159°C.
- **pKa** : 2.98, 13.6.
- **Solubilité dans l'eau à 20°C** : 2,0 g·kg<sup>-1</sup>.
- **Solubilité** : Soluble dans l'acétone, l'éthanol, benzène, le toluène.

➤ Acide 5-aminosalicylique (5-ASA)



- **Masse moléculaire** : M= 153,13 g/mole.
- **Forme physique** : des cristaux blancs incolores, faiblement déliquescents.
- **Point de fusion** : 283°C.
- **pKa** : 3.13, 4.76, 6.40.
- **Solubilité dans l'eau à 20°C** : 0,84 g/l.

#### Autres produits

- Chlorure de potassium KCl [M= 74,55 g/mole] ; [Riedel-deHaën].
- Chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub> [M= 110,98 g/mole] ; [Sigma Aldrich].
- Nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> [M= 169,87 g/mole] ; [Sigma Aldrich].
- Chitosane

Le chitosane utilisé se présente sous forme de poudre inodore, sans saveur et de couleur blanche. La poudre est pratiquement totalement insoluble en milieu aqueux ou organique.

- Alginates
- Montmorillonite
- Eau distillée.

### III.A.5 Préparation de bionanocomposite à base de MMT/PA

Pour la préparation des billes mixtes de MMT/PA, une masse d'argile activée (Montmorillonite) de 1 g est dispersée dans un volume de 50 ml d'eau distillé.

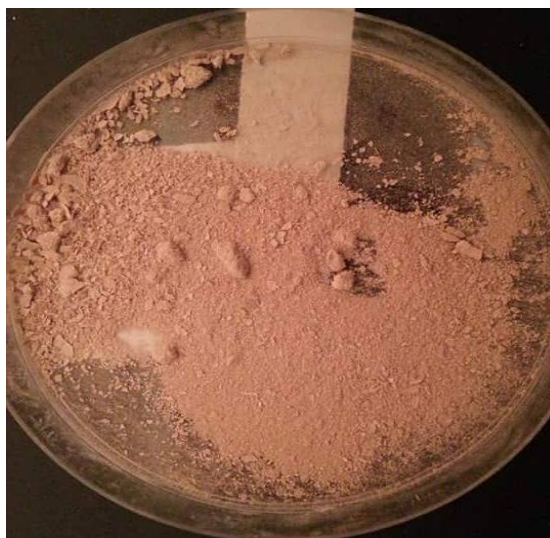
Cette suspension est agitée pendant 1 heures, le temps nécessaire pour qu'elle soit homogène on dissout ensuite 0,5 g de principe actif dans 50 ml d'eau distillé et on laisse sous agitation magnétique pendant 1 heure. La solution de principe actif est alors ajoutée dans la suspension qui est maintenue sous agitation pendant 1 heure. Le produit obtenu est filtré et lavées à l'eau distillée.

L'opération de lavage est répétée autant de fois et après le 3<sup>ème</sup> lavage on ajoute quelques gouttes de solution de nitrates d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) Pour maintenir le pH des eaux de lavage soit neutre.

Les composites obtenus sont séchés à l'air libre pendant 24 h. (Figure III.1).

On a pu préparer plusieurs composites par cette méthode en variant les principes actifs. Avec :

1. Déclofénac
2. Acide salicylique
3. Acide 5-aminosalicylique



**FigureIII. 1:** biocomposite de diclofenac Argile

### III.A.6 Préparation des billes de composite Alginate/PA

Pour préparer le composite alginate-principe actif, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

Nous avons solubilisé 1 g d'alginate poudre dans 50 ml d'eau distillé. Cette suspension est agitée pendant 1 heures, le temps nécessaire pour qu'elle soit homogène on dissout ensuite 0,5 g de principe

actif dans 50 ml d'eau distillé et on laisse sous agitation magnétique pendant 1 heure. La solution de principe actif est alors ajoutée dans la suspension qui est maintenue sous agitation pendant 1 heure.

Pour la formation des billes, verser Le mélange obtenus Alginate/PA à l'aide d'une seringue goutte à goutte dans 50 ml de  $\text{CaCl}_2$  sous agitation moyenne et continue. Les billes de composite ainsi obtenues sont filtrées et lavées à l'eau distillée

L'opération de lavage est répétée autant de fois et après le 3<sup>ème</sup> lavage on ajoute quelques gouttes de solution de nitrates d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) Pour maintenir le pH des eaux de lavage soit neutre.

Les composites obtenus sont séchés à l'air libre pendant 24 h. (Figure III.2).

On a pu préparer plusieurs composites par cette méthode en variant les principes actifs. Avec :

1. Déclofénac
2. Acide salicylique
3. Acide 5-aminosalicylique



**FigureIII. 2:** biocomposite de diclofenac Alginate

### **III.A.7 Préparation des billes de composite Argile/Alginate/PA**

Deux solutions de montmorillonite et d'alginate sont préparées séparément en dissolvant 1g de chacun des deux produits dans 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Les deux solutions sont soumises à une agitation continuée pendant 1 heure puis on ajoute 0,5 g de principe actif à la solution de montmorillonite le mélange est agitée pendant 1 heures, le temps nécessaire pour qu'elle soit homogène les deux solutions obtenues sont mélangées et soumis à une agitation pendant 1 heure jusqu'à l'homogénéisation.

Verser Le mélange obtenus Argile /Alginate/PA à l'aide d'une seringue goutte à goutte dans 50 ml de  $\text{CaCl}_2$  sous agitation moyenne et continue. Les billes de composite ainsi obtenues sont filtrées et lavées à l'eau distillée.

L'opération de lavage est répétée autant de fois et après le 3<sup>ème</sup> lavage on ajoute quelques gouttes de solution de nitrates d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) Pour maintenir le pH des eaux de lavage soit neutre.

Les composites obtenus sont séchés à l'air libre pendant 24 h. (Figure III.3).

On a pu préparer plusieurs composites par cette méthode en variant les principes actifs. Avec :

1. Déclofénac
2. Acide salicylique
3. Acide 5-aminosalicylique



**FigureIII. 3:** biocomposite de diclofenac Argile/Alginate

#### **III.A.8 Préparation des billes de composite Argile/Alginate/PA/chitosane**

Pour préparer le composite Argile/Alginate/PA/chitosane, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

Nous avons solubilisé 1 g d'alginate dans 50 ml d'eau distillé et 1g de MMT dans 50 ml d'eau distillé. Les deux solutions sont agitée pendant 1 heures, le temps nécessaire pour qu'elle soit homogène on dissout ensuite 0,5 g de principe actif dans 50 ml de la solution de MMT et on laisse sous agitation magnétique pendant 1 heure. La solution de MMT/PA est alors ajoutée dans la Solution d'alginate qui est maintenue sous agitation pendant 1 heure.

Pour la formation des billes, verser Le mélange obtenu Argile/Alginate/PA à l'aide d'une seringue goutte à goutte dans 50 ml de  $\text{CaCl}_2$  sous agitation moyenne et continue. Les billes de composite ainsi obtenues sont filtrées et lavées à l'eau distillée

L'opération de lavage est répétée autant de fois et après le 3<sup>ème</sup> lavage on ajoute quelques gouttes de solution de nitrates d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) Pour maintenir le pH des eaux de lavage soit neutre.

Les composites obtenus sont séchés à l'air libre pendant 2 h.

Dissoudre 1g de chitosane dans 100 ml d'eau distillé la suspension est agitée pendant 1 heures, le temps nécessaire pour qu'elle soit homogène et à température entre 30 et 40 °C pour solubiliser le chitosane puis ajouter 1 ml d'acide acétique à la suspension sous agitation 1heure de temps

Les billes de composite préparés précédemment sont ajoutent à la solution de chitosane sous une agitation lente pendant 2heure.

Les billes de composite ainsi obtenues sont filtrées et laisser sécher à l'air libre.

On a pu préparer plusieurs composites par cette méthode en variant les principes actifs. Avec :

1. Déclofénac
2. Acide salicylique
3. Acide 5-aminosalicylique



**FigureIII. 4:** biocomposite de diclofenac Argile/Alginate/chitosane

### **III.B Cinétique et mécanismes de libération du diclofénac sodique**

L'étude cinétique des médicaments solides destinés à la voie orale, est fondée sur le principe de Wagner, qui montre que leur principe actif ne peut être absorbé et apparaître dans la circulation sanguine que s'il est dissout dans les liquides du tractus gastro-intestinal.

La connaissance de la cinétique de dissolution est donc indispensable pour évaluer sa capacité d'absorption, comme cela est démontré dans la représentation de Wagner. [108]

La dissolution est une réaction hétérogène qui consiste en un transfert de matières d'un solide vers une phase liquide. L'essai de dissolution des principes actifs solides dans la majorité des pharmacopées, consiste à mesurer avec précision, dans des conditions standardisées en fonction du temps, la quantité de substance active libérée par la forme médicamenteuse, passant en solution après immersion dans un milieu liquide approprié.

L'ensemble des valeurs obtenues dans cet essai conduit à l'établissement d'une courbe de dissolution en portant en ordonnées les quantités dissoutes et en abscisse le temps.

Cet essai est d'autant plus intéressant dans le cadre d'une étude comparative entre plusieurs médicaments génériques, car il peut faire ressortir des différences significatives qui pourraient être la source de variabilité de biodisponibilité in vivo, donc de bio-inéquivalence.

#### **➤ Droite d'étalonnage :**

Avant de commencer la cinétique de libération une droite d'étalonnage doit être préparée pour les deux milieux de libération pH=1,2 et pH=6,8.

#### **- Préparation de la solution mère :**

Dans un erlen de 250ml, 0.075g de DFCNa est mis et complété jusqu'au trait de jauge avec la solution tampon de pH=1,2. La solution obtenue est maintenue à une température constante à 37°C.

#### **- Préparation des solutions diluées :**

10 ml de la solution mère sont mis dans une fiole de 20 ml puis complétés jusqu'au trait de jauge avec la solution tampon. Cette dilution est répétée 6 fois.

- Le même protocole est utilisé pour préparer la solution mère et les solutions filles du milieu à pH=6,8.

➤ **Etude cinétique de la libération du DFCNa dans les systèmes binaires :**

La libération du principe actif à partir des gélules s'effectue selon le protocole suivant :

Deux types de milieux de dissolution sont proposés pour bien simuler les conditions physiologiques. Les essais de dissolution ont été effectués selon la Pharmacopée Européenne 3<sup>ème</sup> édition (1997) (voir figure III.26). Nous avons utilisé un appareil à palettes tournantes type Heidolph RZR 2041 et un bécher de 900 ml contenant la solution tampon. La température est maintenue à  $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . La vitesse d'agitation des palettes est fixée à 100 tours/mn. Les volumes prélevés varient de 1 à 4 ml. Le volume initial est réajusté avec la solution de pH correspondant et les volumes prélevés sont pris en compte dans les calculs [109].

Pour chaque libération dans chacun des deux milieux, nous avons pris la moyenne de trois valeurs pour les gélules testées à la longueur d'onde égale à 272 nm (longueur d'onde du DFCNa).

On distingue deux milieux de dissolution:

- **Milieu de dissolution à pH=1,2:** Il est réalisé à partir de deux solutions mères dont les compositions sont les suivants :

- \* Solution A: chlorure de potassium 0,2M soit 7,45g KCl /500 ml de H<sub>2</sub>O.

- \* Solution B: acide chlorhydrique 0,2M soit 1,5ml HCl /250 ml de H<sub>2</sub>O.

Pour 100 ml de solution pH=1.2, on mélange 25 ml de A et 42,5 ml de B puis on complète avec de l'eau distillée.

- **Milieu de dissolution à pH=6,8:** Il est réalisé à partir de deux solutions :

- \* Solution C: acide citrique 0,5 M soit 105,06 g C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> /litre de H<sub>2</sub>O.

- \* Solution D: hydrogénophosphate disodique 0,5M soit 71,07 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> /litre de H<sub>2</sub>O.

Pour 200 ml de solution pH=6.8, on mélange 9,10 ml de C et 61,80 ml de D puis on complète avec de l'eau distillée.

Les conditions de pH sont maintenues jusqu'à la fin du test de dissolution.

**III.C Résultats et discussions :****➤ Droite d'étalonnage :**

- A partir de la concentration de la solution mère, les concentrations des solutions diluées sont calculées selon l'équation suivante:

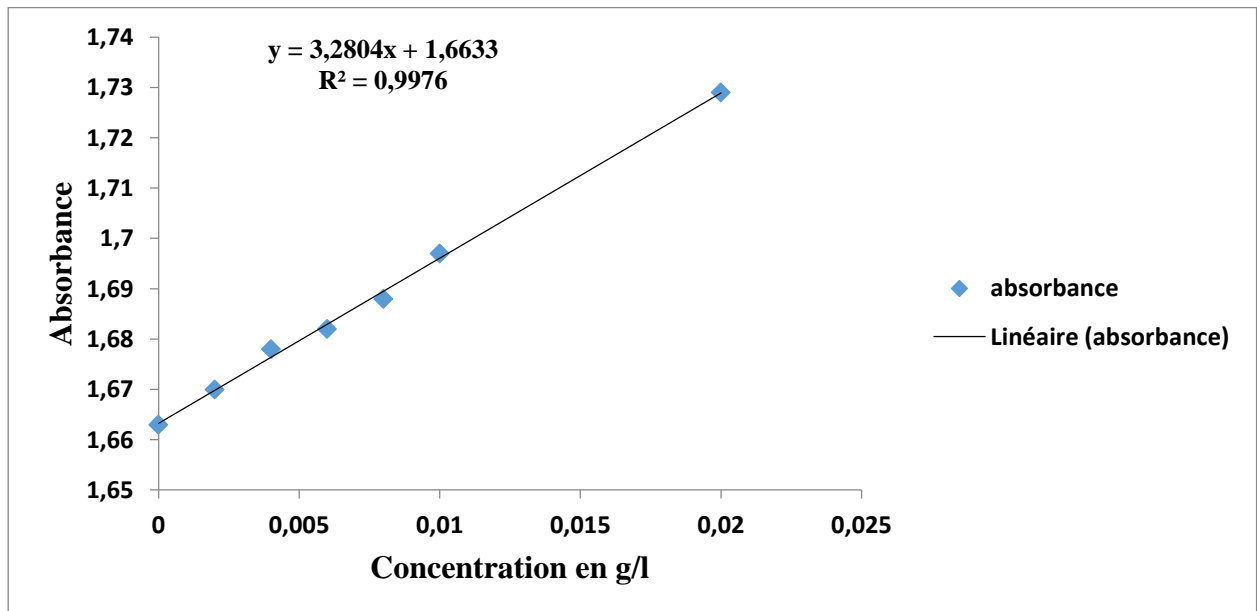
$$C_i V_i = C_f V_f$$

Après les résultats, nous avons obtenu le graphe suivant :

- **Le milieu acide:**

**Tableau III. 1 variation de l'absorbance en fonction de la concentration en milieu acide**

concentration (g/l)	<b>0,002</b>	<b>0,004</b>	<b>0,006</b>	<b>0,008</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>
absorbance	1,67	1,678	1,682	1,688	1,697	1,73



**FigureIII. 5:** Droite d'étalonnage du DFCNa en milieu acide à  $\lambda_{\max} = 275$  nm

Selon la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Abs : absorbance.

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

l : longueur de la cuve (cm).

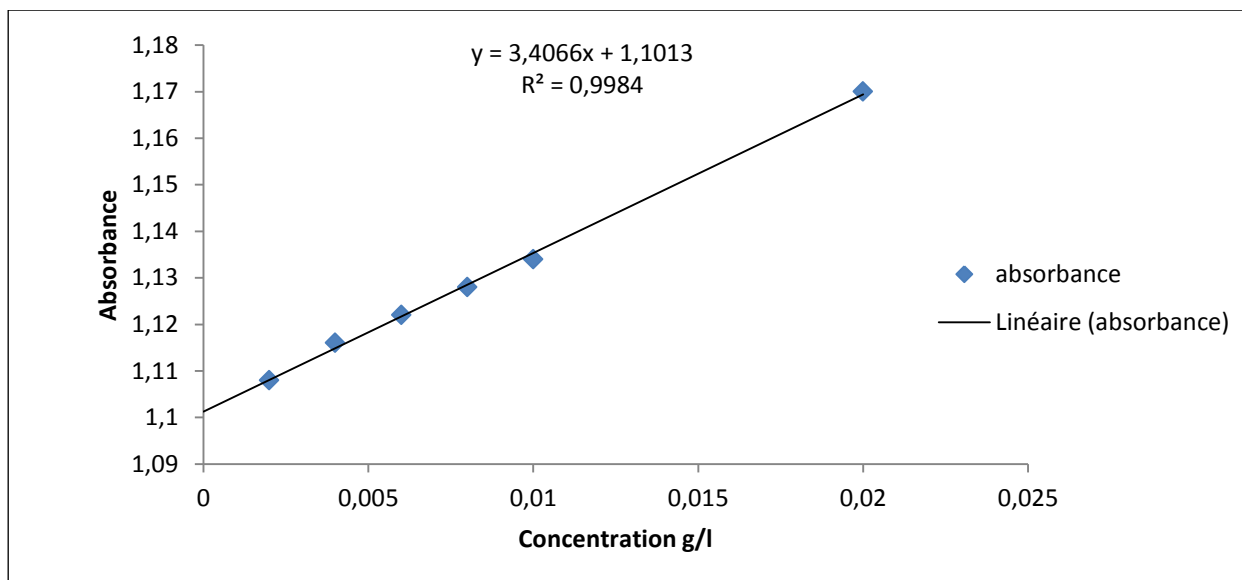
C : concentration (g/L).

D'après la courbe d'étalonnage,  $\text{Abs} = 3,2804 \cdot C$  c'est-à-dire le coefficient d'extinction est  $3,2804 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Avec un coefficient de régression ( $R^2 = 0,9976$ ). La concentration en DFCNa C est exprimée en g/L.

- **Le milieu basique:**

**Tableau III. 2** variation de l'absorbance en fonction de la concentration en milieu basique

concentration (mg/l)	<b>0,002</b>	<b>0,004</b>	<b>0,006</b>	<b>0,008</b>	<b>0,01</b>	<b>0,02</b>
absorbance	1,108	1,116	1,122	1,128	1,134	1,17



**FigureIII. 6:** Droite d'étalonnage du DFCNa en milieu basique à  $\lambda_{\max} = 275$  nm

D'après la courbe d'étalonnage,  $Abs = 3,406 \cdot C$  c'est-à-dire le coefficient d'extinction est  $3,4066 \text{ g}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Avec un coefficient de régression ( $R^2 = 0,9984$ ). La concentration en DFCNa C est exprimée en g/L.

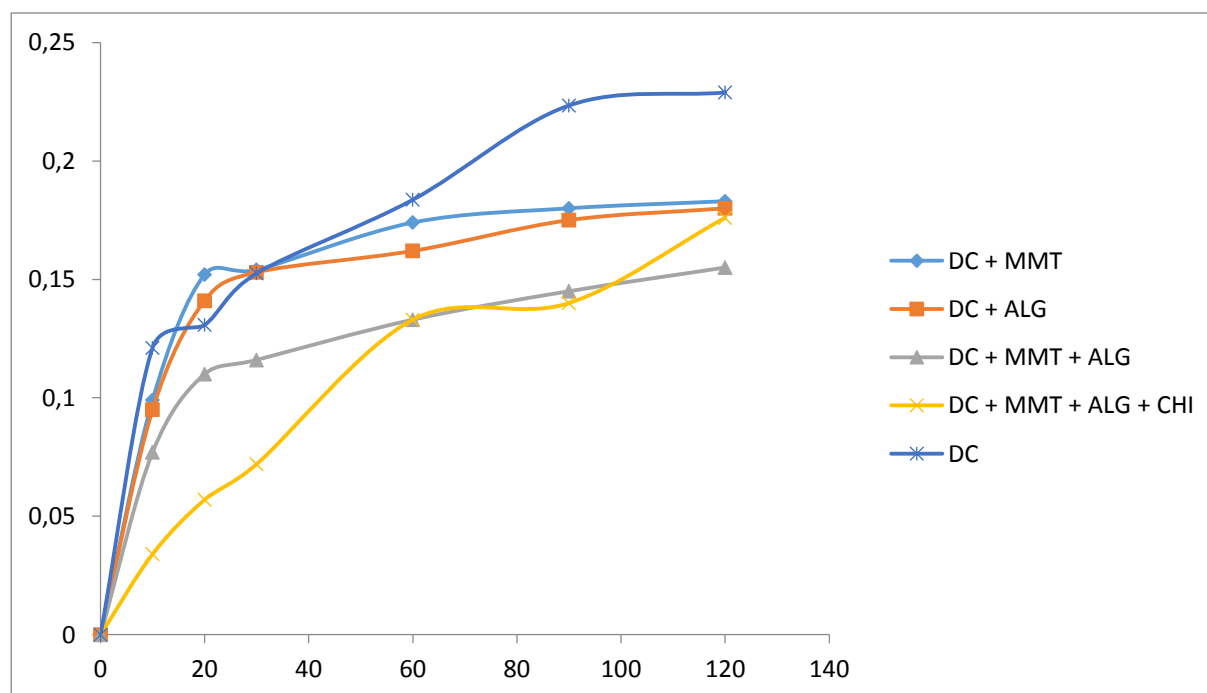
➤ **Profils de dissolution :**

En se basant sur ces droites d'étalonnage où la linéarité est parfaitement observée, et en considérant la loi de Beer-Lambert, la concentration pour chaque prélèvement a été calculée. Les résultats de la variation de la concentration en fonction du temps sont reportés dans les graphes suivants. On note que le temps maximal atteint dans nos expériences pour le milieu simulé gastrique est de 2 heures, celui pour le milieu simulé intestinal est de 2 heures.

- **En milieu acide:** à partir des résultats obtenus, nous avons établi les courbes suivantes :

**Tableau III. 3** les concentrations des différentes bionanocomposites de diclofénac en milieu acide

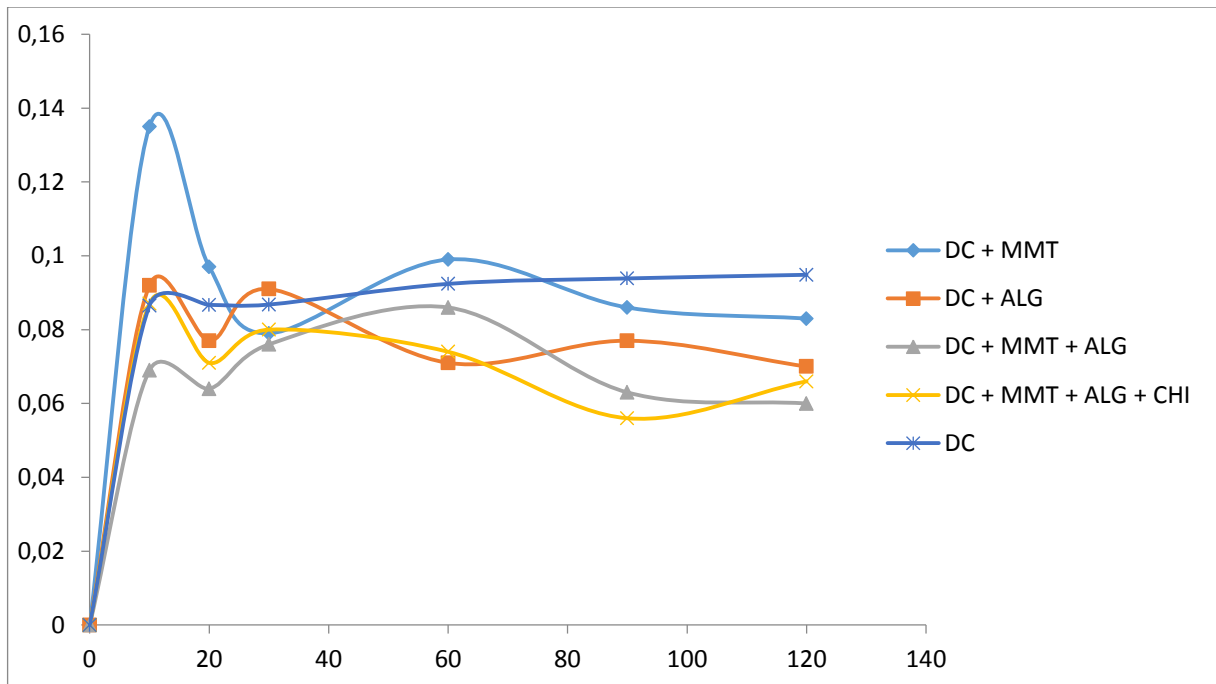
t	0	10	20	30	60	90	120
<b>DC</b>	0	0,365	0,394	0,459	0,553	0,673	0,689
<b>DC + MMT</b>	0	0,099	0,152	0,154	0,174	0,180	0,183
<b>DC + ALG</b>	0	0,095	0,141	0,153	0,162	0,175	0,180
<b>DC + MMT + ALG</b>	0	0,077	0,11	0,116	0,133	0,145	0,155
<b>DC + MMT + ALG + CHI</b>	0	0,034	0,057	0,072	0,133	0,14	0,176

**Figure III. 7:** Variation de la concentration de libération en fonction du temps des différentes bionanocomposites de diclofénac en milieu acide

**En milieu basique:** à partir des résultats obtenus, nous avons établi les courbes suivantes :

**Tableau III. 4** les concentrations des différentes bionanocomposites de diclofénac en milieu basique

t	0	10	20	30	60	90	120
<b>DC</b>	0	0,08655	0,0867	0,08679	0,092	0,093	0,094
<b>DC + MMT</b>	0	0,135	0,097	0,079	0,099	0,086	0,083
<b>DC + ALG</b>	0	0,092	0,077	0,091	0,071	0,077	0,070
<b>DC + MMT + ALG</b>	0	0,069	0,064	0,076	0,086	0,063	0,060
<b>DC + MMT + ALG + CHI</b>	0	0,087	0,071	0,080	0,074	0,056	0,066



**Figure III. 8 :** Variation de la concentration de libération en fonction du temps des différents bionanocomposites de diclofenac en milieu basique

Après analyse des courbes, nous remarquons en premier lieu que dans chaque cas la vitesse de libération de DFCNa dans les milieux gastriques et intestinaux variés suivant le nombre des excipients utilisés. Chaque fois que le nombre d'excipients est plus grand la libération de médicaments est ralentie.

D'après les résultats on peut atteindre des concentrations élevées dans un petite intervalle de temps pour le DFCNa seule et à chaque fois on ajoute des excipients la libération sera prolongée.

Pour les figures III.4 et III.5, les quantités libérées en DFCNa sont respectivement pour les pH=1,2 et pH=6,8 et pour un temps de 10 min :

0,099 et 0,135 g/l pour le système (DFCNa/MMT),

0,095 et 0,092 g/l pour le système (DFCNa/Alginates),

0,077 et 0,069 g/l pour le système (DFCNa /MMT/Alginates),

0,034 et 0,087 g/l pour le système (DFCNa /MMT/Alginates/chitosane).

Et Les quantités libérées en DFCNa pour les pH=1,2 et pH=6,8 et pour un temps de 120 min sont respectivement :

0,183 et 0,083 g/l pour le système (DFCNa/MMT),

0,180 et 0,070 g/l pour le système (DFCNa/Alginates),

0,155 et 0,060 g/l pour le système (DFCNa /MMT/Alginates),

0,176 et 0,066 g/l pour le système (DFCNa /MMT/Alginates/chitosane).

Cette différence dans les concentrations et de vitesse de libération d'une bionanocomposite à une autre à PH=1,2 et à PH=6,8 expliquer que Plusieurs auteurs constatent une diminution de la

vitesse de libération en fonction de l'accroissement de la concentration en polymère [110].

Cependant, Salomon [111], prenant en compte la fraction de la surface occupée par le principe actif seul, a démontré que les variations proviennent de la surface occupée par le principe actif.

On peut conclure que la vitesse de libération ralentie pour le système réticulée peut être associée à la morphologie des particules du copolymère. On peut suggérer une meilleure dispersion et une bonne sphéricité des particules de l'argile et d'alginate, qui favorisent ainsi une meilleure rétention de la molécule du principe actif. Ceci peut être confirmé par une mesure par microscopie optique ou électronique.

En outre, la libération pour le mélange physique est plus rapide dans le milieu acide relativement au milieu basique. Ceci limite en fait l'utilisation de ces systèmes en libération prolongée car il aurait été souhaitable d'avoir une libération plus lente en milieu acide, d'autant plus que l'anti-inflammatoire choisi présente un caractère acide et son passage rapide dans l'estomac causera des effets secondaires néfastes.



---

## CONCLUSION GENERALE

---



### Conclusion générale et perspective

Nous avons rapporté dans ce travail la synthèse et la caractérisation de nouveaux bionanocomposite à base de montmorillonite, alginate, montmorillonite / alginate, montmorillonite/d'alginate/chitosane pour applications pharmaceutique.

L'objectif étant de préparer des billes composites a base montmorillonite, alginate, montmorillonite / alginate, montmorillonite/d'alginate/chitosane, dans le but d'améliorer les propriétés des excipients des anti inflammatoire pour ralentie la vitesse de libération des principe actif au niveau intestinal et d'elaboer des particules résister à l'acidité gastrique pour inities à la fabrication des nouveaux molécules permis l'eradication des douleurs chronique à long terme.

Cette étude a été réalisée en deux parties principales: en première partie, une étude de la synthèse des billes composites a base montmorillonite, alginate, montmorillonite / alginate, montmorillonite/d'alginate/chitosane. En deuxième partie, une étude de la Cinétique et mécanismes de libération du diclofénac sodique dans le milieu gastrique et intestinal et les comparer.

La cinétique de libération du diclofénac sodique a montré que la quantité adsorbée augmente avec le temps. Et la quantité libérer dans le milieu gastrique et intestinal se diffère d'un bionanocomposite à l'autre qui nous permet de conclure que la vitesse de libération du principe actif liées au nombre d'excipients utilisées. Chaque fois que le nombre d'excipients est plus grand la libération de médicaments est ralentie.

Cette étude nous a permis d'être initiés à l'étude d'élaboration d'un bionanocomposite à base d'argile et des biopolymères qui ont des propriétés faites-nous de les utiliser dans toutes les domaines, Ce qui constitue une base scientifique nous permettant de réaliser des travaux avec d'autres médicaments et d'autres polymère.



---

**REFIRENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

---



---

## ***RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] **Souad Touati.**, Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013. Français. .
- [2] **Eduardo Ruiz-Hitzky .**, Les bionanocomposites basés dans les argiles: des matériaux hybrides à la frontière de la Biologie et le monde Minérale, Institut des Sciences des Matériaux de Madrid, P1, 2008.
- [3] **Assassi Fatima.**, synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée a stabilité thermique améliorée, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, p 9,2010.
- [4] **A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui**, “An Acid Exchanged Montmorillonite Clay-Catalysed Synthesis of Polyepichloridrine”, *Int. J. Mol. Sci.* 4, 548-561, 2003.
- [5] **A. Yahiaoui, M. Belbachir, A. Hachmaoui**, “ Cationic Polymerisation of 1,2-Epoxypropane by an Acid Exchanged Montmorillonite Clay in the Presence of Ethylene Glycol” , *Int. J. Mol. Sci.* , 4, 572-585, 2003.
- [6] **A. Driouch**, “ Polymérisation du Tetrahydrofurane Catalysée par la Bentonite de Maghnia” Thèse de Magister, 1999.
- [7] **M. Bradai**, « Synthèse d'Amines et de Polyamines Perfluorées Ctalysée par la Maghnite » Thèse de magister, 1999.
- [8] **Harrane Amine, Oussadi Karima, Belaouedj Mohamed El Amine, Mohamed Belbachir and Rachid Meghabar**, Cationic Ring Opening Polymerization of Glycolide Catalysed by a Montmorillonite Clay Catalyst, *Journal of Polymer Research*, 12: 361–365, 2005.
- [9] **M.C. Baghdadli**, « Polymérisation du Styrène par la Bentonite de Maghnia », Thèse de magister, 2001.
- [10] **M. I. Ferrahi, M. Belbachir**, « Cyclic polyesters prepared by poly(oxypropylene oxymaloyl ring-chain reactions » , *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.1, No.1, 24–26, 2007.
- [11] **Aïcha Hachemaoui, Ahmed Yahiaoui, Mohammed Belbachir**, Synthesis and Characterization of Water Soluble Poly(N-acetyl)iminoethylene and Poly(ethyleneimine) by Ion-Exchanged Clay Montmorillonite, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 3741–3750, 2006.
- [12] **M. Belbachir, A. Harrane, R. Megharbi**, Maghnite, a Green Catalyst for Cationic Polymerization of Vinylic and Cyclic Monomers, *Macromol. Symp.*, 245–246, 1–4, 2006.

- [13] **Y. Tsukahara**, In « Macromolecular Design: concept and Practice », ed by Mishra, M.K., Polyler Frontiers International , new York,1994, Chapter 5; J; Sci Rubber Industry, Japan 66, 635, 1992.
- [14] **Y.Tsukahara, J. Inone, Y. Ohta, Kohjiya, Y.Siokamoto**, polym. J. 26, 1013, 1994.
- [15] **P. Rempp et E. Franta** : Adv. Polym. Sci. 58,1 , 1984.
- [16] **S. Naraghi, N. Sahli, M.Belbachir, E. Franta, P. Lutz**, Polym. Int; 51: 912-922, 2002.
- [17] **B. Shmitt, E. Alexandre, K. Boudjema, P. J. Lutz**, Macromol. Biosci. 2,341-351, 2002.
- [18] **G. Greber et A. Balciunas** : Makromol. Chem. 79, 149, 1964 .
- [19] **P. Prempp, P. Lutz, P. Masson et E. Franta** : Makromol. Chem. Suppl. 8,3, 1984 .
- [20] **P.Rempp et M.H. Loucheux** : Bull.Sci. Chim. Fr. , 1497, 1958 .
- [21] **B.C. Anderson, G.D. Andrews, P. Arthur Jr, H.W. Jacobson, L.R. melby, A.J. Playtis et W.H. Sharkey**: Macromol. 14, 1599, 1981.
- [22] **Kadouche Slimane**, "Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux", thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 50, 2013.
- [23] **Nelson**, 1930 W.L. Nelson, L.H. Cretcher,"The isolation and identification of dmannuronic acid lactone from the Macrocystis Pyrifera". J. Am. Chem. Soc. 52 : 2130-2134.
- [24] **J. P. Delpech, M. A. Figueres, N. Mari**, Technique du moulage, "Alginates et Bandes Platrées ", Editions Eyrolles, Paris Août 2000.16, 23, 15,17.
- [25] **Vicent Rocher** " synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique", thèse de doctorat de l'université PIERRE et MARIE CURIE, Paris, France, 2008.
- [26] **J.Bruneton**, " les polysaccharides des algues. Eléments de phytochimie et de pharmacognosie", Technique et documentation. Lavoisier, 1987, pp. 23-30
- [27] **B. Larsen**, "Handbook of phycocological and Biochemical methods", Cambridge University Press, 1978. 181-189
- [28] **O. Smidsrod, A. Haug, and B. Larsen**, " The influence of pH on the rate hydrolysis of acidic polysaccharide", Acta Chem. 1996
- [29] **M. Bodard , D Christiaen, M.C. Verdus**, "Mise au point sur les phycocolloïdes",Bull. Soc. Bot. N. France, 1983.36 (1-2). 1-14.
- [30] **J. P. Delpech, M. A. Figueres, N. Mari**, Technique du moulage, "Alginates et Bandes Platrées", Editions Eyrolles, Paris Août 2000.16, 23, 15,17.
- [31] **Rauchf.M, Dornish**. Chitosan in: An introduction to biomaterials. SA. Guelcher, JO. Hollinger, Eds CRC press. 14, 2006, 249.
- [32] **Kurita.K**, Marine Biotechnol. 8, 2006 , 203.

- [33] **Rinaudo.M** Prog Polym Sci. 31, 2006, 603.
- [34] **Guilbal.E, Vincent. T.** Adsorption d'ions métalliques sur chitosane et produits dérivés Dans : traitement des équations des eaux industrielles polluées, coordonné par G Crini.G et PM Badot.PM Presses Universitaires de Franches-Comté. Chapitre 4, 2007, 137. Kurita.K, Marine Biotechnol. 8, 2006, 203.
- [35] **Sandford.PA**, Commercial sources of chitin and chitosan and their utilization in: Advances in chitin science. Varum.KM, Domard.A, Smidrosrod.O, eds. Trondheim: NTNU.6, 2003, 35.
- [36] **Shi.C, Zhu.Y, Ran.X, Wang.M, Su.Y, Cheng.T, Surgical.J**, research 133, 2006, 185.
- [37] **Rauchf.M, Dornish.** chitosan in : An introduction to biomaterials. SA. Guelcher, JO. Hollinger, eds CRC press. 14, 2006 , 249 .
- [38] **Kurita.K**, Marine Biotechnol. 8, 2006 , 203.
- [39] **Rinaudo.M** Prog Polym Sci. 31, 2006 , 603.
- [40] **Guilbal.E, Vincent.T.** Adsorption d'ions métalliques sur chitosane et produits dérivés dans : traitement des équations des eaux industrielles polluées, coordonné par G Crini.G et PM Badot.PM Presses Universitaires de Franches-Comté. Chapitre 4, 2007, 137. Kurita.K, Marine Biotechnol. 8, 2006 , 203.
- [41] **Sandford.PA**, Commercial sources of chitin and chitosan and their utilization in : Advances in chitin science. Varum.KM, Domard.A, Smidrosrod.O, eds. Trondheim : NTNU. 6, 2003 , 35.
- [42] **Shi.C, Zhu.Y, Ran.X, Wang.M, Su.Y, Cheng.T, Surgical.J**, research 133, 2006 , 185.
- [43] **Rouget C.** Des substances amyliées dans le tissu des animaux, spécialement les articules (chitine). Compte Rendus. 48, 1859 .
- [44] **Hudson.SM, Jenkins.DW.** Chitin and chitosan in : EPST . Mark.HF, ed New York: Wiley.2003 , 569.
- [45] **Desbrieres.J.** Actu Chim 11/12, 2002 , 39.
- [46] **Sorlier.P, deniziere.A**, Viton.C, Domard.A. Biomacromolecules, 2, 2001 , 765.
- [47] **Blackwell.J**, Chitin in: Biopolymers.Walton.AG, Blackwell.JEds.New York :Academic press. 1973 , 474.
- [48] **HK. No ; Meyers.** Preparation of chitin and chitosan in : chitin handbook. Muzzarelli.RAA, Peter.MG, eds. Grottammare : Atec Edizioni. 1997 , 475.
- [49] **Onsoyen.E, Skaugrud.O**, JChem Technol Biotechnol. 49, 1990 , 395.
- [50] **Roberts.GAF**, Chitin Chemistry. London Marc Millan. 1992 .
- [51] **Wang.W et Xu.D** Viscosity and Flow properties of concentrated solutions of chitosan with different degree of deacetylation, Int. J. Biol.Macromol.16 ,3, 1994 ,49-152.

- [52] **Sandfort.PA.** Chitosan : commercial uses and potentials in : Chitin and Chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Skjak-Brak.G, Anthonsen.T, Sandford.PA, London and New York : Elsevier. 1989 , 51.
- [53] **Synowiecki.J, AL-Khateeb.NA.** *Critical Rev Food Sci Nutrition.* 43, 2003 , 145.
- [54] **Muzzarelli.RAA,** *Carbohydr Polyl.* 3, 1983 , 53.
- [55] **Austin.PR,** Chitin solvents and solubility parameters in : chitin and chitosane and related enzymes. Zikakis.JP, Orlando.Ed ; Academic Press. 1984 , 227.
- [56] **Chen.R.H, et Tsaih.M.** Effect of temperatures on the intrinsic viscosity and conformation of chitosa in dilute HCL solution. *Int. J.Biol.Macromol.*23, 1998 , 135-141.
- [57] **Berth,G, Dautzenberg.H et Peter.M.G,** Physico-chemical characterization chitosans varying in degree of acetylation. *Carbohydrate Polymers.*36, 1998 , 205-218.
- [58] **Bade.MF,** Structure and isolation of native animal chitins in : applications of chitin and chitosane. Goosen.MFA, Lancaster.Ed : Technomic Publishing. 1997 , 221.
- [59] **Muzzarelli.RAA, Muzzarelli.C.** Chitosan chemistry : relevance to the biomedical science in : Polysaccharides I. structure, characterization and use. Springer. *Adv Polym Sci.* 186, 2005, 151.
- [60] **Ravi Kumar.MNV,** *React Funct Polym.* 46, 2000, 1.
- [61] **Illum.L,** *Pharm.J, Sci.* 96, 2007 , 363.
- [62] **Mazzarelli.RAA, Vicenzi.M.** Chitosan as dictary food additives in : applications of chitin and chitosan. Goosen MFA, ed. Lancaster : technomic Publishing. 1997 , 115.
- [63] **Struszczyk.MH,** *Polimery.* 47, 2002 , 396.
- [64] **Sandford.PA, Hutchings.GP.** Chitosan-a natural, cationic biopolymer : commercial applications in : Industrial polysaccharides : Genetic engineering, structure/property and application. YalpaniM.ed. Elsevier. 1987 , 363.
- [65] **Kohgo.O, Nishimura.SI, Kurita.k.** Amphilic polysaccharides from chitosan by regioselective chemical modifications in: *Advances in chitin and chitosan.* Brine.C, Sandford.PA, Zikakis.JP, eds. London and New York. Elsever. 1992 , 526.
- [66] **Gérente.C, Lee.VKC, Cloirec.P, Mckay.G.** *Critical Rev Environ Sci Technol.* 37, 1984 ,41.
- [67] **Peter.MG.** *JMS Pure Appl Chem.* 32, 1995 , 629.
- [68] **Guibal.E,** *Sep Purif Technol.* 38, 2004 , 43.
- [69] **No.HK,** Meyers.SP. *Rev Environ Contam Toxicol.* 163, 2000 , 126.
- [70] **Grini.G.** *Bioresour Technol.* 97, 2006 , 1061.
- [71] **Periera.MFR, Onfaoj.M, Figueiredo.JL,** « les charbons actifs dans le traitement des eaux presseres industrielles polluées », ouvrage coordonne par Grini.G et Badot .P.M et edité par les presses universitaires de Franche-comte. Chapitre. 7, 2007 .

- [72] **Gibal.E,MC.corrick.P, Tobin.J.M**,sep SCI techno. 38, 2003 .
- [73] **Gibbs.G,Tobin.J.M,Gibal.E**,J Applpolym Sci. 90, 2003 .
- [74] **Maiti, S., Singh, K., (1986)** J. Appl. Polym. Sci., 32,4285. **Angles, M., Dufresne, A., (2000)** Macromolecules 33,8344. **Salaniwal S., Kumar S., Douglas J., (2002)** Phys. Review lett. 89, 258.
- [75] **(Utracki, 2004).**
- [76] **Okada A. and Usuki, A., (1995)** Mater Sci Eng , C3, 109. **Masaya K., (2004)** J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem, 42, 819.
- [77] **Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., (1990)** Mater. Res. Soc. Pro.,171,45
- [78] **Fukushima Y., Okada A., Kawasumi M., Kurauchi T., Kamigaito O., (1988)** Clay Miner., 23, 27. **Usuki A., kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., (1993)** J. Mater.Res., 8, 1179.
- [79] **Reichert P., Kressler J., Thomann R., Mühlaupt R., et Stöppelmann G., (1998)** Acta Polym., 49, 116.
- [80] **Messersmith P.B., Giannelis E.P., (1993)** Chem. Mater., 5, 1064.**Messersmith P.B., Giannelis E.P., (1995)** J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem., 33, 1047.
- [81] **Ye Y. S., Yen Y. C., Cheng C. C., Syu Y. J., Huang Y. J., Chang F. C., (2010)** Polymer 51 430.
- [82] **Akelah A., Moet A., (1996)** J. Mater. Sci., 31, 3589. **Doh J.G., Cho I., (1998)** Polym. Bull., 41, 511. **Weimer M.W., Chen H., Giannelis E.P., Sogah D.Y., (1999)** J. Am. Chem. Soc., 121, 1615.
- [83] **Greenland D.J., (1963)** J. Colloid Sci., 18, 647. **Ogata N., Kawakage S., Ogihara T., (1997)** J. Appl. Polym. Sci., 66, 573.
- [84] **Zhao X., Urano K., Ogasawara S., (1989)** Colloid Polym. Sci., 267, 899. **Ruiz-Hitzky E., Aranda P., Casal B., Galvan J.C., (1995)** Adv. Mater., 7, 180. **Billingham J., Breen C., Yarwood J., (1997)** Vibr. Spectrosc., 14, 19.
- [85] **Levy R., Franciz C.W., (1975)** J. Colloid Interface Sci., 50, 442.
- [86] **Billingham J., Breen C., Yarwood J., (1997)** Vibr. Spectrosc., 14, 19.
- [87] **Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P., (1993)** Chem. Mater., 5, 1694.
- [88] **Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A., (1997)** Macromolecules, 30, 6333.
- [89] **Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P., (1995)** Macromolecules , 28, 8080.
- [90] **Kato M., Usuki A., Okada A., (1997)** J. Appl. Polym. Sci., 66, 1781.

- [91] Svoboda P., Zeng C., Wang H., Lee L.J., Tomasko D.L., (2002) *J. App. Polym. Sci.*, 85, 1562.
- [92] Uribe-Arocha P., Mehler C., Puskas J.E., Altstadt V., (2003) *Polymer*, 44, 2441. 2596.
- [93] Liu T., Lim K.P., Tjiu W.C., Pramoda K.P., Chen Z., (2003) *Polymer*, 44, 3529.
- [94] Laus M., Francesangeli O., Sandrolini F., (1997) *J. Mater. Res.*, 12, 3134.
- [95] Burnside S.D., Giannelis E.P., (1995) *Chem. Mater.*, 7, 1597.
- [96] Zhu Y.J., Qian Y.T., Li X.J., and Zhang M.W., (1997) *Chem Commun* 1081.
- [97] Qiao Z., Xie Y., Xu J., Zhu Y., Qian Y., (2000) *Materials Research Bulletin*, 35, 1355.
- [98] Salleh N.G., Gläsel H.J., Mehnert R., (2002) *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 475.
- [99] Salleh N.G., Gläsel H.J., Mehnert R., (2002) *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 475.
- [100] Xu G.C., Li A.Y., Zhang L.D., Wu G.S., Yuan X.Y., Xie T., (1993) *Journal of Applied Polymer Science*,90(3), 837.
- [101] Huimin W., Minghua M., Yongcai J., Qingshan L., Xiaohong Z., Shikang W., (2002) *Polym. Intern.*, 51, 1.
- [102] Keller L., Decker C., Zahouily K., Benfarhi S., le Meins J. M., Miehe-Brendle J., (2004) *Polymer*, 45, 7437.
- [103] Decker C., Keller L., Zahouily K., Benfarhi S., (2005) *Polymer*, 46, 6640.
- [104] Bateman S.A., Dean K.M., Simons R., (2007) *Polymer*, 48 (8), 2231.
- [105] Alexandre M., Dubois P., (2000) *Mater. Sci. Eng.*, 28,1.
- [106] Sepehr, M., Utracki, L., Zheng, X., Wilkie, C., (2005) *Polymer*, 46, 11569.
- [107] Ray S. S., Okamoto M., (2003) *Prog. Polym. Sci.*, 28, 2429.
- [108] J. Dalton., T.R. Yates Charles, *Bioavailability of Drugs and Bioequivalence*, in *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, Third Edition. p. 164-175.
- [109] F. Lamalmi., M. Draoui., L. Benramdanel., Y. Cherrah., M.OB. Idrissi., A. Zahhidi., M. Imbenotte., *Etude de la cinétique de libération de la théophylline à partir d'une matrice phosphatée élaborée par voie sous-gel.*, *Biologie & Santé.*, vol, 4, pp. 1-16, 2004.
- [110] F. LAMALMI, *Etude de la cinétique de libération de la théophylline à partir d'une matrice phosphatée élaborée par voie sous-gel.* Article scientifique biologie et santé, 2004
- [111] . SALOMON J.L. *Influence des facteurs de technologie et de formulation sur le processus de libération d'un sel très soluble contenu dans des matrices hydrophiles.* Thèse de Doctorat, n°1901, Université de Genève - Suisse, 1979.

**ملخص**

يتناول هذا العمل على تركيب وتوصيف المركبات الحيوية جديدة تستند مونتموريلونيت، الجينات، مونتموريلونيت / الجينات، مونتموريلونيت / الجينات / الشيتوزان للتطبيقات الصيدلانية. الجزء الأول يحتوي على إعداد المركبة القائمة على حبات مونتموريلونيت، الجينات، مونتموريلونيت / الجينات، مونتموريلونيت / الجينات / الشيتوزان. ويخصص الثاني لدراسة حركية تحرير الدواء من المركبات الحيوية باستخدام القياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية.

**كلمات البحث :** مونتموريلونيت، الجينات، الشيتوزان، ديكولوفيناك، المركبات الحيوية

**Abstract:**

This work deals with the synthesis and characterization of new bionanocomposites based on montmorillonite, alginate, montmorillonite / alginate, montmorillonite / alginate / chitosan, for pharmaceutical applications. The first part contains the preparation of the composite beads based on montmorillonite, alginate, montmorillonite / alginate, montmorillonite / alginate / chitosan. The second is devoted to the study of the kinetics of drug release from the bionanocomposites prepared using UV spectrophotometry.

**Key words:** Montmorillonite, alginate, chitosan, DFCNa, bionanocomposites

**Résumé**

Ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation des nouveaux bionanocomposites à base de montmorillonite, d'alginate, montmorillonite/d'alginate, montmorillonite/d'alginate/chitosane, pour applications pharmaceutique. La première partie contient la préparation des billes composites à base de montmorillonite, d'alginate, montmorillonite/d'alginate, montmorillonite/d'alginate/chitosane. La deuxième est consacré à l'étude de la cinétique de libération de médicament à partir des bionanocomposites préparés on utilise la spectrophotométrie UV.

**Mots clés :** Montmorillonite, alginate, chitosane, DFCNa, bionanocomposites.