

LES ALGINATES ET LEURS APPLICATIONS EN INGENIERIE: APPLICATION A LA CONSTRUCTION D'UN BIOMATERIAU

DJEJRI Nassima^{1,2*}, BOUKHALFA Nadia², BOUTAHALA Mokhtar²

⁽¹⁾Laboratoire Matériaux et systèmes Electroniques (LMSE),

Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Bordj Bou Arreridj,

El Annasser, 34000 Bordj Bou Arreridj, Algérie

⁽²⁾Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), Faculté de Technologie,

Université Ferhat Abbas Sétif-1, 19000 Sétif, Algérie

Email: nessmadjebri@yahoo.fr

(Received 23 April 2018– Accepted 12 May 2018)

Résumé.- Les alginates, polymères saccharidiques extraits principalement des algues brunes de la classe des Phéophycées, sont des substances très peu connues du grand public. Selon l'algue utilisée et les produits désirés, plusieurs techniques sont possibles. Pour récupérer l'alginate de sodium, il existe deux techniques:

- 1^{ère} technique: passage par l'acide alginique,

- 2^{ème} technique: passage par l'alginate de calcium

Les alginates trouvent des applications dans de nombreux domaines et de nombreuses industries. Ils sont utilisés dans l'industrie textile, alimentaire, pharmaceutique, dans l'imprimerie, ... mais toutes ces industries y trouvent une propriété commune: la capacité de gélification de ce produit naturel, origine qui est très bien perçue actuellement dans notre société. Leurs usages reposent sur leurs propriétés de gélification qui se traduisent par une chélation des cations divalents par les monosaccharides, et principalement par l'acide guluronique, le cation divalent le plus utilisé étant le calcium. Enfin, des technologies comme la microencapsulation emploient l'alginate en vue de modifier la cinétique de libération du ou des principes actifs encapsulés. Dans la présente étude, l'alginate étant biocompatible, atoxique et non immunogène, il constitue un bon composant en vue de la réalisation d'un biomatériau. C'est dans ce cadre qu'a été effectuée la partie expérimentale de cette étude qui s'inscrit dans la thématique de l'encapsulation des différents matériaux et de son utilisation pour la protection de l'environnement. Dans ce contexte, l'objectif a été de mettre au point une matrice à base d'alginate destinée à la construction d'un biomatériau, qui permet de l'extraction des contaminants: bactéries, spores, sueur, urine, colorants, agents pharmaceutiques, métaux lourds, etc., dans un milieu aqueux.

Mots clé: Substances naturelles, alginate, biomatériau, algues brunes, extraction.

ALGINATES AND THEIR APPLICATIONS IN ENGINEERING: APPLICATION TO THE CONSTRUCTION OF A BIOMATERIAL

Abstract.- Alginates, saccharidic polymers extracted mainly from brown algae of the class of Phaeophyceae, are substances very little known to the general public. Depending on the seaweed used and the desired products, several techniques are possible. To recover sodium alginate, there are two techniques:

- 1st technique: passing through alginic acid,

- 2nd technique: passing through calcium alginate

Alginates find applications in many fields and industries. They are used in the textile, food, pharmacy, printing, ... but all these industries find a common property: the ability to gel this natural product, an origin that is currently very well perceived in our society. Their uses are based on their gelling properties which result in a chelation of divalent cations by monosaccharides, and mainly by guluronic acid, the most commonly used divalent cation being calcium. Finally, technologies such as microencapsulation employ alginate to modify the kinetics of release of the encapsulated active ingredient (s). In the present study, alginate being biocompatible, non-toxic and non-immunogenic, it is a good component for producing a biomaterial. It is within this framework that the experimental part of this study has been carried out, which is part of the theme of the encapsulation of different materials and its use for the protection of the environment. In this

context, the objective was to develop an alginate matrix for the construction of a biomaterial, which allows the extraction of contaminants: bacteria, spores, sweat, urine, dyes, pharmaceutical agents heavy metals, etc., in an aqueous medium.

Keywords: Natural substances, alginate, biomaterial, brown algae, extraction.

Introduction

L'alginate est un polysaccharide découvert en 1881 par Standford dans la matrice de la paroi cellulaire de l'algue *Laminariadigitata*. Sous la forme d'acide alginique, il constitue une part importante de la structure membranaire des cellules d'algues. L'alginate est produit dans toutes les algues brunes: *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Ascophyllum*, *Ecklonie*, *Nereocytis*, etc. L'acide alginique est insoluble dans l'eau alors que les sels de sodium ou de potassium sont solubles. L'acide alginique est un biopolymère (polyuronide) de structure hétérogène constitué de deux unités monosaccharidiques (fig. 1), l'acide β -D-mannuronique (ManA) et l'acide α -L-guluronique (GulA).



Figure 1.- Structures des monomères guluronate (G) et mannuronate (M)

Ces deux acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β -(1-4). La proportion en ManA et en GulA varie d'une espèce à l'autre. La structure d'un alginate dépend de la structure de l'acide alginique correspondant. Celle-ci comporte une fraction riche en ManA appelée bloc A, une fraction riche en GulA appelée bloc G, et une fraction où les deux unités d'acides uroniques sont liées alternativement entre elles, appelée bloc MG ou GM (fig. 2).



Figure 2.- Structure macromoléculaire d'un acide alginique

L'alginate se révèle intéressant du fait de sa capacité à former des gels poreux en présence de cations divalents, notamment d'ions calcium. La fixation des cations polluants s'effectue par échange ionique au niveau des fonctions carboxylate de l'alginate. Ce mécanisme a, par exemple, été mis en valeur lors de l'étude de l'adsorption de cations cadmium par BARCELÓ (2003) [1]. La combinaison des propriétés de gélification et d'adsorption de l'alginate ouvre la voie à la réalisation de billes utilisables en décontamination. Ainsi, la fixation de métaux sur des billes d'alginate de calcium a été étudiée par BARCELÓ (2003) et BIRKETT *et al.* (2003) [1,2] pour adsorber des cations de cuivre, par BIRKETT *et al.* (2003) [2] pour traiter des solutions synthétiques de Cu^{2+} , et par MARTINEZ *et al.* (2008) et CARGOUËT *et al.* (2004) pour complexer des Cd^{2+} [3,4]. D'autres exemples sont donnés dans la littérature. Ces systèmes adsorbants sont également intéressants pour complexer des molécules organiques comme le nitrophénol, le phénol, le colorant noir de base), ou encore des polluants présents dans des effluents de tanneries.

1.- Méthodes

1.1.- Préparation des billes d'alginate

La solution de précurseur (alginate) est préparée en versant progressivement 2g d'alginate de sodium dans 100mL d'eau désionisée sous agitation. Une agitation de 2 heures est ensuite appliquée afin d'obtenir un gel bien homogène. L'agitation est arrêtée quelques instants afin de permettre aux éventuelles bulles d'air de s'éliminer de la solution visqueuse obtenue.

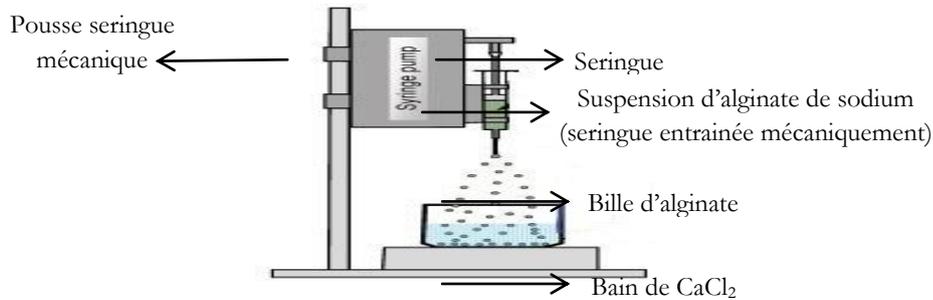


Figure 3.- Montage expérimental pour la synthèse des billes d'alginate par extrusion

Pour la formation des billes, une synthèse par extrusion a été mise en œuvre (fig. 3). Un pousse-seringue mécanique a été utilisé pour préparer les billes de façon continue et sans l'intervention d'un opérateur. Les gouttes tombent dans 200 mL d'une solution de chlorure de calcium $CaCl_2$ à 4% sous agitation mécanique. La réaction rapide entre l'alginate et le réticulant à la surface permet de figer la forme sphérique de la goutte au sein de la solution. Le volume interne de la goutte gélifie par la suite au fur et à mesure de la diffusion du réticulant à travers la surface de la bille en formation (figure 4). Cette méthode conduit à la formation des billes de taille millimétrique ce qui permettra d'encapsuler facilement les différents matériaux envisagés.

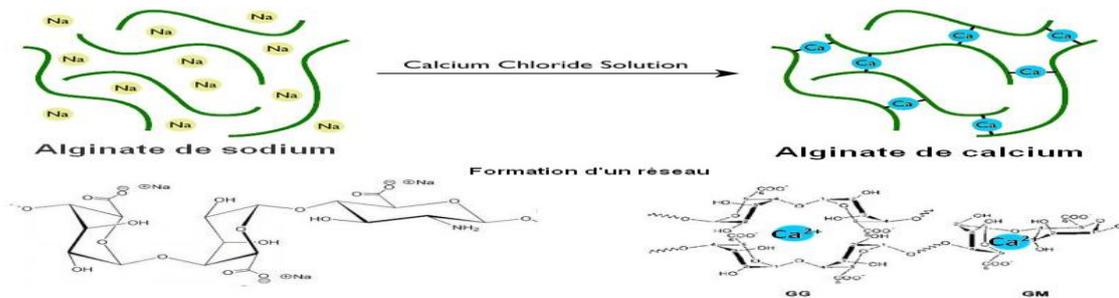


Figure 4.- Réticulation de l'alginate par diffusion du réticulant à travers la surface de la bille en formation.

Le mélange (billes d'alginate et solution de chlorure de calcium) est laissé au repos pour un temps de maturation de 24h, durée largement suffisante pour une gélification complète. Après maturation, les billes sont filtrées. La concentration en ions Ca^{2+} dans les billes est supérieure à la quantité nécessaire pour un échange 1/1 avec les ions Na^+ initialement présents dans le mélange précurseur. Les ions calcium présents dans les billes ne sont donc pas tous associés aux charges négatives des fonctions carboxylates et il reste des ions libres au sein des billes. Or une force ionique trop forte peut diminuer l'affinité des billes vis-à-vis de l'adsorption de polluants chargés par des gels d'alginate [5]. Pour éliminer ces ions libres et diminuer la force ionique dans des billes, des lavages à l'eau

distillée sont nécessaires. Un tamis a été utilisé sur lequel les billes sont déposées. Le lavage est effectué plusieurs fois à l'eau distillée. Après lavage, les billes sont dites "humides", après séchage à l'air ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) les billes dites sont dites "sèches". Les billes n'ont pas été séchées à l'étuve afin d'éviter la fermeture du volume poreux et la forte réduction de la taille des pores de la matrice d'alginate. Cette transformation est décrite comme irréversible, principalement en raison de la rigidité de la matrice réticulée par les ions calcium.

1.2.- Préparation des billes de matériaux composites (Biomatériaux):

Pour la préparation des billes mixtes alginate/bentonite organo-activée (A-OAB), alginate/charbon actif (A-CA), ou alginate/bentonite organo-activée/charbon actif (A-OAB-CA), trois masses de 2 g d'alginate de sodium en poudre sont ajoutée à 100 ml d'eau séparément. Ces gels sont agités jusqu'à ce qu'ils soient homogènes (2 h), puis 2 g pour OAB ou CA ou bien de (2 g OAB + 2 g CA) sont alors ajoutés lentement dans les suspensions qui sont maintenus sous agitation rapide. Une agitation de 24 heures est ensuite appliquée afin d'obtenir un gel bien homogène. Pour former les billes, le mélange OAB/alginate, CA/alginate, ou OAB/CA/alginate, est ensuite introduit de la même manière décrite précédemment pour l'intrusion de solution d'alginate dans le réticulant. Le protocole est résumé ci-dessous dans la Figure 5.

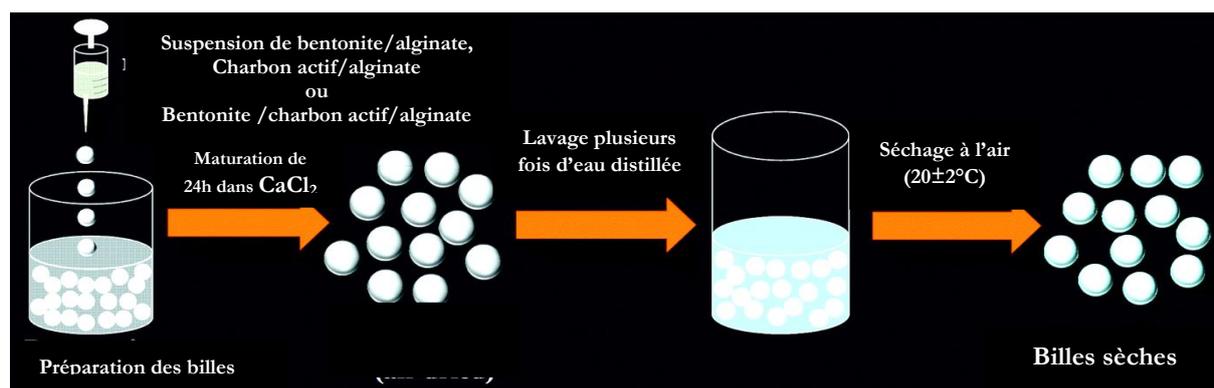


Figure 5.- Schéma représentatif du résumé du protocole de synthèse des différentes billes

2.- Résultats et discussion

2.1.- Effet du temps de contact et de la concentration initiale

L'étude des cinétiques d'adsorption des trois composés par les trois billes biomatériaux est menée en déterminant la quantité d'adsorbat adsorbé par les billes pour des temps de contact variables. Plusieurs concentrations initiales en chaque adsorbat C_0 (mg.L^{-1}) ont été utilisées de façon à observer l'influence de ce paramètre sur les cinétiques d'adsorption par les billes.

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par les billes A-OAB, A-CA et A-OAB-CA a été étudiée pour sept concentrations initiales différentes en bleu de méthylène (20, 50, 100, 200, 300, 400 et 500 mg.L^{-1}). La quantité du bleu de méthylène adsorbé au temps t (q_t) en fonction du temps (t) est représentée sur la Figure 6, pour les trois adsorbants.

Les courbes sur les trois figures 6 (a,b,c), ont une allure similaire. Dans un premier temps, l'adsorption augmente rapidement puis plus lentement jusqu'à atteindre un plateau correspondant à l'état d'équilibre où au minimum 90% du bleu de méthylène sont adsorbés. Le temps pour atteindre l'équilibre dépend de la concentration initiale en bleu de méthylène.

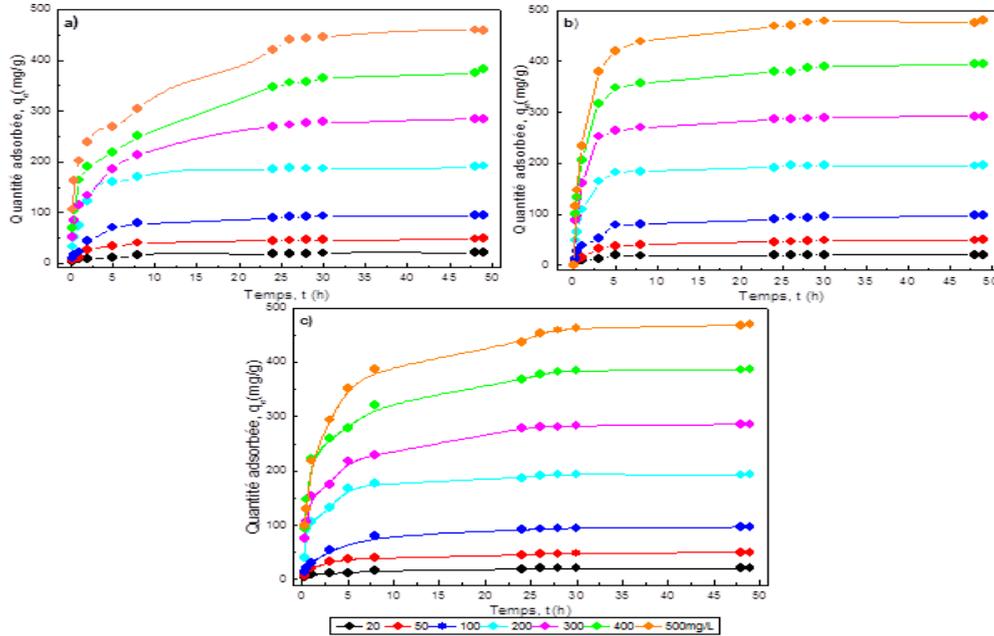


Figure 6.- Cinétique d'adsorption du BM sur a) A-OAB, b) A-CA et c) A-OAB-CA à différentes concentrations initiales ($C_{ads} = 1$ g/l)

Il est observé également que l'augmentation de la concentration initiale du BM entraîne une augmentation de la quantité adsorbée à l'équilibre. Donc, ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de transfert de masse, donc la vitesse à laquelle les molécules du BM passent de la solution vers les particules du solide, ce qui contribue à l'augmentation de la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant. L'équilibre est atteint en 60 minutes pour la concentration la plus faible et en 24 heures pour la concentration la plus élevée (8 heures pour les billes A-CA). Il est à noter qu'il ne faut que 15 min pour atteindre 50.0 % d'adsorption pour la concentration la plus faible alors que 1 heure est nécessaire pour la concentration la plus forte. Les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre lors de l'adsorption des colorants par les billes d'alginate sont proches de ceux reportés dans la littérature pour des systèmes similaires [5,6]. Par exemple, l'adsorption de crystal violet, du bleu de méthylène par l'alginate/argile activée et alginate magnétique conduise à un temps d'équilibre de l'ordre de 4 heures [6- 8].

2.1.- Caractérisation des adsorbants après adsorption

A la fin d'un essai d'adsorption des composés BM, BPA et TCP, les billes composites A-OAB, A-CA et A-OAB-CA ont été caractérisées par infrarouge afin d'identifier les sites de fixation des molécules du BM, BPA et TCP (fig. 7). Après l'adsorption du BM, les spectres infrarouge de l'échantillon bioadsorbant (BM) [A-OAB(BM), A-CA(BM) et A-OAB-CA(BM)] montrent une forte diminution et disparition de l'intensité des pics à 1634 et 1422 cm^{-1} attribués aux bandes de vibration d'élongation et de déformation de la liaison $-\text{COO}^-$ des groupements carboxylate, respectivement. Il est

remarqué aussi que la position de premier pic a été décalée vers 1615 cm^{-1} dans l'adsorbant A-OAB, vers 1630 cm^{-1} dans l'adsorbant A-CA et vers 1634 cm^{-1} dans l'adsorbant A-OAB-CA. Ce qui implique que le colorant BM est chimiquement adsorbé sur la surface de ces adsorbants. Une autre observation concernant l'intensité du pic à 1035 cm^{-1} , correspond le groupement $-\text{OH}$ (de l'alginate, l'OAB et le CA) qui diminue après adsorption du BM ce qui indique qu'une liaison hydrogène entre les atomes d'azotes de la molécule BM et les groupes hydroxyles se produit.

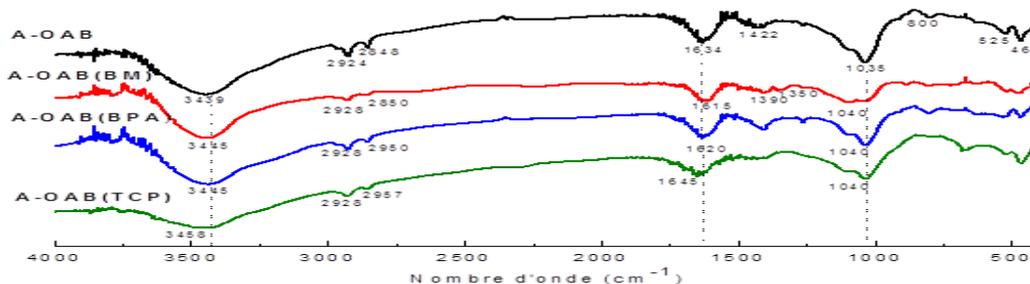


Figure 7.- Spectres IRTF des billes A-OAB après adsorption du BM [A-OAB(BM)], BPA [A-OAB (BPA)] et TCP [A-OAB (TCP)]

Toutes les informations suggèrent qu'avec le déplacement de certains groupes caractéristiques, l'attraction électrostatique et les liaisons d'hydrogènes peuvent être le mécanisme d'adsorption prédominant entre le bioadsorbant et l'adsorbé (BM) et que les groupes $-\text{COO}^-$ et $-\text{OH}$ peuvent être les principaux sites d'adsorption du BM sur les trois adsorbants. En général, il est observé que les changements majeurs dans les spectres IRTF après adsorption sont tout à fait semblables pour tous les adsorbants testés, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption du BM sur A-OAB, A-CA et A-OAB-CA est essentiellement le même.

Conclusion

Dans cette étude, il est étudié le comportement des biomatériaux-billes d'alginate et composites vis-à-vis de l'extraction de molécules organiques représentées par un colorant chargé, le bleu de méthylène. L'étude des cinétiques indique que le temps optimal nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 48 à 50 h. Ainsi que la capacité de rétention augmente avec la concentration initiale. L'étude de la modélisation des cinétiques d'adsorption du BM, par les trois biomatériaux A-OAB, A-CA et A-OAB-CA a permis de dire que le modèle du pseudo second ordre donne la meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. Il a été également montré à partir d'un modèle de diffusion intraparticulaire, que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption.

Une caractérisation des différents matériaux après adsorption des composés étudiés par IRTF a été réalisée. Toutes les informations suggèrent qu'avec le déplacement ou la diminution de l'intensité de certains groupes caractéristiques, ce qui confirme la participation des différents constituants des biomatériaux à la fixation du BM que ce soit la phase alginate, bentonite et le charbon actif par différents interactions; attractions électrostatiques, liaisons d'hydrogène et interactions accepteur-donneur d'électrons $\pi-\pi$ entre les systèmes π de la surfaces des adsorbants et les molécules avec $\text{C}=\text{C}$ du cycle benzénique.

Références bibliographiques

- [1].- Barceló D., 2003.- Emerging pollutants in water analysis. Tr AC Trends in Analytical Chemistry, 22: 14-16.
- [2].- Birkett J.W., Lester J. N. 2003.- Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. IWA Publishing, Lewis Publishers, London, 295p.
- [3].- Martinez E., Farré M., Barcelo D., 2008.- Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement. Technique de l'ingénieur, référence P3820, 236 p.
- [4].- Cargouët M., Perdiz D., Mouatassim-Souali A., Tamisier-Karolak S., Levi Y., 2004.- Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). Science of The Total Environment, 324: 55-66.
- [5].- Renault F., Sancey B., Charles J., Morin-Crini N., Badot P.M., Winterton P., Crini G., 2009.- Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. Chemical Engineering Journal 155: 775-783.
- [6].- Crini G., 2005.- Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Progress in Polymer Science (Oxford), 30: 38-70.
- [7].- Crini G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresource Technology, 97: 1061- 1085.
- [8].- Guibal E., 2004.- Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A Review. Separation and Purification Technology, 38: 43-74.