



**HAL**  
open science

# Influence de cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques de carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisé

Sagou Jean-Pierre Sagou

► **To cite this version:**

Sagou Jean-Pierre Sagou. Influence de cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques de carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisé. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL072N . tel-01753036

**HAL Id: tel-01753036**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753036>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Institut National Polytechnique de Lorraine

École Nationale Supérieure  
de Géologie

Laboratoire Environnement  
et Minéralurgie  
UMR-CNRS 7569

## Thèse

présentée à

L'Institut National Polytechnique de Lorraine

Pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'INPL**

Géosciences de l'Environnement

par

**SAGOU Sagou Jean-Pierre**

---

*INFLUENCE DE CATIONS MÉTALLIQUES SUR  
LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE  
CARBOXYMÉTHYL-DEXTRANE FONCTIONNALISÉ*

---

*Soutenance publiquement le 13 Novembre 2008 à 14H devant la commission d'examen :*

Anthony SZYMCZYK	Rapporteur	LSCR, Rennes
Marie-Christine RALET	Rapporteur	INRA, Nantes
Anne PERWUELZ	Examineur	ENSAIT, Roubaix
Jérôme DUVAL	Co-directeur, examinateur	LEM, Nancy
Fabien THOMAS	Directeur de thèse	LEM, Nancy

## Remerciements

*Ce travail de recherche, entièrement réalisé au Laboratoire Environnement et Minéralurgie, a été possible grâce aux contributions de plusieurs personnes à qui je tiens à dire vivement un grand merci.*

*A commencer par monsieur Jacques Yvon, directeur du LEM, qui a permis la réalisation de ce projet de recherche en m'ouvrant les portes du laboratoire où l'atmosphère est bon enfant et propice à une formation de qualité.*

*Je tiens à rendre hommage à tous les membres de mon jury.*

*M. Fabien THOMAS, mon directeur de thèse, qui n'a ménagé aucun effort pour me suivre tout au long de ces trois années. Par sa patience, sa pédagogie, son expérience, sa disponibilité, son enthousiasme et son humanisme, il a su m'apporter tous les outils appropriés à la réalisation de ce travail. Un très grand merci pour son encadrement.*

*M Jérôme F.L. Duval, à la fois mon co-directeur de thèse et examinateur dont l'apport a été déterminant tout au long de ces travaux. Par son expertise, son dynamisme, sa rigueur, sa disponibilité, et son amitié, il m'a permis de progresser dans ce travail.*

*Mes deux rapporteurs M. Anthony SZYMCZYK et Mme Marie-Christine RALET qui m'ont fait l'honneur de rapporter mon manuscrit.*

*Mme Anne PERWUELZ pour avoir accepté d'examiner mon manuscrit.*

*J'associe à ces remerciements Elise ROTUREAU pour la collaboration et les échanges scientifiques fructueux dont j'ai bénéficiés de sa part.*

*Je remercie Isabelle BIHANIC, Bruno LARTIGES, Laurent MICHOT, Delphine MARTIN, Céline CAILLET, Yves WALDVOGEL ainsi que tout le personnel permanent du LEM pour leur disponibilité, leur ouverture, leur accueil chaleureux, et l'ambiance familiale qu'ils ont toujours su créer au sein du laboratoire.*

*Merci également à Elizabeth SCHOULLER, Solange MADDI qui profitent d'une retraite bien méritée.*

*Je ne saurai oublier tous les autres thésards Guillaume mon aimable collègue de bureau, Christian, Caroline, Jamil, Erwan, Catalina, Camille.*

*Toute ma gratitude au Professeur Gabrielle KRA, à mon parrain M. KOUADIO Koffi Baptiste, à M. François SOUTEIRAT, à Tantie Constance, à M. GBAMNAN Djidan Steve, à M. KOUABLAN Kouassi Jean, à la Communauté Ivoirienne de Nancy et Agglomération (CINA) et à la famille BOUMOKONIA.*

*Enfin, un grand merci à mes proches et à toute ma famille auprès de qui je bénéficie de soutien moral en toutes circonstances.*

# TABLE DES MATIERES

LISTE DES SYMBOLES.....	4
INTRODUCTION.....	7
<b>CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>11</b>
I.1. / PHYSICO-CHIMIE DES POLYSACCHARIDES.....	11
<i>I.1.1. / Rôle de la structure moléculaire.....</i>	<i>11</i>
<i>I.1.2. / Rôle des conditions du milieu.....</i>	<i>13</i>
<i>I.1.3. / Applications.....</i>	<i>14</i>
I.2. / CONFORMATION DES POLYELECTROLYTES.....	16
<i>I.2.1. / Cas limite des polymères neutres flexibles.....</i>	<i>17</i>
<i>I.2.2. / Cas des des polyélectrolytes flexibles.....</i>	<i>17</i>
I.3./ CONTEXTE THEORIQUE.....	19
<i>I.3.1. / Modèle de particule perméable.....</i>	<i>20</i>
<i>I.3.2. / Théorie générale de Flory –Huggins pour les polymères neutres.....</i>	<i>23</i>
<i>I.3.3. / Diffusion de rayonnement : Application de la relation de Stokes-</i> <i>Einstein.....</i>	<i>25</i>
I.3.3.a. / La relation de Stokes-Einstein.....	25
I.3.3.b / Utilisation de la diffusion de rayonnement pour la détermination de la taille des colloïdes.....	25
<i>I.3.4. / Viscosimétrie : Rappel théorique.....</i>	<i>27</i>
I.3.4.a. /Effet polyélectrolyte.....	28
I.3.4.b. /Effet électrovisqueux.....	29
I.3.4.c. / Approche de Antonietti.....	30
I.3.4.d. / Approche de Nishida et al.....	31
<i>I.3.5. / La double couche électrique.....</i>	<i>31</i>
Modèles d’interfaces dures ou perméables.....	31
<i>I.3.6. / Equation de Poisson- Boltzmann.....</i>	<i>34</i>
<i>I.3.7. / Description du comportement électrophorétique des colloïdes chargés.....</i>	<i>35</i>
I.3.7.a. / Electrophorèse des sphères dures.....	36
I.3.7.b. /Electrophorèse des sphères molles perméables.....	37
<i>I.3.8. / La théorie DLVO et la stabilité colloïdale.....</i>	<i>41</i>
I.3.8.a. / Interactions électrostatiques répulsives.....	41
I.3.8.b. / Interactions de Van Der Waals.....	42
I.3.8.c. / Théorie DLVO et ses limites.....	43
<i>I.3.9. / Modèles cinétiques de l’agrégation colloïdale.....</i>	<i>45</i>
I.3.9.a. / Agrégation contrôlée par la diffusion.....	45
I.3.9.b. / Agrégation contrôlée par la réaction.....	46
<b>CHAPITRE II MATERIAUX ET METHODES .....</b>	<b>47</b>
II.1. / MATERIAUX.....	47

II.1.1. / <i>Le dextrane</i> .....	47
II.1.2. / <i>Synthèse du carboxyméthyl-dextrane</i> .....	48
II.1.3. / <i>Masse molaire du carboxyméthyl-dextrane</i> .....	50
II.2. / METHODES .....	51
II.2.1. / <i>Titrages potentiométriques</i> .....	51
<i>Dipositif expérimental du titrage acide-basique</i> .....	51
<i>Dipositif expérimental avec électrode spécifique au cadmium</i> .....	52
II.2.2. / <i>Titration conductimétrique</i> .....	52
<i>Dispositif expérimental</i> .....	53
II.2.3. / <i>Diffusion de rayonnement</i> .....	53
<i>Diffusion dynamique de la lumière</i> .....	54
<i>Dispositif expérimental</i> .....	55
II.2.4. / <i>Mesures électrophorétiques</i> .....	57
<i>Dispositif expérimental</i> .....	58
II.2.5. / <i>Titration turbidimétrique</i> .....	59
<i>Dispositif expérimental</i> .....	59
II.2.6. / <i>Mesures viscosimétriques</i> .....	60
<i>Dispositif expérimental</i> .....	61
<b>CHAPITRE III PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE : EFFETS DU SEL ET DU POLYION.....</b>	<b>62</b>
III.1. / ANALYSE DE LA CHARGE.....	62
III.1.1. / <i>Quantification de la charge</i> .....	62
III.1.2. / <i>Degré de substitution</i> .....	65
III.1.3. / <i>Constante de dissociation apparente des fonctions carboxyliques</i> .....	65
III.2. / ANALYSE CONDUCTIMETRIQUE DU CARBOXYMETHYL- DEXTRANE.....	66
III.2.1. / <i>Effet conjugué de la force ionique et de la concentration en polyion</i> .....	66
III.2.2. / <i>Modèle de condensation ionique de Manning</i> .....	69
III.2.2.a. / <i>Condensation de Manning</i> .....	69
III.2.2.b. / <i>Expression de la conductivité</i> .....	71
III.2.2.c. / <i>Application du modèle de Manning</i> .....	72
III.2.3. / <i>Approche de Bizzarri et al.</i> .....	76
III.2.4. / <i>Approche de Ohshima</i> .....	78
III.2.5. / <i>Approche de Carrique et al.</i> .....	81
III.3. / ANALYSE ELECTROPHORETIQUE DU CARBOXYMETHYL- DEXTRANE.....	83
III.3.1. / <i>Rôle de la force ionique</i> .....	85
III.3.1.a. / <i>Modèle analytique de Ohshima</i> .....	85
III.3.1.b. / <i>Approche de Duval</i> .....	88
III.3.2. / <i>Rôle de la concentration massique du carboxyméthyl- dextrane</i> .....	88
III.4. / ANALYSE CONFORMATIONNELLE DU CARBOXYMETHYL- DEXTRANE.....	92
III.4.1. / <i>Effet de la force ionique</i> .....	92

III.4.2. / Effet de la fraction volumique du carboxymethyl-dextrane.....	96
III.5 ANALYSE VISCOSIMETRIQUE DU CMD.....	101
III.5.1. / Effet de la force ionique.....	102
III.6. / BILAN PARTIEL SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE.....	105
<b>CHAPITRE IV EFFET DES CATIONS DIVALENTS METALLIQUES SUR LA PHYSICO-CHIMIE DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE .....</b>	<b>108</b>
IV.1./ANALYSE PAR POTENTIOMETRIE.....	108
IV.2. / ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	110
IV.3. / ANALYSE PAR CONDUCTIMETRIE.....	112
IV.4. / EFFET DU METAL SUR LA CONFORMATION DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE.....	117
IV.5. / EFFET DU METAL SUR LA MOBILITE ELECTROPHORETIQUE DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE.....	121
IV.5.1. / Influence de la densité volumique de charges.....	122
IV.5.1.a. / Effet lié à la variation de taille.....	122
En présence du cadmium.....	122
En présence du calcium.....	123
IV.5.1.b. / Effet lié à la charge du polyion.....	123
En présence du cadmium.....	123
En présence du calcium.....	124
IV.5.2. / Effet des interactions hydrodynamiques.....	124
IV.6. / EFFET DU METAL SUR LA VISCOSITE DES SUSPENSIONS DE CMD.....	125
IV.6.1. / Effet de la nature du milieu.....	127
IV.6.2. / Effet de la concentration massique du polyion.....	127
III.7. / BILAN PARTIEL DE L'EFFET DES METAUX SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CARBOXYMETHYL- DEXTRANE A L'EHELLE DE LA MACROMOLECULE.....	129
IV.8. / STABILITE COLLOIDALE DES SYSTEMES CARBOXYMETHYL- DEXTRANE – METAL.....	129
IV.8.1. / Analyse de la coagulation du CMD suivie par turbidimétrie.....	130
IV.8.2. / Cinétique de la coagulation du CMD suivie par diffusion dynamique de lumière.....	134
IV.9. / BILAN PARTIEL DE L'EFFET DES METAUX SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CMD A L'EHELLE SUPRAMOLECULAIRE.....	137
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>138</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>143</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>145</b>

## Liste des symboles

$f$	Fraction de monomères ionisés
$M$	Nombre de monomères
$N_s$	Nombre de molécules de solvant.
$C$	Concentration en polymère
$C_p$	Concentration en polyion
$C_i$	Concentration de l'ion $i$
$\kappa$	Paramètre de Debye-Hückel
$\kappa^{-1}$	Longueur de Debye-Hückel
$\kappa_m$	Paramètre de Debye-Hückel de la couche perméable de la particule molle
$L$	Taille du monomère
$b$	Distance intercharge moyenne
$l_B$	Longueur de Bjerrum
$d$	Épaisseur de la couche polyélectrolyte
$a$	Rayon du noyau dur
$\lambda$	Paramètre de mollesse hydrodynamique
$1/\lambda$	Distance caractéristique de pénétration du flux
$p$	Degré de polymérisation
$\phi_s$	Fraction volumique du solvant
$\phi$	Fraction volumique du polymère
$\phi_m$	Fraction volumique pour un assemblage maximum
$k_B$	Constante de Boltzmann
$R$	Constante d'état des gaz parfaits
$\chi_{12}$	Paramètre de Flory
$D$	Coefficient de diffusion translationnelle
$R_H$	Rayon hydrodynamique
$\eta_s$	Viscosité du solvant
$\eta$	Viscosité de la suspension
$\eta_0$	Viscosité du solvant
$\eta_{sp}$	Viscosité spécifique de la suspension
$\eta_{red}$	Viscosité réduite de la suspension
$[\eta]$	Viscosité spécifique de la suspension
$e$	Rayon de la cellule virtuelle entourant la particule
$x$	Dimension perpendiculaire à la surface chargée de la particule.
$\psi(x)$	Potentiel à travers l'interface perméable
$\psi_0$	Potentiel des charges de surface
$\psi_{DON}$	Potentiel de Donnan
$\rho_{el}(x)$	Densité de charges due aux ions mobiles
$\rho_{fix}(x)$	Densité spatiale de charges fixes

$\rho_e$	Quantité de protons consommés par unité de masse
$\epsilon_0$	Permittivité du vide
$\epsilon_r$	Constante diélectrique relative de l'eau
$R_B$	Rayon de la couche de Bjerrum
$n_0$	Concentration volumique en ions
$n_i^\infty$	Nombre d'ions par unité de volume
$\sigma_0$	Densité de charge de surface
$\mu$	Mobilité électrophorétique
$\gamma$	Coefficient de friction
$z$	Valence des ions de l'électrolyte
$\vec{E}$	Champ électrique externe
$\alpha$	Longueur relative au degré d'inhomogénéité de la distribution des segments de chaîne
$\frac{\alpha}{2R_H}$	Paramètre d'hétérogénéité
$f(r)$	Distribution spatiale de la densité des segments de chaîne
$N_A$	Constante d'Avogadro
$r$	Distance séparant deux particules
$M_w$	Masse molaire moyenne en masse
$\sigma$	Conductivité de la suspension
$\sigma_0$	Conductivité de l'électrolyte
$\sigma_p$	Conductivité du polyion
$A_p$	Coefficient de conductivité
$\lambda_i$	Conductivité équivalente du cation
$\lambda_j$	Conductivité équivalente de l'anion
$Q$	Charge du polyion
$pK$	Constante apparente de dissociation
$\xi$	Paramètre de Manning
$DS$	Degré de substitution
$a_p$	Rayon du polyélectrolyte de forme cylindrique
$a_i$	Rayon de l'ion i
$\lambda_i^\infty$	Conductivité équivalente à dilution infinie de l'ion i
$I$	Force ionique
$z_i$	Valence du cation
$z_j$	Valence de l'anion
$e_l$	Charge élémentaire
$\nu_i$	Nombre d'ions d'espèces i
$F$	Constante de Faraday
$z_p$	Valence du polyion
$\alpha_i$	Coefficient de drainage
$N$	Espèces ioniques de valence i
$\Pi$	Pression osmotique totale
$\Pi_e$	Contribution électrostatique à la pression osmotique totale

$\Pi_n$	Contribution entropique à la pression osmotique totale
$\Pi_l$	Contribution élastique à la pression osmotique totale
$\alpha_A$	Coefficient de dissociation en absence de métaux
$\alpha_M$	Coefficient de dissociation en présence de métaux
M/L	Rapport des concentrations molaires entre le métal et le ligand
CMD	Carboxyméthyl-dextrane

## INTRODUCTION

Les interactions entre métaux et polysaccharides restent peu étudiées et encore mal connues. Dans les sols par exemple, les polysaccharides contribuent à plus de 10% de la matière organique végétale (Mikutta *et al.*, 2008). La mobilisation des métaux par les plantes est assurément tributaire de ces interactions entre le polysaccharide et le métal. L'étude des interactions physico-chimiques entre les cations métalliques multivalents et les polysaccharides est nécessairement requise pour comprendre le rôle de la nature du polysaccharide sur la complexation des métaux.

Les polysaccharides sont des polymères constitués d'un enchaînement de molécules dont les unités structurales de base sont des monomères de sucres. Lorsque ces molécules sont simples, on parle d'oses ou de glucides. Le principal d'entre eux est le glucose, molécule intervenant dans le métabolisme des êtres vivants. C'est l'association d'un grand nombre d'oses qui est à l'origine de la formation des polysaccharides.

De nombreuses sources de polysaccharides sont connues aujourd'hui. Elles peuvent être d'origine naturelle, en provenance de matière vivante animale ou végétale, et d'origine artificielle, issues de synthèse. Les polysaccharides d'origine végétale sont les plus valorisés. Ils sont en général présents dans des éléments comme les algues, le bois, les tiges de céréales, les grains de légumineuses, et les fruits (Rinaudo, 2004). C'est par exemple le cas de la cellulose qui est le constituant principal de la masse végétale et, à ce titre, est produit par dizaine de milliards de tonnes chaque année. La cellulose intervient dans des applications diverses comme la fabrication du papier, et la production de fibres textiles (Fontanille et Gnanou, 2002). Les polysaccharides provenant de source animale, sont, en général, d'origine bactérienne. Les microorganismes synthétisent, dans ce cas, des polysaccharides exocellulaires ou exopolysaccharides par sécrétion d'enzyme dans le milieu de fermentation. Parmi ces polymères, figurent le xanthane et le hyaluronane qui sont des polysaccharides respectivement rigide et semi-rigide (Esquenet, 2003). La chitine, un polysaccharide cationique, certainement le plus important et le plus abondant dans le monde après la cellulose, est extraite de la carapace de crustacés tels que le crabe (Rinaudo, 2006a, 2006b).

Les polysaccharides artificiels ou de synthèse sont principalement des dérivés de polysaccharides naturels transformés par l'action de différents réactifs. La modification chimique vise à leur conférer de nouvelles propriétés pour élargir leurs domaines d'applications, ce qui explique leur production à échelle industrielle. C'est le cas des dérivés cellulosiques comme l'acétate de cellulose qui est obtenu par réaction de la cellulose avec l'anhydride acétique et produit en million de tonnes dans le monde pour son usage dans la fabrication des fibres de textiles et dans l'industrie des vernis. Un polysaccharide d'origine bactérienne a été sélectionné dans le cadre de ce présent travail.

Cette thèse se situe dans la continuité d'une thématique de recherche menée au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) sur le rôle des polysaccharides dans la détermination des propriétés physico-chimiques des associations organo-minérales dans les sols et l'environnement. Une première partie de l'étude a été consacrée aux interactions colloïdales entre polysaccharides naturels et une argile, la montmorillonite (Labille, 2003 ; Labille *et al.*, 2003, 2005). Labille a en particulier montré l'importance des fonctions carboxyliques des polysaccharides dans les mécanismes d'interaction avec les cations et les minéraux. Les paramètres mis en avant sont la masse molaire du polysaccharide, l'abondance des fonctions carboxyliques et leur localisation dans la macromolécule polysaccharidique (chaîne principale ou ramifications). Il a été montré également qu'il était impossible de découpler les effets concomitants de charge et de masse des polysaccharides naturels sur le processus de floculation des minéraux argileux. Une étude plus poussée des mécanismes moléculaires de l'interaction polysaccharides-espèces minérales nécessitait de pouvoir contrôler indépendamment ces deux facteurs. C'est pourquoi dans une deuxième partie, Rotureau *et al.* (2007) ont récemment utilisé des polysaccharides chimiquement modifiés, dont la configuration a été étudiée suivant les paramètres physico-chimiques du milieu, en présence et en l'absence de cations métalliques comme le cuivre qui permettent la réalisation de pontages entre macromolécules polysaccharidiques.

Dans la continuité des travaux mentionnés ci-dessus, les objectifs de cette thèse sont d'approfondir la compréhension des interactions entre des métaux et un polysaccharide de masse molaire et de charge contrôlées, et ce selon trois axes :

- Analyser le complexe chimique formé entre le métal et la ou les fonctions carboxyliques du polysaccharide,
- Identifier les changements de conformations du polysaccharide induits par variations de la force ionique et de la concentration en espèces métalliques dans le milieu aqueux,

- Décrire les interactions intermoléculaires aboutissant à l'agrégation du polysaccharide, agrégation induite par pontages mettant en jeu le métal.

L'étude a été organisée en deux temps. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à comprendre les relations existant entre les propriétés conformationnelles, propriétés électrostatique et hydrodynamique (ou perméabilité) du polysaccharide en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. Dans un second temps, sur la base des résultats précédents, les effets des métaux sur ces propriétés du polysaccharide ont été étudiés: complexation, conformation moléculaire, comportement électro-hydrodynamique, organisation supramoléculaire. Le contrôle de la structure primaire du polysaccharide a été assuré par le greffage de groupements carboxyliques sur le dextrane.

Dans ce travail, nous avons adopté une approche essentiellement phénoménologique et expérimentale destinée à appréhender par la mesure la nature des interactions statiques (c'est à dire à l'équilibre thermodynamique) entre polysaccharides et cations métalliques divalents ainsi que les déterminants physico-chimiques qui les gouvernent. Ce choix a été guidé par la nécessité de disposer sur un même système, de données expérimentales issues de plusieurs méthodes complémentaires, dans un contexte où les approches théoriques ont beaucoup progressé depuis quelques années. Ces données sont destinées à être intégrées ultérieurement dans des formalismes théoriques récemment développés dans le domaine ou en cours d'élaboration au laboratoire.

De nombreuses grandeurs physiques ont retenu notre attention. Parmi elles, figurent la charge provenant des groupements carboxylates qui a été déterminée par potentiométrie, la conductivité et la mobilité électrophorétique, qui constituent des données électrocinétiques caractéristiques des propriétés électrostatiques et hydrodynamiques de la macromolécule. Dans le registre des propriétés conformationnelles, l'usage du coefficient de diffusion et de la viscosité a permis de suivre l'évolution en taille de la macromolécule, et d'analyser les variations structurales en relation avec la composition du milieu (pH, concentration en macromolécules, concentration en sel, nature des ions). Les mesures de turbidité sont intervenues pour établir qualitativement le diagramme de stabilité colloïdale de la suspension de polysaccharides, et ainsi pour définir les conditions d'agrégation. La croissance de la taille des agrégats a été étudiée selon une approche cinétique.

Le premier chapitre est une brève synthèse bibliographique donnant un aperçu des propriétés des polymères en solution et rappelant les théories et modèles en rapport avec les

comportements conformationnels, viscosimétriques et électrocinétiques des polymères en solution. Les concepts abordés sont limités à ceux qui sont nécessaires à la compréhension de ce travail.

Le deuxième chapitre expose les principales techniques expérimentales ayant permis la synthèse et l'étude du polysaccharide.

Le troisième chapitre est relatif à l'étude des propriétés physico-chimiques du polysaccharide modifié en fonction de la composition physico-chimique du milieu. Dans le quatrième chapitre est abordé l'effet de deux cations métalliques divalents, les ions cadmium et calcium sur les propriétés physico-chimiques du polysaccharide.

# CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. / PHYSICO-CHIMIE DES POLYSACCHARIDES

L'étude de la physico-chimie des polysaccharides connaît un intérêt croissant depuis plusieurs décennies, notamment en France au CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales) de Grenoble (par exemple, Rinaudo, 2006, 2007, 2008 ; Rinaudo *et al.*, 1983, 1993, 1999 ; Milas *et al.*, 1986, 1990, 1995, 1996a, 2001) en raison de la multiplicité de leurs origines, de leurs propriétés et applications. Récemment, leur potentiel d'application s'est encore accru dans un contexte de limitation des réserves mondiales de pétrole pour la production de polymères synthétiques (Pavlov *et al.*, 1998).

Le comportement des polysaccharides en solution est largement déterminé par leur structure et les conditions du milieu. Leur aptitude à être modifiée constitue un atout majeur pour optimiser leur application. Des études fondamentales ont été réalisées sur les structures primaire (effet de la composition), secondaire (effet de la ramification et de la séquence), ternaire (structure dans l'espace : simple hélice, double hélice) et quaternaire (coagulation) des polysaccharides.

#### I.1.1. / Rôle de la structure moléculaire

Indépendamment de la chaîne carbonée principale, les substituants peuvent influencer sur les propriétés des polysaccharides. La chitine, le seul polysaccharide à charge cationique (ammonium), est sensible à de tels effets. A haut degré d'acétylation, ce polymère est soluble dans très peu de solvants, ce qui limite ses applications. Mais partiellement acétylé (moins de 50 %), elle devient hydrosoluble en milieu acide, et c'est de cette faible acétylation qu'est obtenu le chitosane, un polysaccharide dérivé (Heux *et al.*, 2000).

Dans certains cas, les substituants peuvent modifier les interactions inter ou intra chaînes des polymères dit épaississants. Ainsi pour le gellane, les groupements L-glyceryl stabilisent la double hélice, alors que les groupements acétyles inhibent le processus de gélification (Rinaudo, 2004). En l'absence de ces deux substituants, le gellane a tendance à donner un gel clair et consistant capable de concurrencer l'agarose ou la gélatine. L'agarose, le  $\kappa$ -carraghénane et le  $\iota$ -carraghénane sont reconnus comme des polymères gélifiant, leurs propriétés dépendant de la structure chimique, notamment de la présence des unités anhydrogalactose et des substituants. Pour ces polymères, le gel physique thermosensible formé est stabilisé par les ponts hydrogènes entre double hélice (Rinaudo, 2008).

Les effets des substituants diffèrent d'un polysaccharide à un autre. Les deux substituants du xanthane, les groupements pyruvyl et acetyl, jouent un rôle très modéré sur la stabilité conformationnelle, et la rhéologie des solutions aqueuses de xanthane. Les groupements acétyles, par exemple, contrôlent les interactions du xanthane avec d'autres polysaccharides comme le galactomannane (Goycoolea *et al.*, 2001). A des taux de greffage élevés sur la cellulose, les groupements carboxylates optimisent les propriétés de la carboxymethyl-cellulose. Ils améliorent notamment son hydrosolubilité, et lui confèrent des sensibilités différentes vis à vis des sels multivalents et une aptitude à former des complexes (Kulicke *et al.*, 1996). De façon générale, la présence des groupements hydroxyles dans la structure chimique des polysaccharides favorise leur solubilité dans les solvants polaires comme l'eau.

Un des paramètres qui contrôlent les propriétés physiques en solution ou à l'état solide des polysaccharides est leur structure tridimensionnelle (Guetta *et al.*, 2003). Les polysaccharides qui ont une structure stéréorégulière sont souvent capables de former des conformations hélicoïdales en solution. Dans cette configuration, ils sont semi-rigides et leur stabilité dépend de la température, et de la concentration ionique si la structure du polysaccharide contient des unités d'acide uronique ou des substituants ioniques (Rinaudo, 2008). Le xanthane natif, un polysaccharide rigide, a une conformation de type hélicoïdale et ordonnée en milieu salin (Sato *et al.*, 1984). Mais, un réarrangement des interactions entre les chaînes latérales et la chaîne principale, et la solvation conduit à une forme renaturée, localement plus rigide. Dissous en milieux aqueux, le xanthane natif subit une transition conformationnelle de type hélice-pelote (Milas et Rinaudo, 1979 ; Southwick *et al.*, 1979 ; Holzwarth, 1978). Sa conformation ainsi dénaturée devient désordonnée avec un comportement de type pelote statistique. Quelle que soit la nature du polysaccharide d'origine, la présence de substituants, et la nature de la structure jouent un rôle fondamental sur son comportement conformationnel.

Mais les propriétés conformationnelles des polysaccharides sont aussi déterminées par d'autres facteurs comme les conditions physico-chimiques du milieu.

### 1.1.2. / Rôle des conditions du milieu

Les propriétés structurales des polysaccharides peuvent être affectées par des paramètres comme la température, la force ionique du milieu et la concentration en polysaccharide. Ciszkowska et Kotlyar (1999), et Ciszkowska et Osteryoung (1999) ont observé que la transition conformationnelle de la pelote à la double hélice, dans le cas des conformères de  $\kappa$ -carraghénane, est liée à la température. Cette transition devient réversible quand la température du milieu baisse. L'effet de la température peut varier suivant la structure des chaînes présentes sur le polysaccharide. Les *i*-carraghénane et  $\lambda$ -carraghénane, deux polysaccharides anioniques pourtant de composition chimique similaire, ont des conformations qui diffèrent selon la température. Alors que le *i*-carraghénane a une structure hélicoïdale à 25°C, le  $\lambda$ -carraghénane est en pelote statistique dans les mêmes conditions (Schoeler *et al.*, 2006). De plus, le *i*-carraghénane a un comportement thermosensible. Un apport de chaleur lui confère une transition conformationnelle réversible de type hélice-pelote, et la température de transition est fonction de la concentration en polysaccharide et de la force ionique du milieu.

Dans sa forme native, le xanthane a une conformation simple hélice. Mais au dessus de sa température de changement conformationnel, il forme des agrégats en régime dilué ou semi-dilué (Rinaudo, 2008).

La force ionique du milieu joue un rôle fondamental dans les propriétés conformationnelles des polysaccharides. Quand la concentration de sel augmente dans le milieu, la transition structurale hélice-pelote du  $\kappa$ -carraghénane est plus nette, et déplacée vers des températures plus élevées (Nilsson et Piculell, 1989). La conformation hélicoïdale du *i*-carraghénane peut être obtenue en régime dilué en présence de sel, ou en régime concentré en solution sans sel (Nilsson *et al.*, 1989). Sous la forme désacétylée, le gellane adopte une structure ordonnée en double hélice en présence d'un excès de sel. Cette conformation est stabilisée quand les contre-ions en présence sont divalents. Lorsque les concentrations en sel et en polysaccharide sont élevées, les doubles hélices interagissent entre elles pour donner un gel physique qui présente une forte sélectivité ionique pour les contre-ions monovalents. L'effet de la salinité a aussi été analysé suivant l'évolution de certaines grandeurs comme la viscosité, et les coefficients de diffusion. En régime dilué, la viscosité du xanthane est peu

sensible aux faibles concentrations salines en raison de la rigidité de sa structure. En revanche à salinité élevée, sa viscosité augmente en raison du processus d'agrégation qui se met en place (Tinland et Rinaudo, 1989). En solution sans sel, ou à très faibles forces ioniques, les interactions électrostatiques entre les molécules linéaires ou sphériques de polysaccharides sont élevées. Ces effets ont été observés par la présence de pics intenses de diffusion de neutrons pour des solutions concentrées en polyions (Milas *et al.*, 1996b), en diffusion de lumière pour des solutions plus diluées (Maier *et al.*, 1992 ; Drifford et Dalbiez, 1984). En viscosimétrie, elles se traduisent par une augmentation de la viscosité réduite en régime extrêmement dilué (Borsali *et al.*, 1992). Les polysaccharides chargés peuvent par ailleurs être analysés par des techniques électrocinétiques comme l'électrophorèse et la conduction électrique. A l'instar d'autres auteurs, Ghimici et Nichifor (2005) ont observé que la conductivité électrique des polysaccharides chargés dépendait fortement de la concentration en sel, de la concentration en polyion et de la densité de charges des polymères. Les polysaccharides ont aussi fait l'objet de nombreuses études appliquées pour leurs propriétés physiques et leur réactivité remarquables.

### **1.1.3. / Applications**

Une propriété très importante des polysaccharides est leur capacité à entrer en interaction avec d'autres matériaux. C'est un processus assez connu dans les systèmes biologiques. Les polysaccharides anioniques peuvent interagir avec des protéines globulaires pour former des complexes solubles ou insolubles qui sont principalement stabilisés par interactions électrostatiques, ions-dipôles ou hydrophobes (Harnsilawat *et al.*, 2006). L'alginate forme avec des polymères cationiques un complexe électrostatique dont la stabilité dépend du pH, et de la concentration en sel du milieu (Peniche et Arguelles-Monal, 2001). Le hyaluronane, un polysaccharide naturellement présent dans le corps, a une activité biologique chez l'homme. Ses propriétés viscoélastiques et son caractère semi-rigide en font un matériau d'usage de choix dans le domaine médical. Les complexes qu'il forme avec les polycations permettent de contrôler sa libération. Comme l'agarose et les alginates, les carraghénanes sont utilisés pour l'encapsulation. Toutefois, le comportement des carraghénanes dépend directement de la composition des systèmes dans lesquels ils sont incorporés. Par exemple, le  $\kappa$ -carraghénane, et dans une moindre mesure, le  $\iota$ -carraghénane sont utilisés dans le domaine biomédical pour leurs propriétés thermogélifiantes. Par ailleurs, les carrageenane forment avec la gélatine des gels dont la stabilité thermique est élevée. Les substituants et la

conformation du xanthane jouent un rôle important dans les interactions spécifiques ayant lieu entre le xanthane et la galatomannane. Deux types de gels ont été identifiés. L'un autour de 20°C où le xanthane est dans la conformation pelote, et l'autre autour de 60°C avec cette fois le xanthane en structure hélicoïdale (Bresolin *et al.*, 1997, 1998, 1999 ; Goycoolea *et al.*, 2001). La modification chimique des polysaccharides a été utilisée pour introduire de nouvelles fonctionnalités sur les polymères naturels. Rinaudo *et al.* (2005) montrent que la présence de sel améliore les interactions alkyl-alkyl chez le chitosane alkylé en contribuant à l'écrantage des répulsions électrostatiques et au renforcement des interactions hydrophobes. Le sel apparaît dans ce cas nécessaire pour obtenir un réseau tridimensionnel. Parmi les polysaccharides chimiquement modifiés, la carboxyméthyl-cellulose a fait l'objet de nombreuses applications. Par exemple, Wang et Somasundaran (2005) ont étudié les aspects mécanistiques des interactions entre la carboxyméthyl-cellulose et le talc en suivant la conformation et l'adsorption de la carboxyméthyl-cellulose sur le talc à l'interface entre le milieu aqueux salin et le talc. Ils en ont déduit que l'adsorption de ce polysaccharide sur le talc est affectée par les variations de pH et de force ionique. Ceci suggère que les forces électrostatiques jouent un rôle important dans l'adsorption de la carboxyméthyl-cellulose sur le talc. Hoogendam *et al.* (1998) ont étudié l'adsorption de la carboxyméthyl-cellulose sur des particules d'oxyde de titane, et d'oxyde ferrique à pH et force ionique variables. La quantité de polymère adsorbée augmente avec la quantité de sel, mais décroît avec le pH, indiquant une contribution électrostatique à l'énergie d'adsorption. L'adsorption de la carboxyméthyl-cellulose sur des particules d'hydroxylapatite (Areas et Galembeck, 1991) et de kaolin (Sjoberg *et al.*, 1999) a été observée aussi comme étant gouvernée par des interactions électrostatiques. Les polysaccharides qui portent des substitutions acides bien exposées sur les macromolécules (sur les chaînons latéraux) présentent une meilleure aptitude au pontage avec les bords des feuillets d'argile chargé positivement (à pH acide) que les polysaccharides logeant leurs substitutions moins exposées dans l'arrête principale (Labille, 2003).

Nous nous sommes intéressés dans cette étude au dextrane un polysaccharide d'origine bactérienne, flexible et linéaire, qui a été chimiquement fonctionnalisé par un apport de groupements ionisables. En solvant polaire, ces groupements se dissocient en polyions et contre ions faisant de ce type de polymères des polyélectrolytes (Oosawa, 1971).

## I.2. / CONFORMATION DES POLYELECTROLYTES

Un polyélectrolyte peut être représenté comme un objet constitué d'un enchaînement de  $M$  monomères repartis en  $(1-f)M$  monomères neutres et  $fM$  monomères ionisables où  $f$  est la fraction de monomères ionisables (Baigl, 2003). La charge des polyélectrolytes induit un champ électrique qui attire les contre ions. Cette interaction entre le polyion et les contre-ions est une source de propriétés caractéristiques des polyélectrolytes. L'une de ces propriétés est la longueur de persistance d'origine électrostatique  $L_e$  qui s'ajoute à la longueur de persistance intrinsèque  $L_0$  (Odijk, 1979 ; Carvalho et Curvelo, 2003 ; Tanahatoe, 1997).

Les polyélectrolytes sont distingués en fonction de leur longueur de persistance intrinsèque  $L_0$ . Cette longueur qui caractérise la rigidité naturelle du polymère (Tricot, 1984), est définie comme la distance sur laquelle la chaîne équivalente non chargée est rigide. On distingue ainsi les polyélectrolytes flexibles pour lesquels la longueur de persistance électrostatique  $L_e$  est supérieure à  $L_0$ . En revanche, on parle de polyélectrolytes rigides dans le cas où  $L_0$  est supérieure à  $L_e$ . Les polyélectrolytes semi-flexibles sont définies par des longueurs de persistance électrostatique et intrinsèque voisines l'une de l'autre.

L'existence de charges confère aux solutions de polyélectrolytes des propriétés physico-chimiques spécifiques permettant de nombreuses applications dans le secteur industriel en tant qu'agents épaississants et gélifiants. En effet, les polyélectrolytes sont des systèmes pouvant donner lieu à de nombreuses interactions. Celles-ci sont principalement de deux ordres. Le premier concerne les interactions classiques qui sont spécifiques à la physique des polymères neutres. Il s'agit d'interaction monomère-monomère ayant lieu à courte portée. Elles se résument aux interactions de volume exclu et de Van Der Waals. Le deuxième ordre est relatif aux interactions à plus longue distance qui sont, quant à elles, décrites par les lois de l'électrostatique en solution. Ces interactions sont dues aux charges portées par les polymères et aux ions libres en solution. Selon le taux de charges portées par le polymère, ces interactions seront plus ou moins significatives. Ainsi, lorsque ce taux est faible ( $f = 0,01$  par exemple pour le poly(acrylate de sodium) à pH 3), la présence des monomères ionisables, éventuellement dissociés, constitue une faible perturbation par rapport au cas du polymère neutre. On est alors dans le cas de polyélectrolyte faible. Par contre, pour un taux de charge suffisamment élevé, les forces d'origine électrostatique sont prépondérantes. On parle de polyélectrolyte fortement chargé. L'une des conséquences importantes de ces interactions est leur effet sur la structure des polymères.

### I.2.1. / Cas limite des polymères neutres flexibles

La conformation adoptée par les chaînes de polymères neutres dépend essentiellement de la nature du solvant et de ses interactions avec les fonctions chimiques (polaires, apolaires ...) du polymère. La concentration en polymère est donc un paramètre essentiel (Figure I-1).

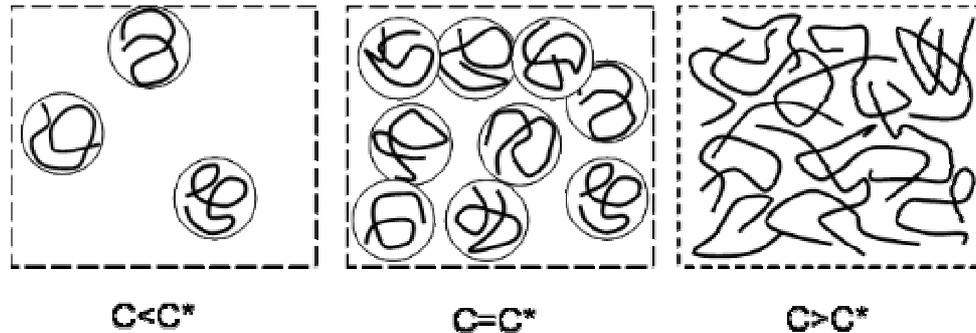


Figure I-1. États caractéristiques d'une solution de polymère de concentration  $C$ .  $C < C^*$ : régime dilué ;  $C = C^*$  : concentration critique de recouvrement ;  $C > C^*$  : régime semi-dilué ;  $C \gg C^{**}$  : régime concentré (d'après De Gennes P.G., 1979; Fontaille et Gnanou, 2002).

Aux faibles concentrations ( $C < C^*$ ), les chaînes n'interagissent pas entre elles. Elles sont indépendantes et adoptent une configuration en pelote statistique. La solution est dite diluée. Lorsque la concentration augmente, les chaînes entrent en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime sémi-dilué (Candau *et al.*, 1985). La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration critique de recouvrement  $C^*$ . Elle est atteinte lorsque la concentration de la solution est égale à la concentration à l'intérieur d'une chaîne. Enfin, aux très fortes concentrations ( $C \gg C^*$ ), les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est dite concentrée. Lorsqu'il n'y a plus de solvant dans la solution, le polymère est à l'état fondu.

### I.2.2. / Cas des des polyélectrolytes flexibles

Les propriétés structurales des polyélectrolytes sont complexes comparées à celles des polymères neutres. Les polyélectrolytes adoptent en solution un comportement qui peut être modulé à l'aide de paramètres choisis tels que la force ionique de la solution, le taux de charge, la concentration en polyélectrolyte. La configuration d'une chaîne polyélectrolyte résulte d'un équilibre entre les forces électrostatiques dues à l'énergie libre d'origine électrique et les forces élastiques provenant de l'énergie libre conformationnelle. Alors que les forces électrostatiques entre les charges du polyion sont favorables à l'élongation de la

chaîne, les forces élastiques sont opposées aux interactions électrostatiques répulsives. Elles maximisent l'entropie de configuration des chaînes.

La présence des contre-ions dans le milieu influence notablement la configuration d'une chaîne de polyélectrolyte. En effet, pour une faible concentration ionique, la longueur de Debye-Hückel ( $\kappa^{-1}$ ), la distance caractéristique d'extension de la double couche électrique, est plus grande que la distance entre deux chaînes. Les interactions électrostatiques répulsives entre charges du polyélectrolyte sont peu écrantées par les contre-ions. Le polyélectrolyte est alors étiré avec une taille résultante qui est proportionnelle au nombre de monomères. Lorsque la concentration des contre-ions augmente dans le milieu, les répulsions entre monomères sont progressivement écrantées, et le polyélectrolyte perd sa configuration étendue en passant à un état de plus grande flexibilité. Aux fortes concentrations ioniques, les interactions répulsives sont complètement écrantées et le polyélectrolyte adopte une configuration de pelote, à l'image d'un polymère neutre.

Les interactions mises en jeu dans ces systèmes peuvent être paramétrées à l'aide de longueurs caractéristiques. Comme pour les polymères non ioniques constitués de  $M$  monomères, on définit :

- la taille  $L$  du monomère
- La longueur de contour  $L_c = ML$
- La longueur moyenne bout à bout  $R$  qui caractérise l'étendue spatiale de la chaîne.
- Le rayon de giration  $R_g$ , qui est une mesure de la distribution de masse du polymère autour de son centre de gravité. Son expression s'établit suivant :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1}^M R_i^2 \right\rangle, \text{ avec } \vec{R}_i \text{ le vecteur repérant la position du } i\text{-ème segment de}$$

chaîne par rapport au centre de gravité.

Aux longueurs qui décrivent classiquement les polymères neutres, s'ajoutent de nouvelles grandeurs caractéristiques dans le cas des polyélectrolytes. En effet, la présence de charges génère en plus des paramètres électrostatiques tels que le taux de charge  $f$ , la partition des contre-ions entre la solution et le sein du polyélectrolyte. Il est, à cet effet, défini (Figure I-2.):

- La distance moyenne  $b$  entre deux sites ioniques consécutifs présents le long de la chaîne avec  $b = ML/f$ ,
- La longueur de Bjerrum  $l_B$  qui correspond à la distance au-delà de laquelle

l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires est inférieure à l'énergie thermique  $k_B T$ , avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température absolue.

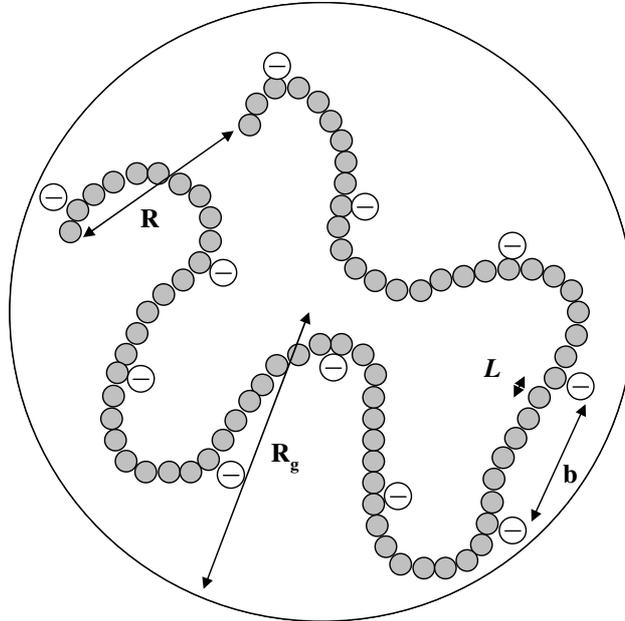


Figure I-2. Longueurs caractéristiques d'une chaîne de polyélectrolyte (d'après Spiteri, 1997).  
*R*: longueur moyenne bout à bout. *R<sub>g</sub>*: Rayon de gyration; *L*: taille d'un monomère;  
*b*: distance moyenne entre deux sites ioniques consécutifs.

### I.3. / CONTEXTE THEORIQUE

La majorité des travaux expérimentaux réalisés sur les polysaccharides (Fordyce et Harold, 1939 ; McIntire et Schenck, 1948 ; Ruckel et Schuerch, 1966 ; Goldstein *et al.*, 1974 ; Gravanis *et al.*, 1990 ; Guan *et al.*, 1996 ; Kulicke *et al.*, 1996 ; Desbrières *et al.*, 1996 ; Stefansson *et al.*, 1997 ; De Kruif et Tuiner, 2001 ; Kurita *et al.*, 2003 ; Mangas *et al.*, 1999 ; Alvarez *et al.*, 2000 ; Bumbu *et al.*, 2002 ; Miyoshi *et al.*, 2005 ; Milas et Rinaudo, 2005 ; Leid *et al.*, 2005 ; Renauld *et al.*, 2005 ; Rinaudo, 2006b ; Viera *et al.*, 2008 ; Beiter *et al.*, 2008 ) ces dernières décennies, montre le grand intérêt que constituent ces macromolécules tant pour le domaine de la recherche fondamentale que le domaine appliqué. Aussi variés et divers soient ces travaux, ils apportent essentiellement des conclusions qui le plus souvent permettent d'appréhender le comportement en solution de polymères de nature précise ayant

fait l'objet de l'étude sans possibilité de généralisation immédiate à d'autres systèmes polymériques même de nature chimique similaire. Le progrès des approches théoriques impose de s'affranchir de ces études spécifiques pour aboutir à des résultats plus génériques. Cette exigence passe nécessairement par la mise en œuvre de méthodes d'analyse pointues et complémentaires les unes les autres qui se rapportent à un polysaccharide modèle. C'est à cette préoccupation essentielle que les résultats de ce travail, destinés à une modélisation rigoureuse, devraient contribuer. Pour être au plus près des concepts, le choix de nos paramètres mesurés, les méthodes de mesure, et les plans d'expérience ont été guidés par l'évolution des approches théoriques.

La macromolécule que nous avons jugée appropriée pour cette étude appartient à la famille des particules perméables dont nous nous emploierons à décrire les concepts fondamentaux les plus récents, et les théories qui régissent leur comportement en solution.

### **I.3.1. / Modèle de particule perméable**

Dans ce travail, nous avons considéré d'emblée le polysaccharide chargé comme un colloïde perméable, selon le modèle initié par Ohshima (1995a, 1995b) et étendu/généralisé par Duval et Ohshima (2006).

Selon la définition donnée par Ohshima (1995b), les particules colloïdales sphériques perméables sont des objets constitués d'un noyau dur de rayon  $a$  imperméable, au sens strict du terme, à l'écoulement du fluide, et recouvert d'une couche polyélectrolyte d'épaisseur  $d$  perméable, caractérisée par une distribution spatiale tridimensionnelle de groupements ionogéniques, hydrodynamiquement stagnants (Figure I-3) par opposition aux particules dures où la charge est localisée en surface.

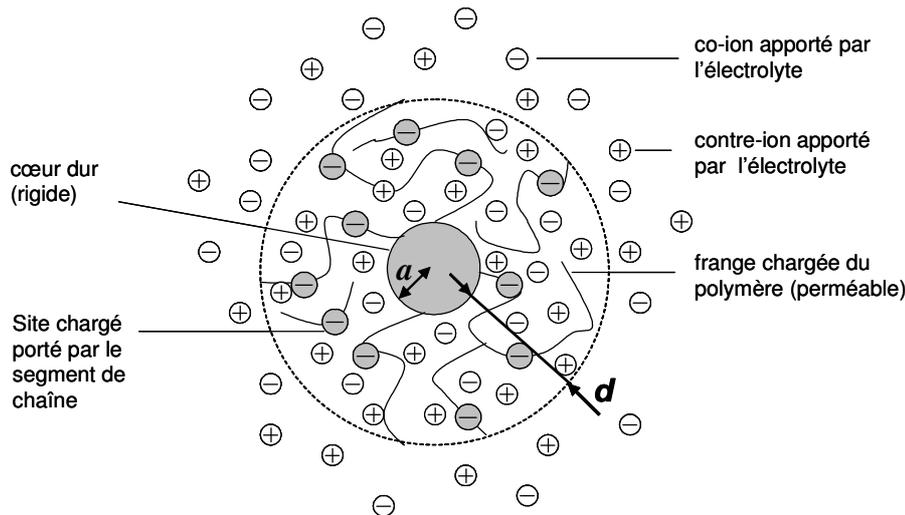


Figure I-3. Représentation schématique d'une particule perméable (d'après Duval et Ohshima, 2006).

Cette définition de la particule perméable présentant un cœur dur induit un certain nombre de comportements et de différences majeures à l'égard de ses propriétés électrocinétiques si comparées à celles de particules classiques dites dures (imperméables). En effet, il existe une certaine perméabilité hydrodynamique caractérisée en terme de  $1/\lambda$  où  $\lambda$  est le paramètre de mollesse hydrodynamique. Plus précisément,  $1/\lambda$  denote la distance caractéristique de pénétration de flux hydrodynamique dans la particule molle, perméable.

Deux cas limites à la configuration des particules perméables peuvent se présenter, comme le décrit plus en détail la figure I-4.

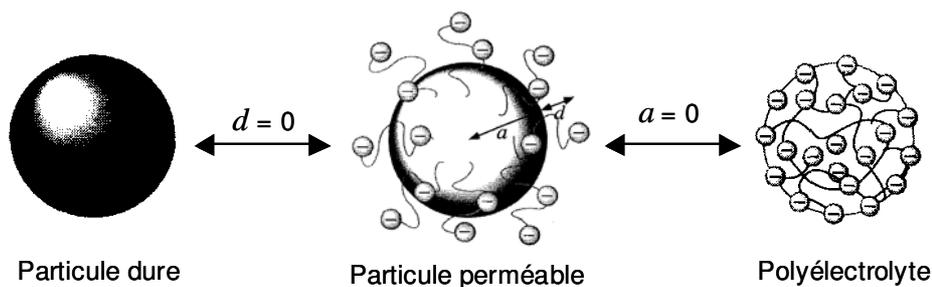


Figure I-4. Modèles de structure sphérique suivant la répartition des charges (d'après Ohshima, 1995b).

Quand la couche polyélectrolyte est absente ( $d = 0$ ), la particule se comporte comme une sphère dure dont les propriétés obéissent aux théories classiques des systèmes sphériques chargés non déformables. En revanche, en absence de noyau dur ( $a = 0$ ), le colloïde devient

un polyélectrolyte dont la structure est entièrement poreuse et hydrodynamiquement perméable.

Les propriétés physico-chimiques des particules chargées et molles diffèrent substantiellement de leurs homologues chargées et non déformables (Hermans, 1955) ; Hermans et Fujita, 1955). Les différences majeures entre ces deux types de système résident dans les variations de propriétés électrostatiques et hydrodynamiques (Duval, 2007). Chez les particules molles, la distribution des segments de chaînes chargées dans la couche perméable aux ions/solvant peut s'étendre sur des distances comparables, sinon plus importantes que la longueur de Debye. Ceci modifie considérablement les distributions de potentiel électrique comparées à celles obtenues avec des modèles de sphère non déformables. Ensuite le flux électro-osmotique ou la pénétration du flux hydrodynamique dans la couche perméable peut entraîner des écarts d'amplitude entre la réponse électrocinétique observée et celle attendue sur la base des approches classiques pour les sphères dures.

Les éléments nécessaires à la compréhension des systèmes colloïdaux (polymères non ioniques et ioniques) seront décrits selon l'approche suivante. Nous partirons de quelques généralités relatives aux théories qui régissent le comportement des polymères neutres avant d'aborder le cas spécifique des particules chargées et molles.

Dans les solutions polymériques, les macromolécules de polymère sont grandes vis à vis de celles des solvants. L'extrême dissymétrie entre ces deux entités cause des perturbations entropiques que la théorie de Flory-Huggins permet de décrire sur la base de la thermodynamique statistique. De plus, l'agitation thermique induit, dans la suspension, des fluctuations provenant des changements de forme des macromolécules. La diffusion de rayonnement constitue une méthode physico-chimique de choix pour étudier les effets de changements de conditions du milieu sur la conformation de macromolécules via la mesure de leur taille. La viscosimétrie interviendra, comme complément à cette technique, pour suivre les conséquences que ces effets de taille induisent sur la rhéologie de solution de macromolécules en écoulement dans des capillaires. La charge des macroions induit un champ électrique local qui attire les contre ions, faisant de l'interaction électrique entre le polyion (ou macromolécule) et les contre ions une source de propriétés caractéristiques des polymères ioniques. Par exemple en solution, les contre-ions qui compensent les charges des polyions forment avec ceux-ci la double couche électrique. Nous décrirons cette configuration pour les particules chargées dures et les particules chargées molles. Lorsqu'ils sont immergés dans un liquide, les polymères ioniques peuvent migrer sous l'influence d'un champ électrique. Cette migration constitue une propriété fondamentale caractéristique des

phénomènes électrocinétiques. Les théories relatives à l'électrophorèse seront mises à contribution pour analyser cette mobilité. Le polysaccharide utilisé obéit à la définition du colloïde dont au moins une des dimensions est inférieure au micron. La stabilité d'une solution est décrite par la théorie de base de DLVO qui exprime le bilan des forces au voisinage de l'interface particules/électrolyte dans la suspension. Enfin, les modèles cinétiques permettant de suivre l'agrégation des particules colloïdales seront évoqués.

### I.3.2. / Théorie générale de Flory-Huggins pour les polymères neutres

Flory et Huggins ont été les premiers au lendemain des années 1940 à élaborer la théorie servant encore aujourd'hui de modèle de base pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions de polymères non ioniques. Son principe repose sur les théories matricielles de réseau (Icoz et Kokini, 2007). La solution de polymère est représentée comme un réseau tridimensionnel indéformable (sans variation de volume), composé de  $N_s + pM$  cellules identiques, avec  $N_s$  le nombre de molécules de solvant. Le polymère est identifié à une chaîne flexible de degré de polymérisation  $p$  dont les monomères sont mobiles et occupent des cellules adjacentes, avec des tailles équivalentes à celles des molécules de solvant supposées sphériques. La chaîne est découpée en segments suivant le rapport des volumes molaires du polymère et du solvant. Il est fait l'hypothèse de champ moyen (Zirkel *et al.*, 2002) qui consiste à supposer que les solutions sont suffisamment concentrées pour que la probabilité d'occupation d'un site par un segment de chaîne soit la même pour tous les sites du réseau.

Le mélange constitué par les molécules de solvant et les segments de chaîne du polymère est décrit par l'énergie libre de mélange de Gibbs  $\Delta G_{\text{mél}}$  qui caractérise la miscibilité de la solution. Une valeur négative traduit la spontanéité du mélange. L'énergie libre des mélanges réels résulte des contributions de l'entropie de mélange  $\Delta S_{\text{mél}}$  et de l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{\text{mél}}$  (Janssen *et al.*, 1993 ; Icoz et Kokini, 2007).

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T\Delta S_{\text{mél}} \quad (\text{I-1})$$

L'entropie de mélange encore appelée entropie combinatoire mesure le degré de désordre du système au niveau microscopique. Elle dépend du nombre de configurations adoptées par le polymère dans le mélange. La quantité de segments de chaîne d'un même polymère détermine le nombre de configurations possibles. Un polymère constitué de longues chaînes a un choix de plus en plus restreint de cellules non occupées dans le réseau. Le nombre de configurations est alors limité et la valeur de l'entropie du système diminue.

Aux faibles concentrations en polymère, l'entropie de configuration des chaînes augmente. Le terme  $T\Delta S_{\text{mél}}$  est plus élevé que l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{\text{mél}}$ . L'énergie libre de mélange devient alors négative, et le mélange est miscible. Mais l'ajout de polymère contribue à faire décroître l'énergie libre du système jusqu'à un seuil à partir duquel tout apport supplémentaire de polymère provoque une augmentation de l'énergie de Gibbs. Pour un mélange binaire solvant - polymère avec pour fractions volumiques respectives  $\phi_s$  et  $\phi$ , l'entropie est définie selon (Icoz et Kokini, 2007) :

$$\Delta S_m = -k_B (N_s \ln \phi_s + M \ln \phi) \quad (\text{I-2})$$

L'enthalpie de mélange est la résultante de toutes les interactions entre les molécules de solvant et les segments de chaîne du polymère. Elle est proportionnelle au volume de la solution, et au produit des fractions volumiques :

$$\Delta H_{\text{mél}} = RT \chi_{12} \phi_s \phi \quad (\text{I-3})$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits.  $\Delta H_{\text{mél}}$  dépend de la quantité  $\chi_{12}$ , le paramètre d'interaction de Flory-Huggins dont les valeurs sont comprises entre 0 et 1. Ce terme traduit le bilan énergétique en rapport avec la différence des forces intermoléculaires entre les constituants à l'état pur et leur mélange (Flory *et al.*, 1968 ; Ovejero *et al.*, 2007 ; Safronov et Zubarev, 2002 ; Hsu et Lin, 2003 ; Elbs et Krausch, 2004 ; Tambasco *et al.*, 2006). Il est défini selon (Hsu et Lin, 2003 ; Tambasco *et al.*, 2006) :

$$\chi_{12} = \frac{[(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22})/2 - \varepsilon_{12}]}{k_B T} \quad (\text{I-4})$$

avec  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  et  $\varepsilon_{12}$  les énergies potentielles intermoléculaires respectives solvant-solvant, monomère-monomère et monomère-solvant.

Pour de faibles valeurs du paramètre de Flory-Huggins, l'interaction  $\varepsilon_{12}$  entre les segments de chaîne du polymère et les molécules de solvant est prépondérante. Il s'établit une répulsion entre les segments de chaîne qui peut être due à une répulsion stérique empêchant les chaînes du polymère d'être trop proches les uns des autres, ou à un effet de volume exclu empêchant la chaîne de se recouper. La solvation du polymère est importante, et la chaîne aura tendance à gonfler. Une faible concentration en polymère est favorable à cette interaction attractive entre les segments de chaîne et le solvant. Du fait de cette préférence du solvant par les segments de chaînes, on dit qu'on est dans des conditions de " bon solvant " pour le polymère.

En revanche, une augmentation de  $\chi_{12}$  traduit de faibles interactions polymère-solvant accentuées par une concentration en polymère plus importante. Les molécules de même nature sont attirées entre elles. Le système est plus ordonné, la solvation est réduite, et l'entropie de configuration des chaînes diminue. Les chaînes sont plus assemblées, et se contractent. On parle alors de "mauvais solvant".

Lorsqu'on assiste à une compensation exacte entre les effets de solvation et l'entropie de configuration des chaînes, on atteint la concentration critique en polymère pour laquelle on a un comportement de chaîne idéale.

Bien que la théorie de Flory-Huggins soit reconnue comme la théorie classique de la thermodynamique des solutions polymères, elle présente quelques limites. Elle utilise une densité moyenne de segments de chaînes de polymère, et ne tient pas compte des géométries individuelles de chacune des espèces en appliquant un même nombre de coordination.

### **I.3.3. / Diffusion de rayonnement : Application de la relation de Stokes-Einstein**

#### **I.3.3.a. / La relation de Stokes-Einstein**

En solution, les molécules de solvant se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique. Lorsque les particules colloïdales sont dispersées dans le milieu, elles sont soumises en permanence aux collisions avec ces molécules. C'est le mouvement brownien (Einstein, 1956; Wassenuis *et al.*, 2003).

Du fait de la taille et de la masse des molécules de solvant qui sont relativement faibles par rapport à celles des particules colloïdales, le solvant a une dynamique plus rapide. On l'assimile alors à un milieu homogène et continu caractérisé par sa viscosité  $\eta$  (Koenderink *et al.*, 2000 ; Won *et al.*, 1994). Le mouvement des particules colloïdales est défini, dans ces conditions, en termes de diffusion (Won *et al.*, 1994). Le coefficient de diffusion translationnelle  $D$  relie la mobilité de la matière à l'agitation thermique  $k_B T$ , selon la relation de Stokes Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (\text{I-5})$$

où  $R_H$  est le rayon hydrodynamique de la particule.

#### **I.3.3.b. / Utilisation de la diffusion de rayonnement pour la détermination de la taille des colloïdes**

La mesure du coefficient de diffusion des colloïdes sous l'effet du mouvement brownien peut être effectuée en tirant parti des interactions rayonnement-matière. Lorsqu'un rayonnement électromagnétique frappe une suspension colloïdale, il est diffusé par les particules. Il se produit un déplacement en fréquence  $\Delta\omega$  par rapport à la pulsation  $\omega_i$  de la lumière incidente. Lorsque le rapport entre les fréquences  $\Delta\omega / \omega_i$  est très faible, de l'ordre de  $10^{-12}$ , la diffusion est dite quasi-élastique ou dynamique. Les méthodologies correspondantes sont généralement appelées DLS (Dynamic Light Scattering).

Macroscopiquement, la diffusion des particules colloïdales est un phénomène aléatoire caractérisé par une intensité fluctuante de la lumière diffusée. La méthode la plus classique pour analyser cette dernière consiste à calculer la fonction d'autocorrélation temporelle,  $g^{(2)}(t)$ , qui mesure le degré de similarité entre deux signaux sur une période de temps courte (Figure I.4). Elle est définie comme le produit de l'intensité diffusée (évaluée en nombre de photons) aux instants  $t=0$  et  $t$  par (Martinez-Pedrero *et al.*, 2005 ; Holoubek, 2007) :

$$g^{(2)}(t) = I(0)I(t) \quad (I-6)$$

où  $I$  représente l'intensité diffusée,  $t=0$  l'instant initial.  $g^{(2)}(t)$  est en général une fonction qui décroît avec le temps. Aux temps longs il n'y a plus de corrélation avec l'instant zéro du fait du mouvement brownien, et  $g^{(2)}(t)$  est caractérisé par le carré de sa moyenne temporelle selon  $g^{(2)}(\infty) = \langle I \rangle^2$ . A un temps plus court,  $g^{(2)}(t)$  est plus proche de l'instant initial  $g^{(2)}(0) = \langle I^2 \rangle$ .

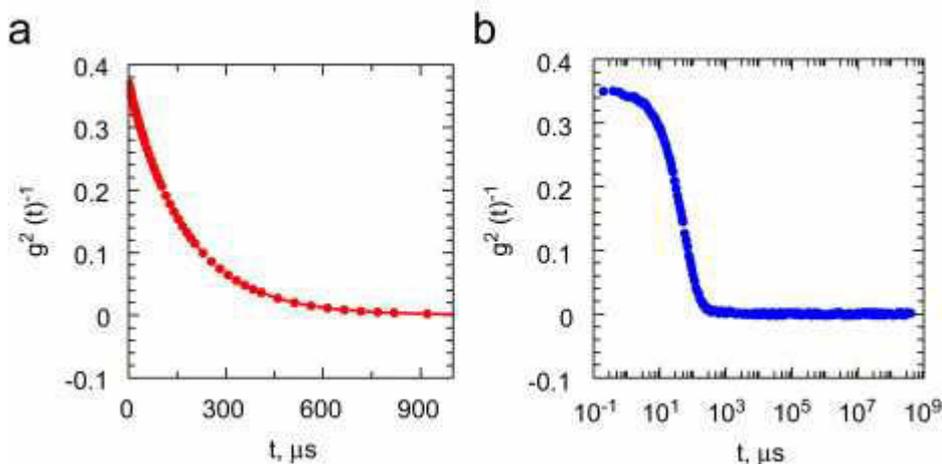


Figure I-4. Fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée  $g^{(2)}(t)$  en échelle linéaire (a) et échelle logarithmique (b).

En pratique on mesure l'intensité de la lumière diffusée par la suspension, et on définit la fonction d'autocorrélation temporelle normée  $g^{(1)}(t)$ .

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle I(0) I(t) \rangle}{\langle I(0) \rangle^2} \quad (\text{I-7})$$

Si le champ électrique diffusé obéit à une gaussienne, on définit une fonction d'autocorrelation temporelle normée du champ électrique diffusé  $g^{(1)}(t)$  par la relation de Siegert (Martinez-Pedrero *et al.*, 2005 ; Holoubek, 2007 ; Chitanu *et al.*, 2000 ; Bryant et Thomas, 1995) :

$$g^{(2)}(t) = 1 + B \left| g^{(1)}(t) \right|^2 \quad (\text{I-8})$$

où  $B$  est une constante expérimentale dépendant du système optique de l'appareil de mesure.

Dans le cas où la suspension est suffisamment diluée et constituée de sphères monodisperses dans laquelle les interactions interparticulaires peuvent être négligées,  $g^{(1)}(t)$  est une fonction décroissante de type monoexponentielle (Tsuneo et Kohei, 1997) selon :

$$g^{(1)}(t) = \exp(-tDq^2) \quad (\text{I-9})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion translationnelle des particules,  $q$  l'amplitude du vecteur d'onde définie par :

$$q = \frac{4\pi n \sin(\theta_d/2)}{\lambda_0} \quad (\text{I-10})$$

avec  $n$  l'indice de réfraction de la suspension,  $\theta_d$  l'angle de diffusion, et  $\lambda_0$  la longueur d'onde du laser dans le vide.

Le coefficient de diffusion des particules  $D$  est déterminé à partir de l'équation (I-9). Il est relié au rayon hydrodynamique  $R_H$  de la macromolécule par la relation de Stokes Einstein (I-5). Ainsi  $R_H$  est défini comme le rayon d'une sphère dure hypothétique qui diffuse avec la même vitesse que celle de la particule étudiée.

#### **I.3.4. / Viscosimétrie : Rappel théorique**

Il est bien connu que lorsque l'on communique un mouvement à une partie d'un liquide, il se transmet graduellement au reste du liquide. La résistance du liquide à l'écoulement uniforme et sans turbulence est définie comme sa viscosité. D'une manière générale, on peut dire que la viscosité est due aux forces attractives qui s'exercent entre des éléments voisins, et s'opposent aux mouvements relatifs des uns par rapport aux autres (Champetier et Monnerie, 1969). La viscosimétrie tient une place importante dans l'étude hydrodynamique des solutions macromoléculaires. Elle est reconnue comme l'une des propriétés différenciant les composés macromoléculaires des autres molécules organiques. En effet, dans une solution où les particules sont grandes par rapport aux molécules de solvant,

l'écoulement de la suspension est perturbé. La présence de ces particules de grandes tailles, même à de très faibles concentrations, provoque un accroissement de la viscosité par rapport au solvant pur ( $\eta - \eta_0$ ), et donc du temps d'écoulement de la solution dans un tube capillaire par exemple ( $t - t_0$ ). Afin d'évaluer la perturbation liée aux particules, indépendamment du milieu dispersant, on définit habituellement (Rotureau, 2005) :

$$\text{la viscosité relative } \eta_R = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{I-11})$$

$$\text{la viscosité spécifique } \eta_{SP} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cong \frac{t - t_0}{t_0} \quad (\text{I-12})$$

$$\text{la viscosité spécifique réduite (ou viscosité réduite) } \eta_{red} = \frac{\eta_{SP}}{C} \quad (\text{I-13})$$

$$\text{la viscosité intrinsèque } [\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{SP}}{C} \right) \quad (\text{I-14})$$

$C$  étant la concentration du polymère en  $\text{g.L}^{-1}$ .

Des modèles simplifiés de la molécule permettent de traduire les effets spécifiques dus aux grandes dimensions des polymères.

#### **I.3.4.a. / Effet polyélectrolyte**

La viscosité réduite des solutions de polymères neutres est proportionnelle à leur concentration en régime dilué. Cette relation permet de déterminer la viscosité intrinsèque de ce type de polymères simplement en extrapolant la viscosité réduite à concentration nulle en polymère. Cela n'est pas le cas pour les polyélectrolytes dont le comportement hydrodynamique diffère de celui des polymères non-ionisables. En effet, la viscosité spécifique réduite des polyélectrolytes augmente rapidement avec la dilution (Lin *et al.*, 2000 ; Antonietti *et al.*, 1995, 1997), d'où la notion d'effet polyélectrolyte. Cet effet polyélectrolyte a été mis en évidence dans le cas de régimes extrêmement dilués en polyion en milieu aqueux sans sel, ou en solution très faiblement saline (moins de 50 mM) (Turner *et al.*, 1994). L'origine de l'effet polyélectrolyte est attribuée à une transition conformationnelle du polyion liée à l'expansion des segments de chaîne en raison des forces électrostatiques intramoléculaires répulsives (Nishida *et al.*, 2001 ; Antonietti *et al.*, 1996 ; Carvalho *et al.*, 2003 ; Mylonas *et al.*, 1999 ; Turner *et al.*, 1994). En effet, aux faibles concentrations en polyélectrolyte, les contre-ions forment un nuage très diffus autour de la macromolécule. Les

forces coulombiennes entre les charges portées par la chaîne étant très fortes, il s'ensuit une dilatation de la chaîne. Et c'est cette augmentation de taille qui se traduit qualitativement par une croissance de la viscosité. Il y a toutefois une controverse au sujet du sens physique de l'effet polyélectrolyte. Son origine est aussi attribuée aux interactions électrostatiques intermoléculaires (Mylonas et Ullner, 1999). La contribution majeure à l'effet polyélectrolyte proviendrait selon Antonietti *et al.*, (1996) d'une augmentation de la longueur d'écrantage électrostatique et, d'un couplage interparticulaire avec la diminution de la concentration en polyélectrolyte. Quant à Reed (1994), il évoque pour les cas limites de polyélectrolytes longs et linéaires l'augmentation des interactions stériques lorsque les dimensions des polyélectrolytes sont plus grandes que la longueur d'écrantage électrostatique.

#### **I.3.4.b. / Effets électrovisqueux**

Les systèmes colloïdaux chargés ont une viscosité plus grande que celle des particules neutres. En effet, leur comportement hydrodynamique est modifié en milieu salin par la présence de la double couche électrique. Les phénomènes liés aux effets de charge du colloïde peuvent être interprétés en terme d'effets électrovisqueux (Garcia-Salinas *et al.*, 2000). Ceux-ci sont de trois ordres : les effets électrovisqueux primaires, secondaires et tertiaires. Les plus familiers sont probablement les effets électrovisqueux primaires et secondaires qui traitent de l'influence que le transport tangentiel de charge le long d'une surface a sur la viscosité apparente (Lyklema, 1995). L'effet électrovisqueux primaire est caractérisé par l'augmentation de la viscosité intrinsèque de la suspension colloïdale quand la force ionique du milieu baisse. A ce niveau, les particules sont considérées isolées les unes des autres, et voient leur nuage déformé par le flux de solvant (Chen, 1999 ; Chen et Allison, 2001 ; Garcias-Salinas et De Las Nieves, 2003 ; Rubio-Hernandez *et al.*, 1998, 2004 ; Ruiz-Reina *et al.*, 2003 ; Sherwood, 2007). C'est un cas assez récurrent chez les objets sphériques chargés non déformables, c'est à dire les particules ayant un rayon hydrodynamique indépendant des conditions physico-chimiques du milieu. Quand la suspension est plus concentrée, les interactions interparticulaires deviennent importantes. Les particules se rapprochent les unes des autres, donnant lieu au recouvrement de leurs doubles couches électriques. On parle alors d'effet électrovisqueux secondaire (Allison, 1998). Ici, c'est la viscosité réduite de la suspension de polyélectrolytes qui augmente quand la salinité diminue (Blachford *et al.*, 1969). L'effet électrovisqueux tertiaire a la particularité d'être une propriété exclusive des polymères flexibles. Il est dû à la variation de la conformation du polyélectrolyte avec la force ionique (Chen et Allison, 2001 ; Natraj et Chen, 2002), en raison notamment des interactions

intramoléculaires répulsives (Pu *et al.*, 2004). Ces trois effets électrovisqueux sont généralement coexistants chez les polyélectrolytes flexibles puisque la déformation du nuage ionique peut modifier les interactions électrostatiques intra et interchaînes (Pu *et al.*, 2004).

### I.3.4.c. / Approche de Antonietti

La viscosité spécifique des suspensions diluées de sphères neutres est décrite par Einstein selon :

$$\eta_{SP} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5 \phi \quad (\text{I-15})$$

La présence de charges sur ces sphères est interprétée par Antonietti *et al.* (1996) en termes de perturbation, qu'ils corrigent en introduisant la notion de rayon effectif de la particule tenant compte de la présence de la double couche électrique. Ils donnent une autre vision de la couche de Debye en l'assimilant au "modèle sphérique de Bjerrum".

Dans ce modèle, chaque particule colloïdale de rayon  $R_H$  est entourée d'une couche sphérique de rayon  $R_B$ , appelée couche de Bjerrum, qui dépend du nombre de charges effectives de la macromolécule. Ces charges effectives sont constituées de l'ensemble des charges intrinsèques de la macromolécule et des ions participant à la couche de Debye. La particule a un rayon total qui varie avec la salinité en égalant  $R_H + R_B$  dans la limite de basse force ionique, et  $R_H$  à haute salinité. La couche de Bjerrum (Figure I-5) est propre à chaque particule et présente certaines spécificités. A l'intérieur de celle-ci, l'énergie d'interaction électrostatique domine l'énergie d'agitation thermique. De ce fait, les ions qui y sont présents sont fortement corrélés à la charge portée par la particule (effet de condensation ionique). Ils font augmenter la viscosité intrinsèque en agissant de façon coopérative.

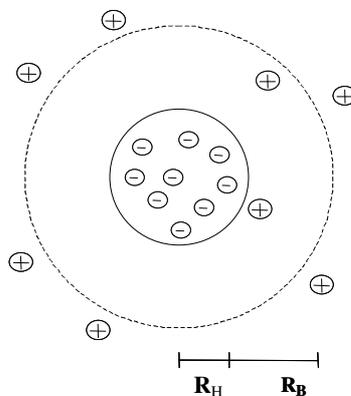


Figure I-5. Modèle de « couche sphère de Bjerrum » (Antonietti *et al.*, 1996)

### I.3.4.d. / Approche de Nishida et al.

Nishida *et al.* (2001, 2002) ont décrit la viscosité intrinsèque comme la résultante de deux contributions. L'une due aux interactions électrostatiques intermoléculaires  $\eta_{inter}/C_p$  et l'autre due aux interactions électrostatiques intramoléculaires  $\eta_{intra}/C_p$  suivant la relation :

$$\eta/C_p = \eta_{intra}/C_p + \eta_{inter}/C_p \quad (I-16)$$

où  $C_p$  est la concentration en polyion.

Du point de vue physique, la composante intramoléculaire est vue comme la contribution hydrodynamique d'une chaîne isolée. Cette contribution diminue avec la force ionique, puis reste constante à haute salinité quelle que soit la fraction volumique du polyélectrolyte. La contribution intermoléculaire augmente elle aussi à faible salinité quand la concentration en polymère diminue. Elle croît qualitativement selon Nishida *et al.* (2001) en raison de l'augmentation du volume d'interaction électrostatique entre polyions, avant de baisser quand l'effet électrostatique se stabilise.

### I.3.5. / La double couche électrique

#### *Modèles d'interfaces dures ou perméables*

Lorsqu'une solution ionique est en contact avec un solide conducteur polarisé ou un solide chargé non conducteur, des effets électrostatiques apparaissent aux interfaces. La théorie de la double couche repose sur l'observation qu'à l'interface entre une solution ionique diluée et un solide chargé non conducteur, un potentiel électrique apparaît relativement au liquide loin de l'interface où l'électroneutralité est vérifiée (Parsons, 1990; Baviere, 2005). La première description physique de l'interface solide chargé – solution d'électrolyte est donnée par Helmholtz (1879) à partir d'un modèle de condensateur, une interface ayant des propriétés capacitives, localisées entre une surface chargée solide et une solution ionique.

Gouy (1917) et Chapman (1913) proposent une décroissance exponentielle du potentiel dans la solution d'électrolyte, au sein d'une couche diffuse de contre-ions, d'après l'équation de Poisson-Boltzmann. Ce modèle permet de rendre compte de l'agitation thermique des ions en solution.

Stern (1924) montre les limites des deux modèles ci-dessus. D'une part, dans le modèle capacitif, l'accumulation des charges ioniques en couche rigide est irréaliste à cause de l'agitation thermique. D'autre part dans le modèle de couche diffuse, l'augmentation exponentielle de la concentration des contre-ions à l'approche de la surface est nécessairement limitée par les dimensions et les distances d'approche des ions. Stern propose une combinaison de ces deux modèles, dit modèle de double-couche (Figure I-7). Dans une première couche compacte, appelée couche de Stern, les contre-ions sont spécifiquement adsorbés par complexation et localisés sur les (ou certains) sites chargés de surface. Les répulsions électrostatiques entre les contre-ions ont pour conséquence un écrantage partiel des charges de surface. La charge résiduelle est écrantée par la couche diffuse, un nuage d'ions délocalisés, soumis à des interactions électrostatiques attractives avec la surface et, répulsives entre eux. Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules avec des charges surfaciques localisées à  $x = 0$ , avec  $x$  la dimension perpendiculaire à la surface chargée, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux compartiments d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de coupure hydrodynamique, est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz de potentiel  $\psi_d$ .

Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zéta ( $\zeta$ ). Il dépend du potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être de signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et de la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le plan de coupure hydrodynamique étant classiquement localisé à la surface des particules rigides, le potentiel électrostatique  $\psi_d$  est couramment assimilé au potentiel  $\zeta$ . Le potentiel zéta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.

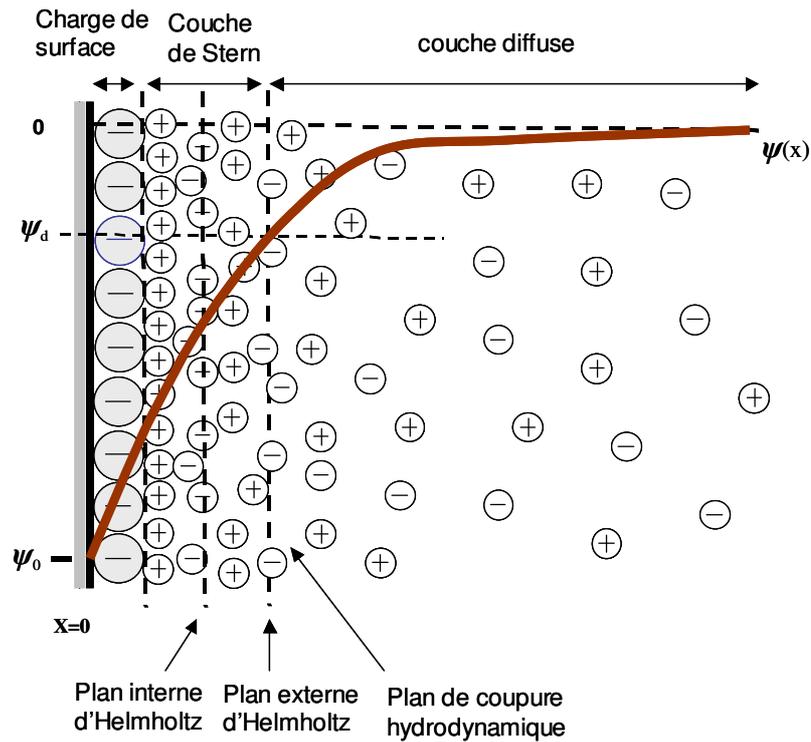


Figure I-7. Vue schématique de la double couche électrique. (Adamson, 1990)

Alors que l'interface surface chargée plane-électrolyte est décrite selon une dimension perpendiculaire, la description d'une interface chargée perméable (typiquement une couche de polyélectrolytes adsorbée sur un solide) s'inscrit dans un espace tridimensionnel (Figure I-8). Du fait de la perméabilité de l'interface, les co-ions et les contre ions se répartissent dans tout le volume accessible, ce qui rend caduc la notion de charge de surface pour ce type d'interface (Skvarla, 2007). Si dans la couche compacte, le potentiel électrique varie linéairement avec la charge, ce n'est pas le cas pour la couche diffuse dont la distribution spatiale de potentiel électrique est décrite sur la base de l'équation de Poisson- Boltzmann.

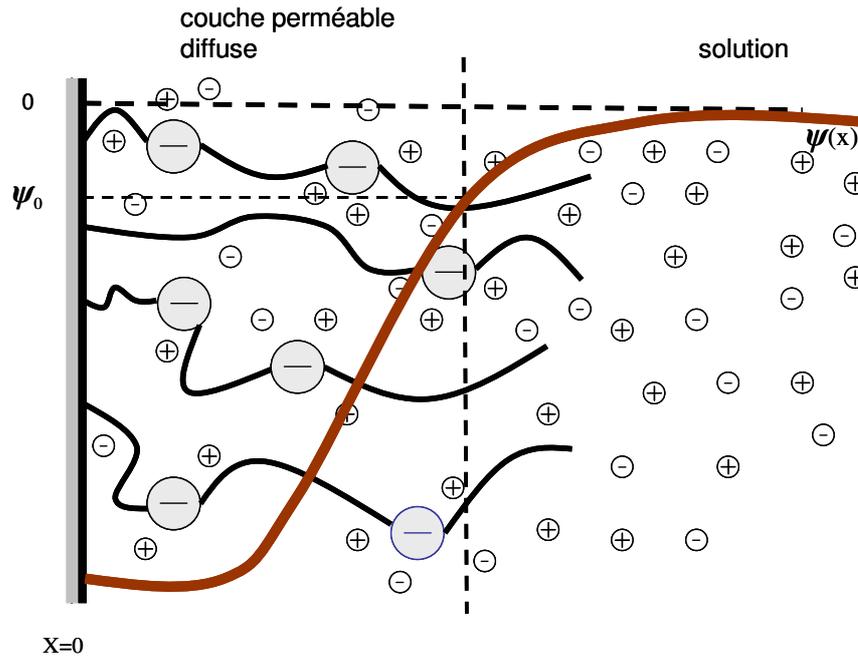


Figure I-8. Vue schématique du modèle d'interface chargée perméable (Ohshima 1995a, 2007).

### I.3.6. / Equation de Poisson- Boltzmann

L'équation de Poisson est une relation fondamentale de l'électrostatique classique. Elle permet de relier la densité de charge et le potentiel électrique. En appliquant la loi de distribution exponentielle de Boltzmann à la concentration des co-ions et contre ions présents dans la couche diffuse, on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann dont la résolution peut donner le potentiel électrique à l'intérieur de la couche diffuse pour le modèle de surface chargée (figure I-7) ou à l'intérieur et à l'extérieur de la couche diffuse perméable pour le modèle d'interface chargée perméable (figure I-8).

Pour les particules non déformables chargées en surface, la forme de l'équation de Poisson-Boltzmann suivant une dimension ( $x$ ) prend seulement en compte la densité de charges due aux ions mobiles de l'électrolyte dans la couche diffuse.

Avec les systèmes aux interfaces perméables, en plus de la densité de charges  $\rho_{el}(x)$  due aux ions mobiles de l'électrolyte présents dans et autour de la couche perméable, la densité spatiale de charges fixes  $\rho_{fix}(x)$  portés par les segments de chaîne dans la couche perméable doit être prise en compte. Ainsi, en supposant que la constante diélectrique dans la couche

perméable est égale à celle de l'eau, le potentiel  $\psi(x)$  à travers l'interface perméable, dans le cas d'une géométrie plane, satisfait, à l'équilibre, l'équation de Poisson suivante :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = - \frac{\rho_{fix}(x) + \rho_{el}(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (I-17)$$

où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont respectivement la permittivité du vide et la constante diélectrique relative de l'eau .

Suivant la distribution statistique de Boltzmann,  $\rho_{el}(x)$  est donné, à l'équilibre, pour un électrolyte symétrique z :z par :

$$\rho_{el}(x) = -2ze_l n_0 \sinh\left(\frac{ze_l \psi(x)}{k_B T}\right) \quad (I-18)$$

où  $e_l$  est la charge élémentaire et  $n_0$ , la concentration volumique des ions dans la solution.

Deux conditions limites sont associées aux équations (I-17) et (I-18). Pour un système constitué d'un noyau dur de densité de charge de surface  $\sigma_0$ , le potentiel électrostatique doit satisfaire d'une part, à  $x = 0$ , l'équation :

$$\left. \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = - \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (I-19)$$

Et d'autre part pour  $x \rightarrow \infty$  caractérisant la condition d'électroneutralité dans la solution polyélectrolyte :

$$\psi(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (I-20)$$

### I.3.7. / Description du comportement électrophorétique des colloïdes chargés

Les propriétés électrocinétiques d'une particule renvoient aux effets combinés du mouvement et du phénomène de charge de la particule sur son comportement migratoire. Spécifiquement, l'électrophorèse fait référence au mouvement d'une particule par rapport à un liquide stationnaire sous l'influence d'un champ électrique appliqué.

Un effort considérable a été déployé dans le développement de modèles électrocinétiques théoriques pour des phénomènes comme l'électrophorèse. Cet engouement fait suite à la contribution de plusieurs facteurs qu'il est possible de suivre simultanément dans cette méthode d'analyse. Les effets conjugués de la charge, de la force ionique, des interactions hydrodynamiques et électrostatiques entre particules en sont les exemples majeurs. L'intérêt de l'électrophorèse dans notre étude consistera à collecter des données

expérimentales concrètes qui permettront de corrélérer rigoureusement la mobilité électrophorétique des particules molles avec les conditions physico-chimiques d'étude.

Quand une particule colloïdale chargée est suspendue dans une solution électrolyte, elle est entourée d'un nuage d'ions diffus de charge totale équivalente mais de signe opposé compensant sa charge. Sous l'effet d'un champ électrique macroscopique externe, cette particule est attirée vers l'électrode de signe opposé et les contre-ions migrent vers l'autre direction. C'est le phénomène de l'électrophorèse (Lyklema, 1995 ; Ding et Keh, 2001 ; Thomas *et al.*, 2006).

La vitesse de migration de la particule colloïdale est fortement influencée par la nature dure ou perméable de l'interface. Aux différences de distribution spatiale de la charge et des interactions électrostatiques entre la charge et les ions en solution s'ajoutent les effets hydrodynamiques. Les descriptions de l'électrophorèse dans les deux cas de figure, à savoir les particules aux interfaces non perméables (particules sphériques dures) et celles aux interfaces perméables (particules sphériques molles) sont résumées ci-dessous.

Pour une description plus détaillée de la théorie de l'électrophorèse des systèmes perméables, le lecteur peut se référer aux références de Duval et Ohshima (2006) et Duval (2007).

### **I.3.7.a. / Electrophorèse des sphères dures**

L'électrophorèse des sphères dures ou non déformables a été originellement décrite par Von Smoluchowski (1917) avant d'être complétée plus tard par les travaux d'autres auteurs comme Hückel (1924), Henry (1931), Dukhin (1993), Dukhin *et al.*, (1970, 2007), O'Brien (1978, 1981).

La particularité de la théorie de l'électrophorèse des sphères non déformables est la relation qu'elle permet d'établir entre la mobilité électrophorétique de la particule (vitesse par unité de champ électrique appliqué) et son potentiel électrocinétique (potentiel  $\zeta$ ). Suivant la dimension de la particule et la force ionique du milieu, différentes expressions de la mobilité électrophorétique ont été établies.

Lorsque la particule est dans les conditions de force ionique relativement élevée, son rayon est grand devant l'épaisseur caractéristique de sa double couche. La mobilité électrophorétique  $\mu$  est donnée par la relation de Helmholtz -Smoluchowski selon:

$$\mu = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\eta_0} \zeta \quad (\text{I-21})$$

En revanche, à basses forces ioniques, la particule présente une taille bien plus faible par rapport à l'épaisseur caractéristique de sa double couche électrique. Elle peut ainsi être

approximée à une charge ponctuelle. Sa mobilité électrophorétique est alors décrite par l'expression de Hückel suivant :

$$\mu = \frac{2}{3} \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta_0} \zeta \quad (\text{I-22})$$

Pour les particules présentant de faibles valeurs de potentiel  $\zeta$ , on utilise l'équation générale de Henry. Celle-ci comporte un paramètre  $f(\kappa a)$  permettant de prendre en compte l'effet de retardation dû au mouvement du nuage ionique et du fluide associé, qui s'oppose au déplacement de la particule.

$$\mu = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta_0} f(\kappa a) \quad (\text{I-23})$$

$\kappa$ , le paramètre de Debye-Hückel, est une notion fondamentale. Il représente l'inverse de la distance caractérisant l'extension de la double couche électrique répartie autour de la particule.

Le potentiel  $\zeta$  joue un rôle déterminant dans la théorie de l'électrophorèse des sphères dures. Mais il est inapproprié aux systèmes mous dont la pénétration graduelle du flux dans la couche perméable rend impossible et physiquement irréaliste la localisation d'un plan de coupure hydrodynamique (Duval et Van Leuween, 2004 ; Duval, 2005, 2007).

### **I.3.7.b. / *Electrophorèse des sphères molles perméables***

La théorie de l'électrophorèse des particules perméables a été décrite suivant une variété de modèles (Ohshima, 1994, 1995b ; Saville, 2000 ; Hill et Saville, 2003a, 2003b ; Lopez-Gracia *et al.*, 2003a, 2003b ; Hill, 2004). Dans la plupart de ces modèles, la couche perméable est perçue comme une phase continue, avec une perméabilité hydrodynamique et une charge électrique, qui reflète la densité et les propriétés physico-chimiques des matériaux perméables (Duval, 2007). Par exemple, Hermans et Fujita (1955) ont développé l'électrophorèse des polyélectrolytes sphériques dans le contexte de l'approximation de Debye-Hückel. Ils montrent que la mobilité électrophorétique  $\mu$  d'un polyélectrolyte sphérique (particule entièrement poreuse) dans lequel les charges fixes sont uniformément distribuées est définie par :

$$\mu = \frac{\rho_{fix}}{\eta_0 \lambda^2} \left[ 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{\lambda}{\kappa} \right)^2 \frac{1 + \lambda/2\kappa}{1 + \lambda/\kappa} \right] \quad (\text{I-24})$$

où,  $\lambda$  le paramètre de mollesse hydrodynamique, caractérisant les interactions hydrodynamiques entre le polyélectrolyte et le solvant, est défini par

$$\lambda = (\gamma/\eta_0)^{1/2} \quad (\text{I-25})$$

avec  $\gamma$  le coefficient de friction du polyélectrolyte.

Plus récemment Ohshima (1995a, 1995b) a proposé un modèle qui permet de généraliser les principaux développements théoriques proposés jusque là sur la base de la particule perméable. L'un des intérêts de son modèle est le nombre limité de paramètres inconnus intégrés dans les solutions analytiques proposées pour la mobilité électrophorétique. L'approche d'Ohshima consiste à considérer une particule constituée d'un noyau dur de rayon  $a$  recouvert d'une couche polyélectrolyte d'épaisseur  $d$ , qui migre avec une vitesse  $U$  dans un liquide contenant un électrolyte auquel est appliqué un champ électrique  $E$ . Les segments de chaîne de la particule sphérique perméable et chargée sont pris comme des centres de résistance repartis uniformément dans le polyélectrolyte, et exerçant des forces de friction sur le liquide. La distribution des charges fixes dans la couche perméable des particules molles pouvant être du même ordre de grandeur que la longueur de Debye, cet effet modifie considérablement les distributions de potentiel électrique des systèmes mous et perméables par rapport à celles issues des modèles de sphères dures.

Pour un électrolyte symétrique de valence  $z:z$  l'expression générale de la mobilité électrophorétique selon Ohshima (1995b) est définie par :

$$\mu = \frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{3 \eta_0} \frac{\psi_0 / \kappa_m + \psi_{DON} / \lambda}{1 / \kappa_m + 1 / \lambda} \left[ 1 + \frac{1}{2 (1+d/a)^3} \right] + \frac{\rho_{fix}}{\eta \lambda^2} \quad (\text{I-26})$$

où,  $1/\lambda$  représente la longueur caractéristique de pénétration du flux hydrodynamique dans la couche perméable de la particule ;  $\kappa_m$  est le paramètre de Debye-Hückel de la couche perméable due à la contribution du paramètre de Debye-Hückel de l'électrolyte ( $\kappa$ ) et de la densité volumique des charges fixes  $\rho_{fix}$  selon :

$$\kappa_m = \kappa \left[ 1 + \left( \frac{\rho_{fix}}{2zeIn_i^\infty} \right)^2 \right]^{1/4} \quad (\text{I-27})$$

avec  $e$  la charge élémentaire ;  $n_i^\infty$  le nombre d'ions par unité de volume ;  $\psi_{DON}$  est le potentiel de Donnan dans la couche polyélectrolyte (figure I-9) donné par :

$$\psi_{DON} = \frac{k_B T}{zeI} \ln \left\{ \frac{\rho_{fix}}{2zeIn_i^\infty} + \left[ \left( \frac{\rho_{fix}}{2zeIn_i^\infty} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{I-28})$$

$\psi_0$  est le potentiel de surface, correspondant à l'interface entre la couche polyélectrolyte et l'électrolyte (figure I-9) définit suivant :

$$\psi_0 = \psi_{DON} + \frac{2n_i^\infty k_B T}{\rho_{fix}} \left\{ 1 - \left[ \left( \frac{\rho_{fix}}{2zeIn_1^\infty} \right)^2 + 1 \right]^{1/2} \right\} \quad (I-29)$$

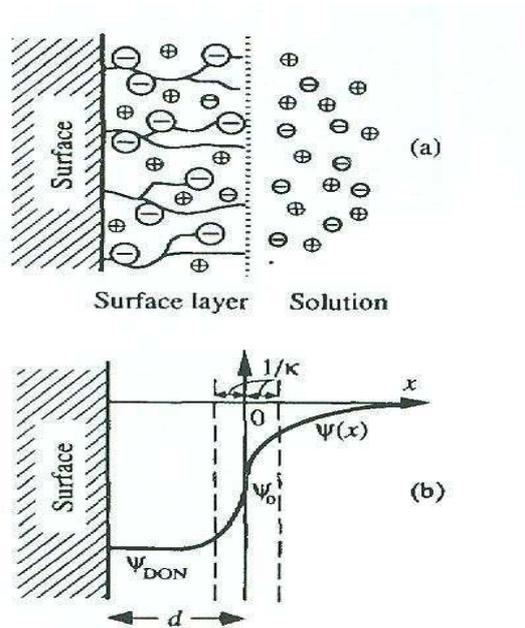


Figure I-9. Modèle de distribution des ions (a) et distribution du potentiel (b) à proximité de la surface perméable d'une particule perméable chargée (d'après Ohshima, 1995a).

Un modèle numérique rigoureux basé sur les équations fondamentales de transport et de l'électrostatique des particules perméables diffusées de taille, charge et épaisseur de double couche variables a été développé par Duval *et al.* (2004, 2005, 2005b, 2007).

En lieu et place de la couche perméable homogène proposée par Ohshima, Duval *et al.* ont développé un modèle d'interface plus général, dit interface perméable diffuse (figure I-10) dans le contexte des propriétés électrocinétiques des gels macroscopiques chargés (Duval *et al.* 2004, 2005) puis de particules colloïdales (Duval et Ohshima, 2006). Ce modèle consiste en une interface où les propriétés de la couche perméable changent graduellement depuis le gel jusqu'à la solution électrolytique. Cette hypothèse leur a permis de montrer clairement que la distribution inhomogène des segments de polymère chargés affecte substantiellement la réponse électrocinétique globale, notamment dans les conditions de basse force ionique où les

caractéristiques électrocinétiques de la couche perméable deviennent très sensibles à la distribution des chaînes dans l'interface diffuse.

Dans l'approche de Duval *et al.*, la particule colloïdale, représentée dans un système de coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  migre avec une vitesse  $\vec{v}$  sous l'action d'un champ électrique externe  $\vec{E}$  (Figure I-11). La longueur caractéristique de pénétration du flux dans la couche perméable  $1/\lambda$  et, la densité volumique de charges  $\rho_{fix}$  de la macromolécule constituent les deux grandeurs physiques clés du modèle. Une interface où les propriétés de la macromolécule varient depuis l'intérieur du polyélectrolyte jusqu'à l'électrolyte est considérée. Son caractère diffus permet de considérer une distribution inhomogène des segments polymères dans le polyélectrolyte. On parle alors d'hétérogénéité intrinsèque de la macromolécule qui peut être vue comme une répartition aléatoire et irrégulière des segments de chaînes dans tout le domaine de la macromolécule.

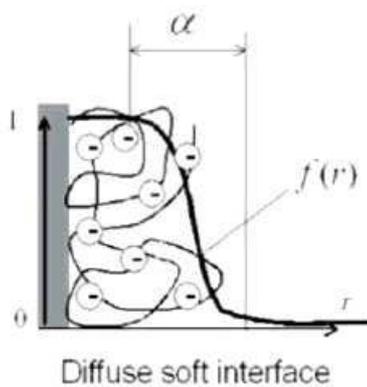


Figure I-10. Profil de distribution de segments de chaîne à l'interface diffuse perméable (Duval *et al.*, 2005a)

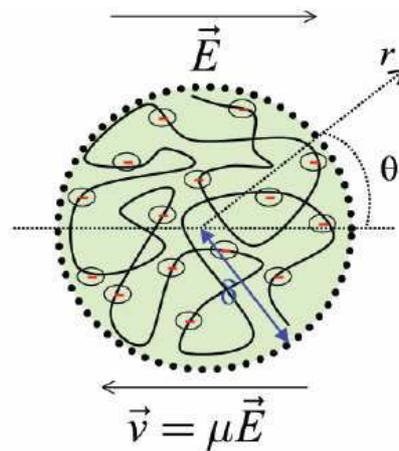


Figure I-11. Modèle d'une particule perméable diffuse (Rotureau *et al.*, 2007)

Duval a introduit à cet effet un paramètre d'hétérogénéité  $\alpha/(2R_H)$  qui permet de considérer le profil de densité des segments de chaînes dans le polymère où  $\alpha$  est la longueur qui détermine le degré d'inhomogénéité de la distribution de segments polymères (figure I-10), et  $2R_H$  représente le diamètre hydrodynamique de la macromolécule déterminée par les mesures de diffusion de rayonnement. La distribution spatiale de la densité des segments de chaîne du polymère  $f(r)$  est fonction de la composante radiale du système de coordonnées sphériques

(Figure III-14) (Duval et Ohshima, 2006). L'intérêt du modèle de Duval *et al.* est qu'il permet d'étudier l'influence du type de distribution adoptée sur la mobilité électrophorétique de la particule en fonction de ses taille, charge, degré de perméabilité et composition de la solution. La théorie de Duval constitue une approche pour l'interprétation des mobilités électrophorétiques des systèmes hétérogènes comme les colloïdes biologiques, les particules microgels gonflées ou contractées (Duval *et al.*, 2005a ; Gaboriaud *et al.*, 2006 ; Dague *et al.*, 2006 ; Rotureau *et al.*, 2007 ; Grare *et al.*, 2007 ; Karreman *et al.*, 2007 ; Langlet *et al.*, 2008a, 2008b). Par ailleurs, elle tient compte des phénomènes de polarisation/relaxation de double couche et s'applique à toute force ionique et ce quelles que soient la charge et la taille de la particule, ce qui n'est pas le cas des développements analytiques d'Ohshima strictement valides dans les conditions de faibles potentiels (approximation de Debye-Huckel).

### **I.3.8. / La théorie DLVO et la stabilité colloïdale**

Le terme de stabilité colloïdale renvoie à la capacité d'une dispersion à résister à la coagulation. La stabilité des dispersions peut être soit cinétique, soit thermodynamique. La stabilité cinétique est la conséquence d'une barrière de force qui empêche les collisions entre particules, et donc une possible coagulation. Dans le cas de la stabilité thermodynamique, les états coagulés correspondent à une augmentation d'énergie libre, et donc sont thermodynamiquement défavorables (Hiemenz et Rajagopalan, 1997).

La coagulation est, quant à elle, relative à la formation d'assemblages de particules rassemblées par des collisions et tenues en contact par des forces de surface (Adachi, 1995 ; Elimelech *et al.*, 1995 ; Berka et Rice, 2005)

La stabilité colloïdale et l'agrégation sont gouvernées par la balance entre les forces interparticulaires répulsives et attractives. En milieu polaire, ces forces ont été décrites par la théorie fondamentale DLVO du nom de ses auteurs Derjaguin et Landau (1941), Verwey et Overbeek (1948). Cette théorie permet d'expliquer la stabilisation des dispersions colloïdales sur la base de la répulsion causée par le recouvrement des doubles couches entourant les particules dispersées.

#### **I.3.8.a. / Interactions électrostatiques répulsives**

Dans une suspension colloïdale, les interactions électrostatiques répulsives ont lieu entre particules de même charge, car leurs doubles couches se repoussent.

Le potentiel de répulsion  $W_r(r)$  entre particules colloïdales de taille  $a$ , distantes de  $r$ , est décrit par une fonction complexe suivant une loi de décroissance en  $\exp(-\kappa r)$ . Il est défini pour des surfaces planes identiques et parallèles de potentiel de surface  $\psi_0$  présentes dans une solution de concentration  $c$  par Hogg *et al.*, (1966) suivant :

$$W_r(r) = \frac{64 N_A c k_B T}{\kappa} \tanh^2 \left( \frac{e \psi_0}{4 k_B T} \right) \exp(-\kappa r) \quad (\text{I-30})$$

où  $N_A$  est la constante d'Avogadro.

Le potentiel de répulsion peut se propager à longue portée entre doubles couches, mais il est réduit quand le milieu devient concentré en électrolyte. Pour des particules non identiques (par exemple différentes charges de surface), le potentiel d'interaction est fonction des différents potentiels de surface en présence. L'expression du potentiel de répulsion, qui vient d'être décrit, ne vaut que pour des particules colloïdales dures. Dans le cas du colloïde mou, la charge de surface n'ayant plus aucun sens physique, il faut résoudre l'équation de Boltzmann en associant à la densité des co-ions et contre-ions présents à l'intérieur et autour du colloïde, la distribution spatiale des charges fixes présentes dans l'interface perméable du colloïde.

### **I.3.8.b. / Interactions de Van Der Waals**

Les interactions de Van Der Waals sont des forces attractives entre deux atomes, ou deux molécules et deux particules. Ces forces existent dans tous les systèmes, mais elles sont plus faibles que les interactions électrostatiques et les liaisons covalentes. Elles résultent de fluctuations instantanées des nuages électroniques autour des noyaux. De nature dipolaire, les interactions de Van Der Waals deviennent importantes quand les atomes se rapprochent. Mais une force de répulsion entre les électrons rentre en jeu lorsque les atomes deviennent trop proches l'un de l'autre.

Presque tous les phénomènes d'interfaces sont influencés à divers degrés par des forces qui ont leur origine dans les interactions atomiques ou moléculaires provenant des dipôles instantanés causés par les "positions" des électrons autour du noyau. Ces forces sont de trois ordres, et contribuent aux interactions de Van Der Waals. Elles sont connues sous les appellations de forces de Keesom, forces de Debye et forces de London (Hiemenz et Rajagopalan, 1997).

Les forces de Keesom, dues aux interactions dipôle permanent-dipôle permanent, sont responsables des effets d'orientation. Elles sont présentes dans les attractions entre deux molécules de moments dipolaires constants.

Les forces de Debye correspondent aux interactions dipôle permanent-dipôle induit. Le dipôle d'une molécule polarise la molécule voisine.

Les forces de London, liées aux interactions dipôle induit-dipôle induit, sont responsables de la dispersion des ions, et constituent la plus importante contribution aux forces de Van Der Waals.

L'énergie potentielle due aux interactions de Van Der Waals dépend de la géométrie du système considéré. Par exemple, l'énergie potentielle pour deux sphères de même rayon  $R_s$ , et pour deux blocs identiques d'épaisseur infinie, distants d'une longueur  $r$ , varie respectivement suivant des lois de décroissance en  $1/r$  (équation I-31) et en  $1/r^2$  (équation I-32) (Hiemenz et Rajagopalan, 1997):

$$W_{VDW}(r) = -\frac{AR_s}{12r} \quad (\text{J}) \quad (\text{I-31})$$

$$W_{VDW}(r) = -\frac{A}{12\pi r^2} \quad (\text{J m}^{-2}) \quad (\text{I-32})$$

où  $A$  est la constante de Hamaker, fonction de la composition des particules et du solvant.

### **I.3.8.c. / Théorie DLVO et ses limites**

La théorie DLVO décrit les interactions entre particules (identiques ou dissimilaires) comme une compétition entre les forces attractives de Van Der Waals, et les forces électrostatiques liées aux doubles couches (Behrens *et al.*, 2000; Yee *et al.*, 2000). Dans le cas des particules identiques, les interactions de Van der Waals étant similaires (en première approximation) selon la force ionique, le bilan des forces dépend principalement de ces forces attractives et des forces électrostatiques répulsives. Pour les particules dissimilaires, le bilan des forces est fonction des contributions des forces attractives de Van Der Waals, et des interactions électrostatiques qui peuvent être répulsives ou attractives, entre leurs doubles couches. Quant aux particules molles, les forces d'interactions électrostatiques entre doubles couches sont évaluées en tenant compte des contributions des ions et des charges fixes présents dans l'interface perméable de chacune des particules. Les conditions de stabilité/instabilité sont définies par une courbe énergie-distance dont le profil dépend de la somme des potentiels attractifs et répulsifs (figure I-12). La forme exacte des courbes

d'énergie potentielles décrites dépend de la force ionique du milieu et aussi de la forme géométrique des particules.

La charge de surface des particules colloïdales dures et la charge à l'intérieur et autour des particules molles interviennent aussi comme un paramètre important pour effectuer le bilan des interactions entre particules colloïdales.

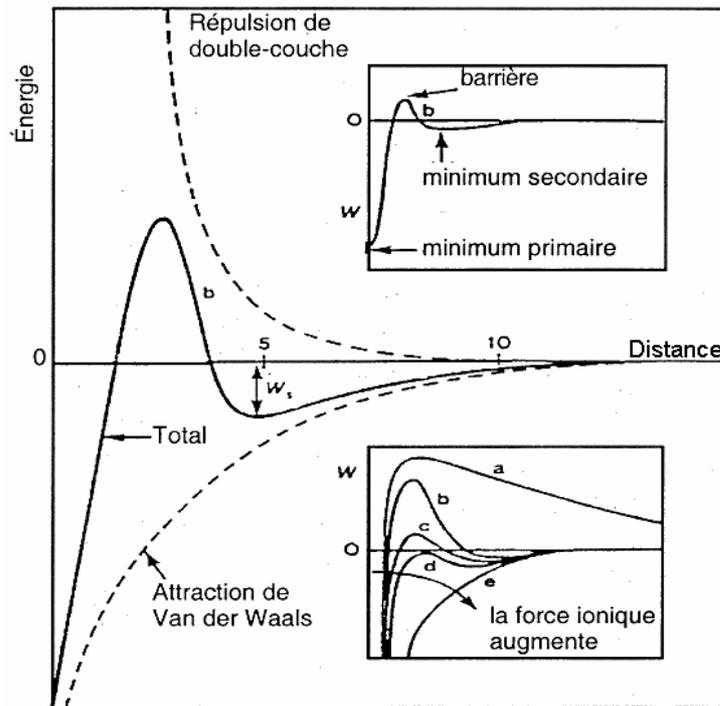


Figure I-12. Représentation des énergies pour le calcul DLVO (d'après Israelachvili, 1985).  
*a* : les surfaces se repoussent, la dispersion est stable ;  
 de *b* à *d* : les particules se placent au minimum d'énergie secondaire et commencent à s'agréger ; *e* : les particules s'agrégent rapidement.

*W* : bilan énergétique entre les potentiels de répulsion entre doubles couches et d'attraction de Van Der Waals

Ainsi, lorsque la charge de la particule est élevée ou la concentration en électrolyte est faible, les répulsions électrostatiques sont fortes. L'énergie potentielle générée par les interactions entre doubles couches diffuses croît exponentiellement lorsque la distance entre particule diminue. Les particules restent isolées, et la suspension est stable. En revanche, quand la force ionique dans le milieu est plus élevée, les charges des colloïdes sont écrantées, leurs doubles couches se rétractent, et leurs répulsions sont réduites à de plus courtes

distances. L'énergie potentielle attractive de Van Der Waals devient dominante. Lors des collisions, les particules s'agrègent très rapidement.

Pour des forces ioniques intermédiaires, la courbe est une contribution d'un état d'énergie minimum primaire et d'un état minimum secondaire. Lorsqu'elles sont localisées dans ce minimum primaire, les particules sont en équilibre et flocculées. Par contre si le minimum secondaire est beaucoup plus grand en valeur absolue, la suspension colloïdale est beaucoup plus agrégée.

D'autres forces pouvant contribuer à l'agrégation des colloïdes ne sont pas prises en compte dans la théorie DLVO. Parmi elles figurent les forces hydrophobes (Van, 1995 ; Camesano et Logan, 2000), les interactions stériques pour les particules molles par exemple, Rijnaarts *et al.*, 1999), les forces d'hydratation (Chang et Chang, 2002 ; Sharp et Dickinson, 2005). A très courtes distances, les déviations à la théorie DLVO sont attribuées à la solvation/hydratation. Elles sont dues à la répulsion qui provient de la polarisation des molécules d'eau ou de solvant. A longues distances, les déviations sont attribuées aux forces hydrophobes entre les surfaces et aux interactions stériques entre interfaces diffuses quand la surface des colloïdes comporte des chaînes polymères.

### **I.3.9. / Modèles cinétiques de l'agrégation colloïdale**

La cinétique d'agrégation peut se produire suivant deux processus distincts (Cheng *et al.*, 2004, Berka et Rice, 2001). Si la probabilité d'adhésion ou la réaction entre particules contrôle la vitesse de formation des agrégats, le processus d'agrégation est dit agrégation limitée par la réaction (RLA). Par contre, si la diffusion des particules contrôle la vitesse d'agrégation, on parle d'agrégation limitée par la diffusion (DLA).

Ces modes d'agrégation, qui se produisent au sein de la suspension colloïdale, résultent de la balance entre les forces de Van Der Waals et les forces électrostatiques répulsives entre particules.

#### **I.3.9.a. / L'agrégation contrôlée par la diffusion**

Ce type d'agrégation se produit lorsque les interactions attractives de Van Der Waals entre colloïdes sont plus importantes que les interactions répulsives entre leur double couche électrique. La cinétique de collage entre particules est rapide, et celles-ci restent en contact lorsqu'elles s'entrechoquent, on parle alors de collision efficace. Pour les particules

nanométriques, l'agitation est due au mouvement brownien. Un tel mécanisme de transport est connu comme l'agrégation péricinétique. Dans ce cas de figure, l'agrégation est favorisée, et sa cinétique ne dépend que de la vitesse avec laquelle la diffusion brownienne induit des collisions entre particules. La dimension fractale des agrégats est de l'ordre de 1,7-1,8.

### ***1.3.9.b. / L'agrégation contrôlée par la réaction***

Dans le cas de l'agrégation limitée par la réaction des particules, les agrégats formés sont beaucoup plus compacts avec une dimension fractale comprise entre 2 et 2,2. Contrairement à l'agrégation due à la diffusion des particules, une faible fraction de particules entre en collision. Les réactions entre elles sont limitées par les forces répulsives entre les doubles couches électriques qui limitent la distance d'approche entre particules. Dans ce type d'agrégation, l'agitation des particules est due au flux cisailant du fluide causé par un gradient de vitesse imposé au système (Labille, 2003). Ce mécanisme correspond à l'agrégation orthocinétique.

## CHAPITRE II

### MATERIAUX ET METHODES

#### II.1. / MATERIAUX

##### II.1.1. / Le dextrane

Le dextrane (Figure II-1) est un exopolymère produit par différentes espèces bactériennes : *Streptococcus*, *Acetobacter* et *Leuconostoc*. La forme issue de la souche bactérienne *leuconostoc mesenteroides NRRL B-512F* reste, de loin, la plus répandue et la plus commercialisée (Ioan *et al.*, 2001 ; UI-Qader *et al.*, 2001 ; Behravan *et al.*, 2003 ). La biosynthèse s'effectue sous l'action de la dextranesucrase, une enzyme extracellulaire qui convertit l'excès de saccharose en dextrane (Behravan *et al.*, 2003 ; Lester *et al.* , 1954).

Le dextrane est un polysaccharide biodégradable (Zhang, 2005) et hygroscopique. C'est un composé très hydrophile, soluble dans l'eau et dans des solvants organiques polaires tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le formamide, l'éthylène glycol ou le glycérol. Ces propriétés en font l'objet d'une large application dans le domaine biomédical où il sert entre autres comme anti-coagulant. Il est aussi présent dans de nombreux autres secteurs d'activité comme l'agroalimentaire ou l'industrie photographique par exemple.

Sa structure moléculaire est constituée d'un enchaînement de résidus de D-glucopyranose liés à 95% en  $\alpha$ -(1,6) et, accessoirement en  $\alpha$ -(1,3) (UI-Qader *et al.*, 2001 ; Behravan *et al.*, 2003 ; Ioan *et al.* , 2001 ; Nouvel *et al.*, 2001). Cette faible proportion en taux de ramification donne un polymère essentiellement linéaire.

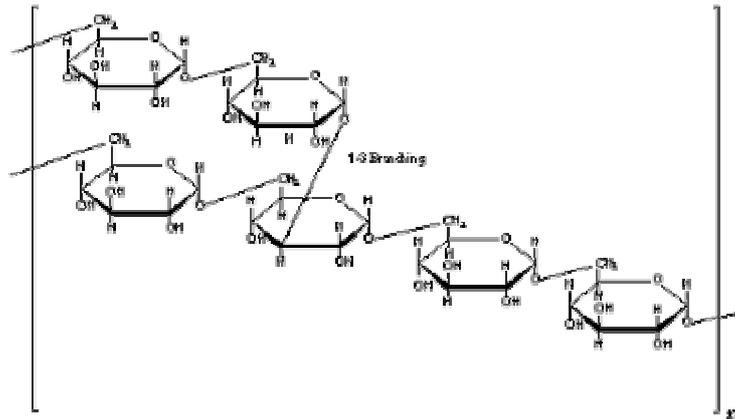


Figure II-1. Structure moléculaire du dextrane, constitué d'unités de  $\alpha$ -D-glicopyrannose réticulées.

Le dextrane, ayant servi dans notre étude, provient de la société GE Healthcare. Il est commercialisé sous le nom de Dextran 500, en référence à la masse moléculaire moyenne de 500000 daltons. Il a été reçu à l'état purifié, et de ce fait, utilisé sans traitement supplémentaire.

### II.1.2. / Synthèse du carboxyméthyl-dextrane

Avec ses seules fonctions hydroxyles, la réactivité du dextrane vis à vis des cations métalliques reste limitée. Pour optimiser cette propriété, une alternative est de modifier chimiquement le dextrane par un apport de groupements chargés plus réactifs. Nous avons ainsi procédé à la synthèse du carboxyméthyl-dextrane (CMD), en substituant certains protons labiles des hydroxyles, par des fonctions carboxyliques. Ce processus de fonctionnalisation correspond à une réaction de carboxyméthylation au cours de laquelle le dextrane natif ( $\text{Dx}(\text{OH})_3$ ) subit, en milieu alcalin, une substitution par l'acide chloroacétique (Chaubet *et al.*, 1995) (Figure II-2).

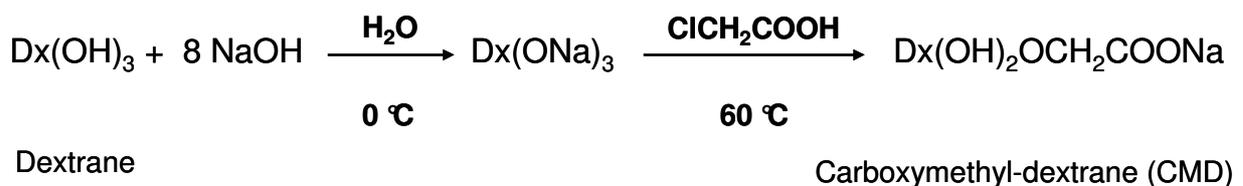


Figure II-2 Schéma réactionnel de la synthèse du carboxyméthyl-dextrane (d'après Chaubet *et al.*, 1995)

Pour la synthèse, 30 grammes de dextrane natif ont été complètement dispersés sous agitation magnétique dans 150 ml d'eau ultrapure (eau milli-Q) à température ambiante. Les fonctions hydroxyles du dextrane ont été activées en ajoutant, goutte à goutte, pendant plus de 20 min, 102 ml d'une solution de soude 14,46 N à la suspension maintenue dans un bain de glace en raison de la nature exothermique de la réaction. Pour la carboxyméthylation, une masse de 43,68 g d'acide chloroacétique a été ajoutée lentement au mélange, également pendant plus de 20 min sous agitation. La suspension a ensuite été disposée dans un ballon et chauffée à une température de 60°C durant 1 heure sous agitation, puis refroidie dans un bain de glace. De l'acide acétique a été ajouté au mélange pour neutraliser l'excès de base en baissant le pH du milieu jusqu'à 7. Le mélange obtenu a été précipité dans du méthanol glacé, puis filtré et lavé 2 fois de suite avec 500 mL de méthanol, et une fois avec 500 mL d'éthanol absolu. Pour clore la purification, le précipité extrait a été redissous en milieu aqueux, puis dialysé contre de l'eau ultrapure afin de déplacer les résidus de solvant ayant été éventuellement piégés par le produit de synthèse lors du lavage. Après 3 jours de dialyse, la suspension a été lyophilisée, et le carboxyméthyl-dextrane sous forme solide a été recueilli (Figure II-3).

Un des intérêts de cette synthèse est d'avoir un contrôle quantitatif des groupements carboxylates fixés au dextrane natif à partir du nombre d'étapes de carboxyméthylation. Dans notre étude, deux étapes de carboxyméthylation du dextrane natif ont été effectuées, et le rendement du produit final synthétisé a été évalué à 95 %.

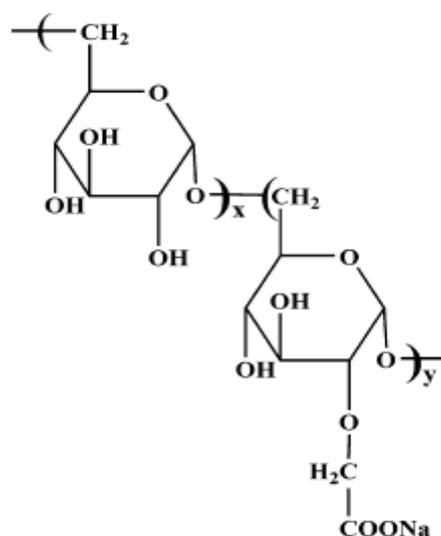


Figure II-3. Structure moléculaire du carboxyméthyl-dextrane synthétisé.

### II.1.3. / Masse molaire du carboxyméthyl-dextrane

Le greffage des fonctions carboxyméthyle sur le dextrane natif modifie sa masse molaire. Celle-ci a été déterminée par chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de lumière multi-angle (SEC-MALLS) au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'INPL (Marie-Christine Grassiot, groupe Polymères et matériaux de spécialité).

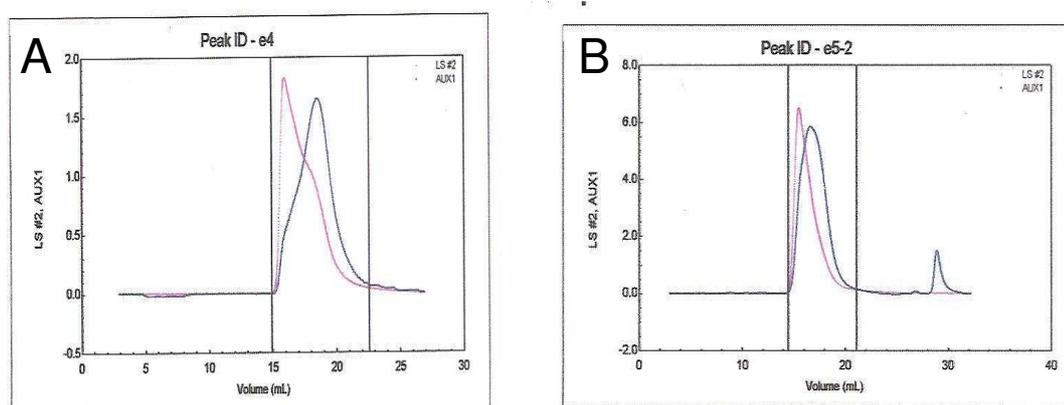


Figure II-4. Spectre de distribution des masses molaires moyennes en masse ( $M_w$ ) du dextrane (A) et du carboxyméthyl-dextrane (B)

La différence de masse molaire moyenne en masse permet d'estimer le taux de greffage, la masse molaire du résidu carboxyméthyl-sodium ( $\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) étant  $81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Nous obtenons  $50,7 \pm 4,5$  de monomères de glucose modifiés sur 100 (Tableau II-1). Cette valeur sera confirmée par le titrage potentiométrique au paragraphe III.1.

	Prise d'essai pour la synthèse (g)	Masse molaire moyenne en masse (Da)	Masse molaire moyenne en nombre (Da)	Estimation du taux de greffage
Dextrane natif	30,01	634 800 +/- 3 500	389 900 +/- 2 100	
Carboxyméthyl-dextrane greffé	28,51	794 900 +/- 10 000	504 466 +/- 27 534	50,7 +/- 4,5

Tableau II-1. Masses caractéristiques du dextrane et de son dérivé synthétisé.

Le carboxyméthyl-dextrane, le polymère qui servira tout au long de ce travail, a la particularité d'être à la fois un colloïde ayant des dimensions largement supérieures à celles des molécules de solvant, mais aussi une macromolécule soluble et réactive. De ce fait, l'usage des notions de "solution" et de "suspension" peut être faite indifféremment pour décrire ses propriétés. Toutefois, lors de la présentation et l'interprétation de nos résultats, nous parlerons plus régulièrement de solution quand il sera question de faire allusion à sa réactivité et sa solvation. En revanche, le terme de suspension interviendra pour mettre en exergue sa taille, sa conformation, sa viscosité et sa mobilité.

## **II.2. / METHODES**

### **II.2.1. / Titrages potentiométriques**

Le titrage potentiométrique consiste à analyser la concentration d'une espèce ionique à partir du potentiel électrique délivré par une électrode spécifique. Dans ce travail nous avons utilisé une électrode spécifique au proton pour la pH-métrie et une électrode spécifique au cadmium pour l'analyse de la complexation de celui-ci. Dans les deux cas, l'analyse consiste à suivre le potentiel de l'électrode en fonction de l'ajout d'un titrant, respectivement acide/base et solution de cadmium ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ ).

#### *Dispositif expérimental du titrage acido-basique*

Le titrage acido-basique du carboxyméthyl-dextrane a été réalisé à l'aide d'un titrateur haute résolution piloté par le logiciel *HRT Acid-Base* développé au cours des travaux de thèse de Prélot (2002). Des volumes croissants et connus de titrant sont ajoutés, à l'aide d'une burette de précision, à un volume connu de la solution à titrer, contenu dans une cellule en téflon. La solution est maintenue thermostatée à partir d'un système de régulation. Un pH-mètre à lecture numérique permet de suivre, en continu, l'évolution du pH grâce à une électrode combinée de type pH2001-8 de Radiometer analytical.

Les analyses ont été effectuées sur une prise d'essai de carboxyméthyl-dextrane de 40 mg dans des volumes de 50 ml d'électrolyte et, à une température de 25 °C sous bullage d'azote pour éviter la carbonatation du milieu réactionnel.

Le titrage acido-basique du carboxyméthyl-dextrane a consisté en deux étapes. Une solution de soude NaOH 0,1 N a servi d'abord à déprotoner complètement le polysaccharide

en partant de pH naturel de la suspension vers pH 10. Puis le titrage proprement dit a été effectué dans le sens de pH 10 vers pH 3 avec une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  0,1 N.

En présence des métaux, la dissociation du carboxymethyldextrane a été suivie pour un rapport en concentration molaire de  $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2]/[\text{CMD}]$  et  $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]/[\text{CMD}]$  égal chacun à 0,1.

### *Dispositif expérimental avec électrode spécifique au cadmium*

L'électrode spécifique au cadmium utilisée est une électrode non combinée model 9448 cadmium Half-cell de Orion. Elle est constituée d'une membrane de diamètre 12 mm, sensible à une gamme de concentration en cadmium comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^{-1}$  M pour des milieux dont le pH varie de 2 à 12. L'électrode de référence est quant à elle une électrode double jonction au calomel de Radiometer analytical S.A., remplie avec des électrolytes KCL saturé (KCL.L-30 S21M010)/solution saturée de KCl + AgCl de Radiometer Analytical S.A. Le potentiel d'une électrode spécifique répond à l'activité des ions. Pour suivre le potentiel en fonction de la concentration comme paramètre, une force ionique de  $\text{NaNO}_3$  100 mM a été ajoutée au milieu autant lors de l'étalonnage que de la mesure des échantillons. Dans le cas de la courbe d'étalonnage, l'évolution " potentiel/concentration de l'ion cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ) ajouté au milieu " a servi à contrôler la réponse de l'électrode. Avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,999, une pente de 31 mV par millimole de  $\text{Cd}^{2+}$ , déterminée suivant la loi de Nernst à la température de 298 K (25°C), a permis de valider la méthode, et de procéder ensuite aux mesures des échantillons. Ces dernières ont été réalisées sur des solutions préparées en batch. Celles-ci ont été obtenues par l'adjonction d'un volume connu de cadmium au polyion initialement dispersé dans la solution saline. Ensuite, ces mélanges de volume total de 15 ml ont été laissés sous agitation permanente durant 2 heures pour atteindre l'état d'équilibre. C'est à l'issue de cette procédure que les mesures ont été réalisées.

Le potentiel des ions cadmium libres en solution a été évalué avec une erreur expérimentale de moins de 1%, puis leur concentration a été déduite de la courbe d'étalonnage.

### **II.2.2. / Titration conductimétrique**

Mesurer la conductivité d'une solution revient à effectuer une mesure de conductance d'un volume invariable de cette solution dans une cellule dont la géométrie est connue et, caractérisée par une constante de cellule.

Quand un champ électrique est appliqué à une solution, les espèces chargées sont mises en mouvement. Leur déplacement va créer un flux de charges entre les plaques de l'électrode. Cette migration constitue un courant électrique dont l'intensité résulte de la somme de tous les courants partiels transportés par chaque espèce  $k$ , de concentration  $C_k$ , et portant la charge  $Z_k$  selon :

$$i = \sum_k i_k = F \sum_k z_k c_k \quad (\text{II-1})$$

où  $F$  est la constante de Faraday.

La conductivité électrique d'une solution est déterminée à partir de la concentration  $C_k$  des ions  $k$  et de leurs conductivités molaires équivalentes  $\lambda_k$ . Les contributions des divers ions à la conductivité étant additives et proportionnelles, la conductivité est définie par :

$$\sigma = \sum_k C_k \lambda_k \quad (\text{II-2})$$

Le titrage conductimétrique est une méthode électrocinétique. Il servira à ce titre à analyser, dans le cadre de notre étude, les propriétés électrostatiques et hydrodynamiques des espèces libres chargées dans les suspensions colloïdales de carboxyméthyl-dextrane en fonction des conditions physico-chimiques du milieu.

### *Dispositif expérimental*

Le montage expérimental comprend un bain thermostaté qui régule la température dans une cellule à double enceinte, un conductimètre à lecture numérique type CD 810 auquel est raccordé une sonde à résistance de platine (100  $\Omega$  à 0°C ; plaque 5  $\times$  5 mm ; Kcell par calibrage # 0,88 cm<sup>-1</sup>) type CM 02/55/G de Taccussel Electronique.

Les mesures sont réalisées à la température constante de 25  $\pm$  0,1 °C. Une agitation permanente au barreau aimanté assure l'homogénéité de la solution à chaque ajout d'incrément du titrant à la solution initiale de volume 25 ml. La mesure se fait à l'aide d'une électrode dont la sonde est constituée de deux plaquettes de platine "platinées", de surface en vis-à-vis  $S$ , et espacées d'une longueur  $L$ .

Les mesures ont été réalisées aux fréquences de 250 Hz et 1 KHz avec des valeurs de conductimétrie relevées à l'état d'équilibre thermodynamique.

Deux séries de mesures effectuées sur des échantillons différents, mais préparés dans les mêmes conditions, ont conduit à une erreur expérimentale de 2 %.

### **II.2.3. / Diffusion de rayonnement**

La diffusion de rayonnement est une méthode qui permet d'avoir accès aux informations sur les propriétés structurales de la matière. Elle repose sur un mécanisme d'absorption et de re-émission de rayonnement électromagnétique qui provient de la différence entre les propriétés diélectriques de la matière et du milieu qui l'entoure. Cette interaction consiste en une propagation simultanée des champs magnétique et électrique dans la matière. Pour les matériaux non magnétiques qui constituent la plupart des éléments étudiés, l'interaction se produit entre le champ électrique oscillant et les charges des atomes ou des molécules.

La diffusion de rayonnement servira à caractériser la structure moléculaire du carboxyméthyl-dextrane relativement aux conditions physico-chimiques du milieu, en suivant notamment, l'évolution de la taille et de la conformation du polymère en présence d'espèces cationiques de différentes valences.

En règle générale, on envoie sur la suspension ou la matière un faisceau incident monochromatique. Une partie du rayonnement est transmise, et l'autre partie est diffusée dans toutes les directions du milieu (Figure II-5). La matière interagit avec le faisceau incident grâce à un ensemble de diffuseurs ponctuels. Dans le cas d'une macromolécule, l'intensité est diffusée par les monomères qui jouent le rôle de diffuseurs élémentaires.

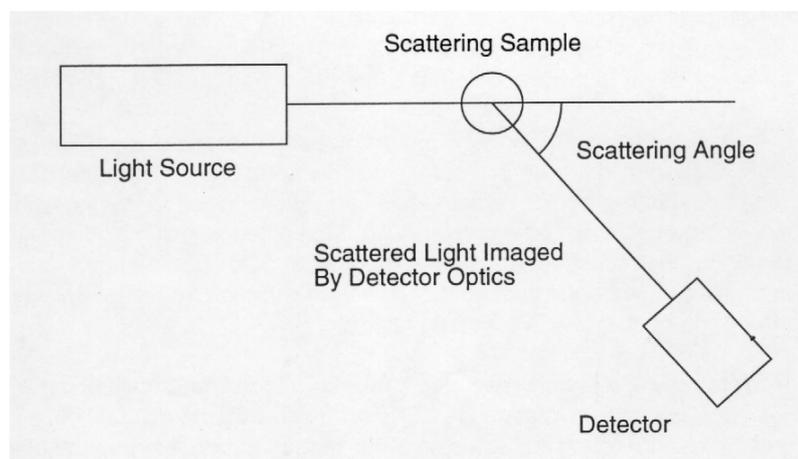


Figure II-5. Schéma du principe de la technique de diffusion de lumière

### ***Diffusion dynamique de la lumière***

La diffusion dynamique de la lumière permet de suivre le mouvement des particules et la dynamique du système. Elle renseigne sur la taille de la molécule ou de la matière sondée

en solution. La mesure de rayonnement diffusé définit le type et les propriétés d'interactions entre la matière dissoute et le milieu environnant. Cette technique repose sur la mesure de la variation temporelle de l'intensité plus connue sous le nom de fonction d'autocorrélation temporelle. En solution, les diffuseurs de la molécule sont soumis au mouvement brownien qui caractérise leur déplacement aléatoire sous l'effet de l'agitation thermique. Cette marche au hasard conduit à une fluctuation de l'intensité diffusée. L'acquisition des données est réalisée grâce au calcul de la fonction d'autocorrélation temporelle qui définit le degré de similarité de l'intensité diffusée par le système étudié dans un intervalle de temps très proche. La fonction d'autocorrélation décroît avec le temps. Ce comportement est la conséquence du mouvement brownien (cf section I.3.3). De la fonction d'auto corrélation est déduit le coefficient de diffusion translationnelle  $D$  qui est inversement proportionnel à la taille de la molécule telle que définie par l'équation de Stokes-Einstein pour les sphères dures :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (\text{II-3})$$

### *Dispositif expérimental*

Les mesures de taille des systèmes stables et agrégés de CMD ont été réalisées suivant deux dispositifs expérimentaux différents, mais fonctionnant sur la base du même principe.

- Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la taille et la conformation des suspensions stables non coagulés est le Zetasizer modèle Nano ZS de Malvern Instruments.

Il est équipé d'un laser He- Ne qui émet une radiation lumineuse de longueur d'onde 633 nm (Figure II-6). Un atténuateur automatique est disposé en amont de la cellule de mesure pour contrôler l'intensité du faisceau incident. Le flux de l'intensité de la lumière diffusée peut ainsi être augmenté ou réduit selon la taille de la particule explorée ou sa concentration.

Un détecteur photodiode, placé à  $173^\circ$  par rapport à la source lumineuse, assure une détection en retrodiffusion. Ce mode d'analyse a l'avantage de réduire l'effet de diffusion multiple rencontrée quand le rayonnement émis traverse toute la solution. Ainsi la mesure de suspensions concentrées peut être réalisée.

L'acquisition des signaux est réalisée avec un corrélateur qui calcule sur la base des fluctuations de l'intensité diffusée, la fonction d'autocorrélation temporelle accessible sur le micro ordinateur grâce à un logiciel approprié.

Avant chaque mesure, les solutions ont été maintenues à l'équilibre à la température de  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$  pendant 5 min.

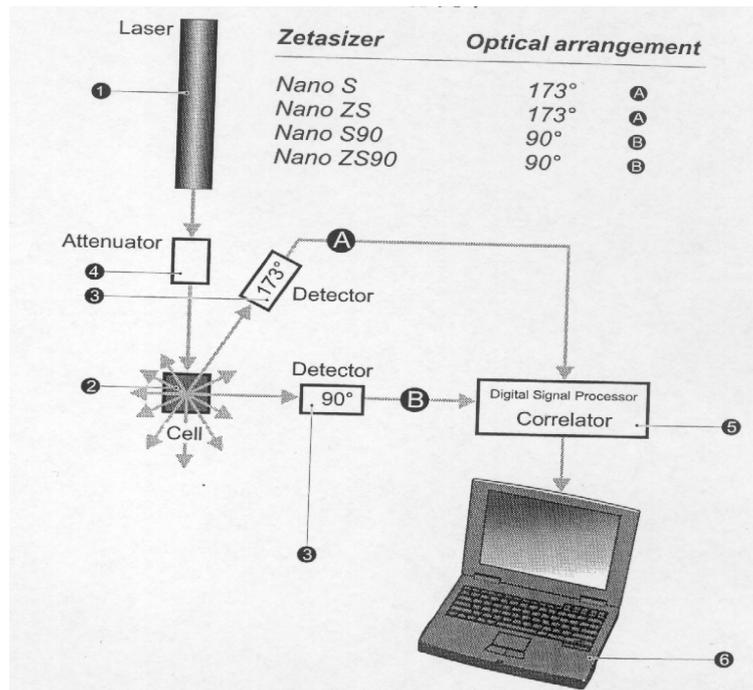


Figure II-6. Schéma de mesure au granulomètre laser du Zéta Sizer nano ZS

- la cinétique d'agrégation du carboxyméthyl-dextrane par le cadmium a été suivie par la spectroscopie de corrélation de photons (PCS) dont le principe repose sur la technique de diffusion dynamique de la lumière décrite plus haut. Le dispositif expérimental utilisé, à cet effet, est le spectromètre PCS100 Série 4700 de Malvern Instruments Ltd.

La lumière monochromatique émise par la source laser (laser  $\text{Ar}^+$ ) de longueur d'onde 514 nm est dirigée sur l'échantillon contenu dans la cellule de mesure en quartz. Cette dernière est maintenue dans le VAT, une cuvette calibrée, implantée dans l'axe de rotation du spectromètre.

La lumière qui traverse le VAT, passe à travers un diaphragme qui contrôle la quantité de lumière diffusée détectée. Ce dispositif est un filtre de bande qui détecte la lumière à la longueur d'onde du laser (514 nm) et la renvoie au photomultiplicateur (P.M.) qui, lui, est sensible à la quantité de photons individuels. Le photomultiplicateur placé sur le bras du goniomètre permet de se fixer à un angle de diffusion donnée pouvant s'étendre potentiellement entre 10 et 150° ; mais en pratique la gamme balayée pour des raisons de sécurité est comprise entre 30 et 120°. Nos mesures ont été réalisées à un angle de 90° par rapport à la source incidente.

L'acquisition des données se fait, en temps réel, grâce à un corrélateur (CORRELATOR) qui convertit le signal dont le traitement est assuré par un logiciel approprié « CONTIN ».

La suspension, constituée du polysaccharide à  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  dispersée dans une solution saline de  $\text{NaNO}_3$  100 mM, a été préalablement disposée dans le VAT durant une dizaine de minutes à  $25^\circ\text{C}$ . A l'équilibre, un volume précis de métal préparé dans la même salinité a ensuite été ajouté à ce milieu, puis les tailles au cours du temps de ce système ont été mesurées.

#### II.2.4. / Mesures électrophorétiques

Lorsque des particules électriquement chargées sont soumises à l'action d'un champ électrique externe, elles se déplacent dans la direction du champ vers le pôle de signe opposé à leur charge, avec une certaine vitesse. Cette migration électrophorétique est évaluée à l'aide de la technique de l'Electrophorèse Laser Doppler (LDE) (Figure II-7) aussi connu sous le nom de Diffusion de Lumière en Analyse de Phase (PALS ). En lieu et place d'un déplacement de phase, c'est un déplacement de fréquence qui est mesurée dans le cas du LDE.

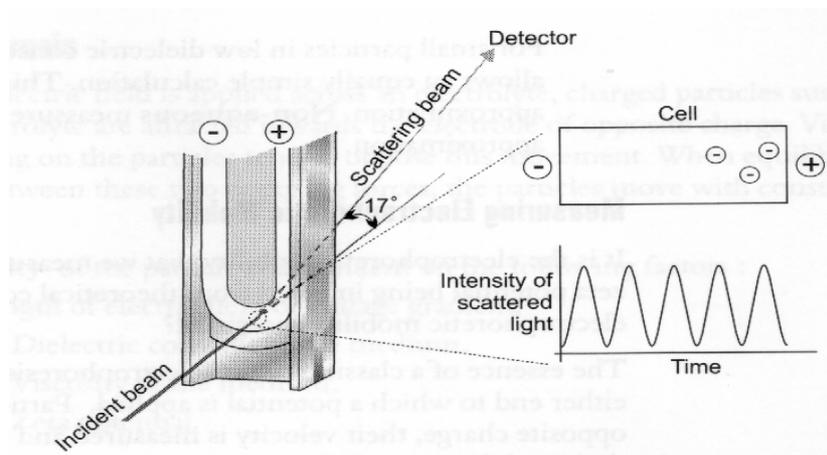


Figure II-7. Principe de mesure de la mobilité électrophorétique par LDE

Une tension alternative de fréquence 50 Hz est appliquée entre les deux électrodes contenues dans la cellule de mesure. Une source laser He-Ne délivre un rayonnement lumineux. Sous l'action du champ électrique, les particules chargées se déplacent. Un détecteur Avalanche photodiode placé à  $17^\circ$  par rapport à l'intensité incidente recueille la lumière diffusée par les particules en mouvement. L'acquisition et la mesure de fluctuation

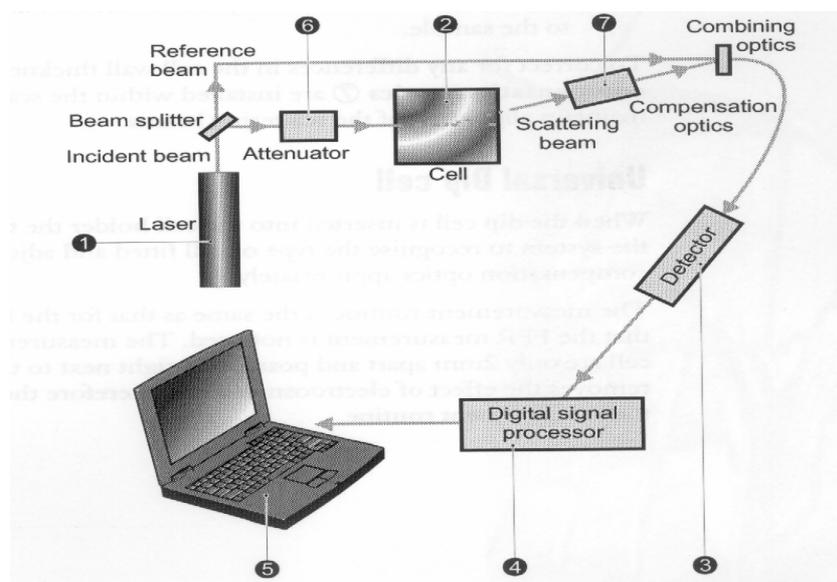
temporelle de l'intensité diffusée permettent d'évaluer la vitesse de migration des particules dont les propriétés dépendent de la nature indéformable ou perméable de l'objet (cf section I.3.7).

### *Dispositif expérimental*

Les mesures de mobilité électrophorétique ont été effectuées sur le zetasizer nano ZS modèle ZEN 3600 de Malvern Instruments. Il s'agit du même appareil servant à la diffusion dynamique de lumière. Il est équipé d'un faisceau laser de type He-Ne de longueur d'onde 633 nm et de puissance 4mW.

L'échantillon est placé dans des cellules de mesures jetables sur lesquelles sont montées les électrodes baignant dans un capillaire en U (figure II-7). La solution est soigneusement injectée dans le capillaire de manière à éviter la présence de bulles d'air.

La source lumineuse émet un rayonnement incident constitué de deux faisceaux lasers et dont la transmission est contrôlée par un atténuateur. Un réseau d'interférence est généré par le croisement du système optique. Les particules diffusent la lumière dont la fluctuation est proportionnelle à leur vitesse. Le détecteur placé à un angle de  $17^\circ$  par rapport à l'axe du rayon incident recueille l'intensité diffusée d'où sont extraites les fréquences caractéristiques du mouvement de la particule. Un système optique de compensation, disposé en aval de la cellule de mesure, sert à corriger le défaut d'alignement du faisceau diffusé dû aux différences de réfraction entre la cellule et la suspension colloïdale (Figure II-8).



*Figure II-8. Principe de mesure avec le Zétasizer Nano ZS*

Un traitement de signal approprié permet d'évaluer la mobilité électrophorétique de la particule. Toutes les expériences ont été réalisées à une température de 25 +/- 0,1 °C.

### **II.2.5. / Titrage turbidimétrique**

La turbidité est généralement définie comme une mesure du trouble d'une solution. C'est une caractéristique d'un liquide contenant des matières en suspensions ou des composés chimiques colorés qui en atténuent la transparence. Les mesures de turbidité permettront de suivre le processus de coagulation des polysaccharides par les cations divalents.

La turbidité est une méthode d'analyse basée sur la diffusion de la lumière par une solution contenant des particules dispersées. Les turbidimètres fonctionnent sur le principe de la transparence et de la réflectivité de la lumière.

L'appareil ayant servi à l'analyse mesure la turbidité par la méthode néphélométrique dont le principe repose sur la détermination de la turbidité par l'intensité de la lumière diffusée.

La mesure repose sur le fait que la lumière, qui traverse un milieu contenant des particules dispersées avec un indice différent de celui du milieu, diminue en intensité du fait d'un phénomène de dispersion. On peut ainsi mesurer selon l'état de concentration de la solution le ratio lumière dispersée sur lumière transmise ou la lumière dispersée à 90° seule.

#### ***Dispositif expérimental***

Le turbidimètre de laboratoire utilisé est un modèle 2100N Hach. Son système optique est constitué d'une lampe à filament de tungstène qui sert de source lumineuse (Figure II-9). Des lentilles et diaphragmes disposés sur le chemin optique permettent de focaliser la lumière sur la cuvette contenant l'échantillon. A la sortie de la cuvette de mesure, la lumière est réceptionnée par une série de 3 détecteurs dont le premier mesure la lumière dispersée à 90° (qualifié de mode sans ratio) ; le second détecteur est destiné à la mesure de lumière dispersée vers l'avant (aux petits angles) et le troisième détecteur reçoit la lumière transmise.

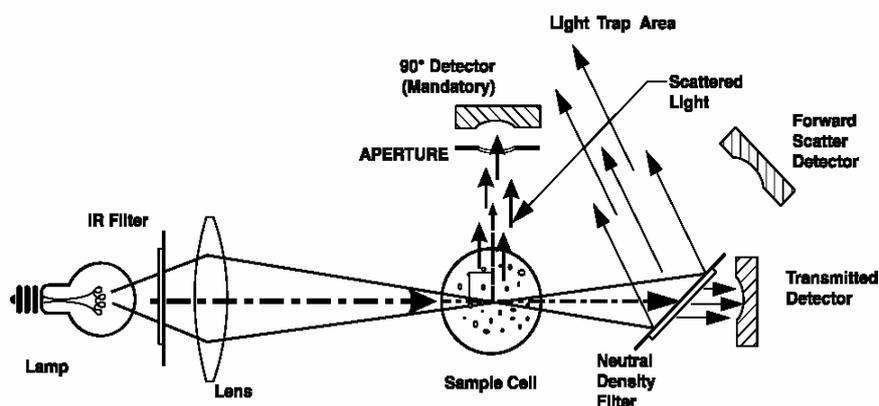


Figure II-9. Schéma du système optique du turbidimètre modèle 2100N Hach

Lorsque les valeurs de turbidités mesurées sont inférieures à 40 NTU (équivalent à 268 Néphélos ou 9,8 EBC), seul le détecteur de lumière à 90° est utilisé ; au-delà, l'ensemble des détecteurs est utilisé. Cette dernière option donne une moyenne de mesures des trois capteurs sur la base du rapport lumière diffusée/lumière transmise.

Quatre séries de mesures ont été effectuées, et avant chacune d'elles, l'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions de formazine. Les solutions de CMD et de métaux ont été préparées individuellement en milieu salin à la force ionique de  $\text{NaNO}_3$  100 mM. Chaque série de mesure correspond à un lot d'échantillons constitué par une concentration constante de polyion.

Aux solutions de CMD, le métal a été ajouté suivant des volumes qui permettent de balayer une large gamme de rapports en concentration. Les mélanges ont été portés à agitation pendant 2 heures, puis mis au repos durant 17H. Les mesures de turbidités ont ensuite été réalisées sur ces mélanges de volume 20 mL.

### II.2.6. / Mesures viscosimétriques

La viscosité caractérise la propriété de résistance qu'oppose un fluide à tout glissement interne de ses molécules les unes par rapport aux autres (cf section I.3.4). C'est une propriété directement liée à la forme et aux dimensions des particules contenues dans la solution. Les mesures de viscosité ont visé ici à étudier la structure moléculaire du CMD en fonction des conditions ioniques du milieu.

L'analyse a consisté à mesurer le temps d'écoulement  $t$  d'un fluide de volume  $V$  donné dans un capillaire de rayon  $R_C$  à température et à pression constantes. A partir des temps expérimentaux relevés ont été déduits les valeurs de viscosité correspondantes par application de la loi de Poiseuille définie comme :

$$V = \frac{\pi R_C^4}{8 L_C} \cdot \Delta P \cdot \frac{t}{\eta} \quad (\text{II-4})$$

où  $L_C$  la longueur du capillaire ;  $\Delta P$  la différence de pression entre l'entrée et la sortie du capillaire,  $\eta$  la viscosité du liquide.

En pratique, le fluide est soumis à une déformation continue sous l'action d'une contrainte de cisaillement. Dans le cas de la viscosimétrie capillaire, la contrainte de cisaillement est liée au glissement du liquide sur lui-même entraîné par son propre poids, et ce en admettant que la couche du fluide en contact avec la paroi est immobile.

### *Dispositif expérimental*

Les mesures de viscosimétrie ont été réalisées, au Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules (LCPM) de l'INPL de Nancy-Université, à l'aide d'un viscosimètre Viscologic TI.1 – Version 3.0 de Sematech disposant d'un tube capillaire modèle « Ostwald Biology » de diamètre 0,46 mm (Figure II-10).

Un volume précis de 3 ml est introduit dans la base du tube à partir de l'ouverture inclinée. La solution est thermostatée, puis aspirée à température et à pression constante le long du tube à travers le capillaire. A l'arrêt de la pompe, le viscosimètre mesure automatiquement le temps d'écoulement du fluide dans le capillaire entre deux repères définis optiquement. Cette mesure de temps est équivalente à la mesure de la viscosité cinématique.

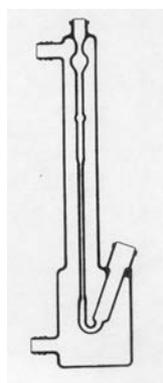


Figure II-10. Tube capillaire modèle Ostwald Biology

## CHAPITRE III

# PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE : EFFETS DES CONCENTRATIONS EN SEL ET POLYION

### III.1. / ANALYSE DE LA CHARGE

Le but de cette étude est de déterminer d'une part le taux de greffage de la macromolécule carboxyméthyl-dextrane synthétisée, défini ici comme le nombre de molécules de glucose modifiées sur un total de 100 unités, et d'autre part de connaître ses propriétés acido-basiques.

#### III.1.1. / Quantification de la charge

La charge totale est une grandeur physique importante caractérisant le carboxyméthyl-dextrane synthétisé. Elle a été évaluée par titrage potentiométrique. Les résultats sont présentés en terme de concentration volumique de charge  $\rho_{\text{fix}}/F$  où  $F$  est la constante de Faraday et  $\rho_{\text{fix}}$ , la densité volumique de charges fixes portée par la macromolécule et, déterminée suivant la relation:

$$\rho_{\text{fix}} = \frac{\rho_e M_W}{N_A \left( \frac{4}{3} \pi R_H^3 \right)} \quad (\text{III-1})$$

avec  $\rho_e$  la consommation de protons par unité de masse du polyion,  $M_W$  la masse molaire moyenne en masse du polyion,  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Par souci de simplicité, le rayon

hydrodynamique obtenu dans les conditions de  $\text{NaNO}_3$  100 mM à CMD 1 g.L<sup>-1</sup> a été retenu pour l'évaluation de  $\rho_{\text{fix}}$  sur l'ensemble des forces ioniques. La macromolécule a à cette salinité une conformation en pelote statistique, structure proche de la sphère à laquelle peut être attribué un rayon hydrodynamique. Comme nous le verrons ci-dessous, les conditions de haute force ionique ( $\text{NaNO}_3$  100 mM) correspondent à la charge maximale portée par la macromolécule.

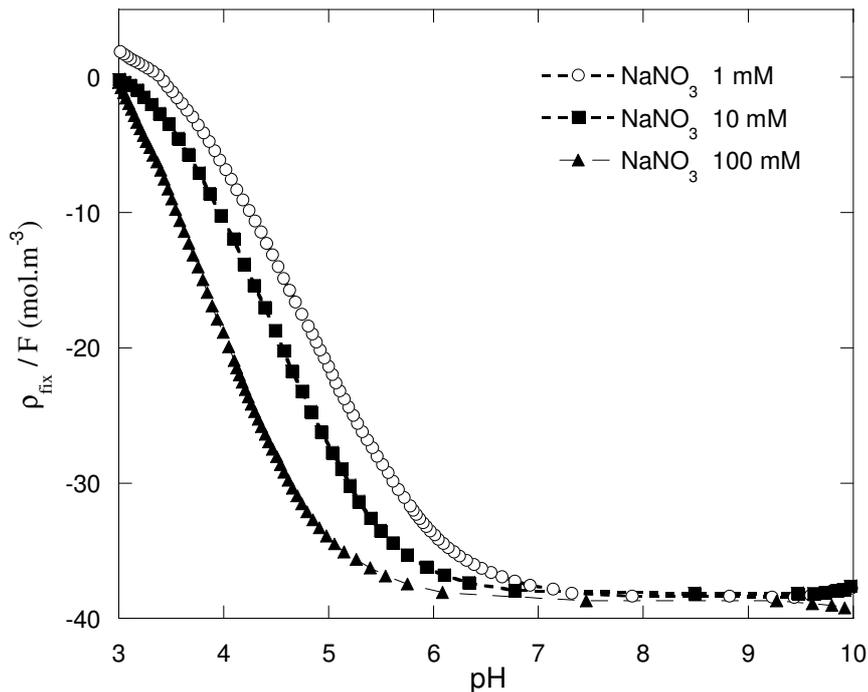


Figure III-1. Evolution de la concentration volumique de charge du CMD avec le pH.

Les courbes de concentration volumique de charge (Figure III-1) varient en fonction du pH entre  $-38$  et  $0 \text{ mol.m}^{-3}$  en raison de la protonation des fonctions carboxyliques à mesure que le pH baisse. Les courbes varient également avec la force ionique de par les interactions électrostatiques existant entre la macromolécule chargée et les protons en solution. Pour un ordre de grandeur en concentration ionique à pH fixé (compris entre pH 4 et pH 5,5), la densité de charge volumique augmente en valeur absolue d'environ  $5 \text{ mol.m}^{-3}$ .

Pour une macromolécule de type mou et perméable, comme c'est le cas pour le polysaccharide étudié ici, la charge totale de la macromolécule correspond à l'intégration sur tout l'espace intramoléculaire de la densité volumique de charge locale (Rotureau *et al.*, 2007). Cette charge dépend de plusieurs paramètres qui sont l'extension de la macromolécule

suivant la composante radiale du système de coordonnées sphériques, la force ionique du milieu et le pH dont l'influence est due à la nature amphotère des sites chargés dans la macromolécule. L'isotherme d'adsorption locale de protons est déterminé par la contribution chimique de l'interaction entre le site carboxylique et le proton, et la contribution électrostatique liée à la distribution de potentiel à l'interface molle entre macromolécule et solution aqueuse (Duval *et al.*, 2002)

A haute salinité (NaNO<sub>3</sub> 100 mM), le potentiel électrostatique dans la macromolécule tend vers une valeur nulle. La contribution électrostatique est alors négligeable, et seule la composante chimique intervient dans l'évaluation de la densité de charge  $\rho_{\text{fix}}$ . Ainsi, la densité maximale de charges peut être déterminée simplement. Elle correspond dans notre système à une charge de -38 mol.m<sup>-3</sup>. A forces ioniques plus basses (NaNO<sub>3</sub> 1 et 10 mM), le potentiel électrostatique augmente. La contribution électrostatique à l'isotherme d'adsorption est en conséquence plus importante. La densité volumique de charge est cette fois due aux contributions électrostatique et chimique de l'interaction proton-macromolécule.

A une valeur de pH donnée, la quantité de charges titrables est d'autant plus élevée que la force ionique du milieu augmente. Ceci s'explique par l'écrantage des charges fixes localisées dans la macromolécule par les ions libres dans la solution. Rotureau *et al.*, (2007) ont observé des résultats comparables aux nôtres sur toute la série de polysaccharides chargés qu'ils ont étudiés. Ils ont estimé suivant ce comportement que la macromolécule pouvait être assimilée à une particule homogène et sphérique. La contribution de la densité volumique de charge à l'isotherme est dans une telle configuration purement chimique lorsque la concentration en sel est suffisamment élevée. En effet, la différence entre les données de titrage en fonction de la force ionique est directement corrélée à l'amplitude de la distribution locale du potentiel électrostatique.

L'analyse des données de CMD semblables à celui-ci (Rotureau *et al.*, 2007) a montré que le formalisme théorique développé par Duval (Duval *et al.*, 2005b, Rotureau *et al.*, 2007) permettait de décrire les variations de charge à différentes forces ioniques en fonction du pH.

Le principe de ce formalisme consiste à résoudre l'équation de Poisson- Boltzmann non linéaire sur la base d'un modèle théorique où la dépendance de la densité volumique de charge en fonction de la force ionique ou du potentiel électrostatique local est prise en compte par l'intermédiaire d'une équation de Langmuir-Freundlich pour les fonctions de type carboxylate. Ensuite la densité de charge issue de cette résolution est intégrée sur tout l'espace de la macromolécule pour avoir la quantité totale de charge qui est mesurée par titrage

potentiométrique. Une itération est ensuite menée entre les paramètres caractéristiques de l'isotherme à savoir le nombre de charges ou la densité maximale de charges, et le pK des sites amphotères. La variation de ces deux paramètres permet d'obtenir des résultats d'intégration de la densité volumique de charge qui sont comparés alors aux valeurs expérimentales issues des titrages potentiométriques. La résolution itérative continue jusqu'à ce qu'il soit possible de reproduire les densités volumiques de charges à toutes les forces ioniques.

### III.1.2. / Degré de substitution

Le degré de substitution ( $DS$ ) des fonctions carboxyliques du CMD est déterminé en considérant les masses molaires de l'unité monomérique du dextrane non modifié (162 g/mol), et du groupement carboxylméthyl greffé (81 g.L<sup>-1</sup>). Le taux de substitution est alors déterminé à l'aide de la relation suivante (Gernandt *et al.*, 2003) :

$$DS = \frac{162Q}{1-80Q} \quad (\text{III-2})$$

où  $Q$  est la charge du polyion (exprimée en mol.g<sup>-1</sup>) correspondant à la quantité équivalente de protons ayant réagit avec le carboxylate par unité de masse du polyion. Le degré de substitution a été obtenu à NaNO<sub>3</sub> 100 mM (tableau III-1), où on a principalement une contribution purement chimique de l'interaction entre le proton et la charge carboxylique.

[NaNO <sub>3</sub> ] (mM)	100
Charge $Q$ mesurée (milli éq.g <sup>-1</sup> )	2,47 ± 0,21
DS (%)	49,8 ± 4,9

Tableau III-1. Constantes protolytiques caractéristiques du CMD

### III.1.3. / Constante de dissociation apparente des fonctions carboxyliques

L'acidité des groupements fonctionnels varie avec le degré d'avancement de la réaction  $\alpha_A$  qui est fonction du  $pH$  du milieu (Morlay *et al.*, 1998). La variable  $\alpha_A$  est un paramètre qui permet de suivre la dissociation de la charge de la macromolécule. On peut remonter ainsi, à mi-dissociation, à la constante apparente de dissociation de la charge. Une

méthode classique pour les polymères de faible acidité, consiste à utiliser l'équation étendue de Henderson-Hasselbach définie de la manière suivante (Morlay *et al.*, 1998) :

$$pH = pK_m^H + n \log\left(\frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A}\right) \quad (\text{III-3})$$

où  $pK_m^H$  est la constante apparente de dissociation à  $\alpha_A = 0,5$  (mi-dissociation) et  $n$  une constante empirique représentant les forces électrostatiques intramoléculaires caractéristiques des polyélectrolytes.

NaNO <sub>3</sub>	$pK_m^H$
1 mM	4,90
10 mM	4,60
100 mM	4,3

Tableau III-2. Valeurs de  $pK_m^H$  effectifs du CMD

Les valeurs de  $pK_m^H$  trouvées sont comprises entre 4 et 5 (Tableau III-2), gamme généralement admise pour les fonctions carboxyliques (Morlay *et al.*, 1998). Cependant, elles ne sont pas constantes. En effet, il s'agit de constantes apparentes qui varient en raison de la contribution électrostatique mentionnée ci-dessus. La valeur de  $pK_m^H$  qui s'approche le plus de la valeur intrinsèque (contribution purement chimique liée à l'interaction entre protons et sites amphotères) est celle à force ionique élevée où les interactions électrostatiques entre les charges carboxylates de la macromolécule sont écrantées.

## III.2. / ANALYSE CONDUCTIMETRIQUE DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE

### III.2.1. / Effet conjugué de la force ionique et de la concentration en polyion

Les travaux portant sur la conductimétrie des particules colloïdales chargées non déformables sont les plus répandus dans la littérature (Dukhin et Derjaguin, 1974 ; Saville, 1979 ; O'Brien, 1981, 1983 ; Midmore et O'Brien, 1988 ; Carrique *et al.*, 2002, 2005 ; Cuquejo *et al.*, 2006). A notre connaissance, des études se rapportant aux systèmes perméables notamment en régime concentré et à des gammes étendues de forces ioniques sont inexistantes. La plupart des expressions analytiques relatives à la conductivité des systèmes

perméables reposent sur une base exclusivement théorique. Il s'agit de modèles issus de la résolution d'équations électrocinétiques qui gouvernent à la fois la conductivité électrique des particules colloïdales et les phénomènes électrophorétiques associés. Leurs solutions permettent d'obtenir les distributions de potentiel électrique, les concentrations locales des ions, et la vitesse du flux de solvant desquelles sont déduites le courant électrique et la conductivité de la suspension (Liu et Keh, 1998).

Lorsque des particules colloïdales chargées en suspension sont soumises à l'effet d'un champ électrique externe, elles migrent en entraînant dans leur mouvement le solvant, et un courant électrique est généré. La conductivité de la suspension, résultant des contributions des conductivités individuelles des ions et des macromolécules, est sensible aux profils de concentration des différentes espèces ioniques, et à leurs conductivités ioniques équivalentes associées. A l'issue de l'analyse qualitative de nos résultats, nos données seront confrontées aux modèles décrivant la conductimétrie des particules colloïdales sphériques chargées.

L'étude de la conductivité électrique du carboxyméthyl-dextrane a été réalisée à différentes concentrations massiques en fonction de la concentration molaire en sel ajouté. Les mesures ont été menées dans des gammes de concentration relativement larges pour analyser l'effet conjugué de la force ionique et de la concentration en polyion sur notre système.

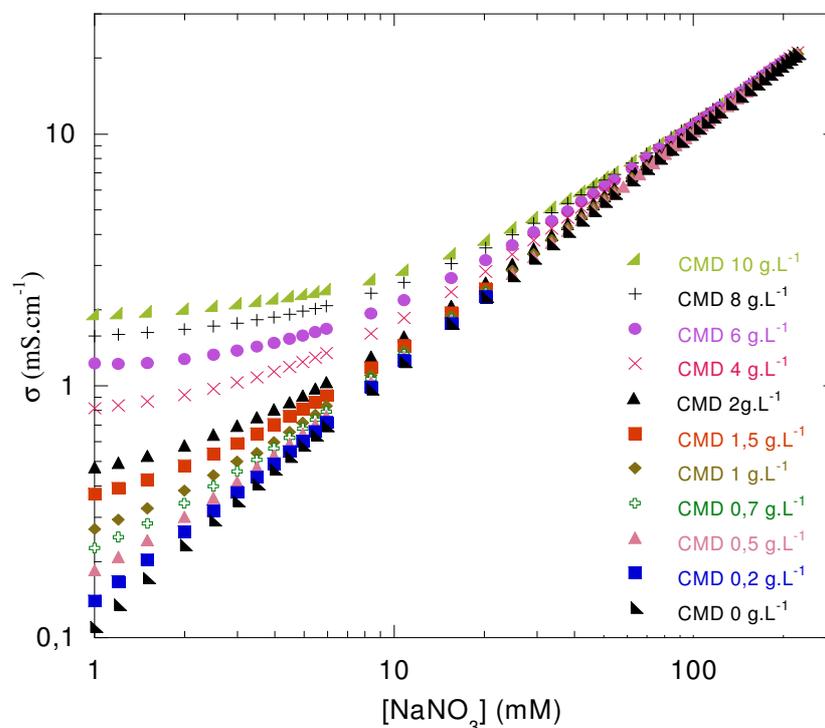


Figure III-2. Conductivité électrique  $\sigma$  de la suspension de carboxyméthyl-dextrane en solution saline de  $\text{NaNO}_3$  en fonction de la concentration en sel.

Sur la base des courbes obtenues (Figure III-2), on observe, quelle que soit la concentration en polyion, une augmentation de la conductivité électrique du système avec la concentration en  $\text{NaNO}_3$ .

Deux régimes peuvent être distingués. Le premier se situe dans la gamme des forces ioniques supérieures à 60 mM, pour lesquelles les courbes de conductivité du système tendent vers la même limite, et finissent par se superposer. La conductivité de la suspension  $\sigma$  croît avec la force ionique du milieu. Les charges du polyion ont alors une faible contribution à la conductivité totale du système qui se trouve progressivement réduite à celle de l'électrolyte seul. Ceci est imputable à l'écrantage par les ions présents en solution des charges portées par les segments de chaîne du polyion.

Le second régime est défini par des concentrations salines plus faibles où le profil de conductivité est caractérisé par des portions de courbes distinctes. La localisation de ces courbes de conductivité dépend significativement des concentrations en polyion. En effet, aux basses forces ioniques, les potentiels électrostatiques locaux dans la région interfaciale adjacente à la macromolécule (et dans son sein) sont alors élevés, ce qui induit une contribution plus importante du polyélectrolyte à la conductivité totale de la solution.

La conductivité totale du système  $\sigma$  est en première approximation la somme de celle de l'électrolyte  $\sigma_0$ , et de celle du polyion  $\sigma_p$  :

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_p \quad (\text{III-4})$$

L'électrolyte intervient dans la conductivité de la suspension par les anions et cations qui le composent. La contribution du polyion est due à sa charge effective, définie comme la résultante de la charge intrinsèque de la macromolécule, et des ions mobiles présents dans la macromolécule. La contribution de la macromolécule à la conductivité totale du système a été calculée par différence entre les conductivités totales  $\sigma$  et les conductivités de l'électrolyte  $\sigma_0$  pour chaque force ionique.

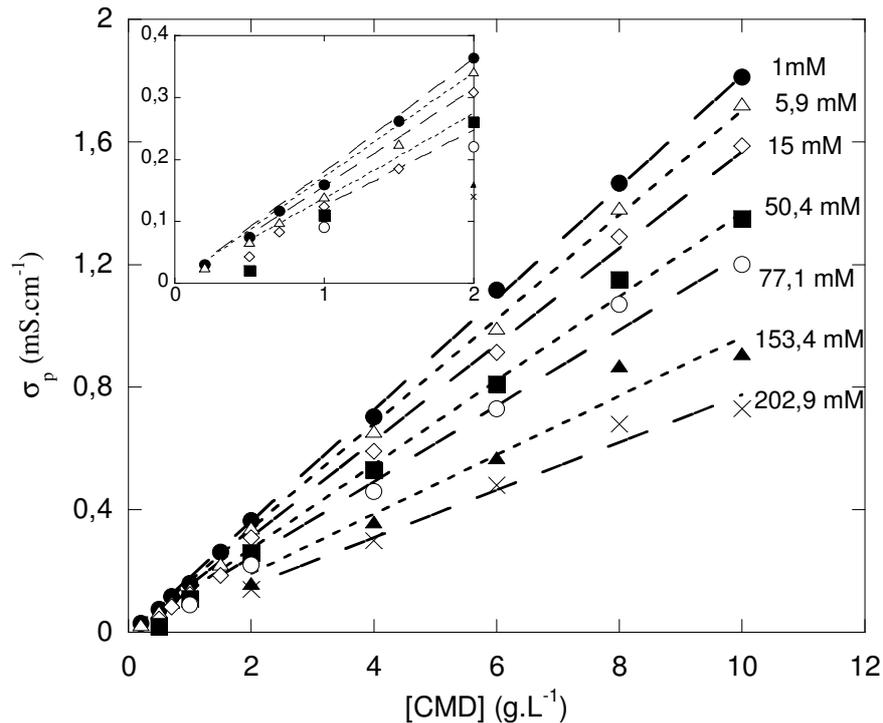


Figure III-3. Evolution de la contribution des macromolécules à la conductivité totale du système en fonction de CMD à différentes salinités en  $\text{NaNO}_3$ . (Les lignes discontinues ont été tracées pour faciliter la lecture de la figure)

Sur toute la gamme de force ionique (Figure III-3), la contribution de la macromolécule à la conductivité totale du système augmente linéairement avec la concentration massique en polyion. La pente associée à chaque courbe peut être assimilée à une conductivité électrique spécifique effective du polyion. La force ionique diminue significativement cette conductivité spécifique. Cet effet va dans le sens d'un écrantage des charges de la macromolécule à haute force ionique.

L'expression et l'exploitation de la conductivité de la macromolécule  $\sigma_p$  ont fait l'objet de diverses approches théoriques. Plusieurs modèles ont, ainsi, été proposés pour expliquer et prédire la conductivité des polyélectrolytes en solution. Dans les paragraphes suivants leur principe est décrit et leur validité est analysée à la lumière des résultats expérimentaux acquis.

### III.2.2. / Modèle de condensation ionique de Manning

#### III.2.2.a. / Conditions de condensation ionique

Sur la base de sa théorie de condensation des contre ions, Manning (1981) a proposé un modèle d'interprétation des propriétés de transport pour les polyélectrolytes linéaires et rigides en solution non saline (Manning, 1967, 1970), puis en solution très faiblement saline (Devore et Manning, 1974 ; Manning, 1981). Elle consiste à représenter la chaîne de polyélectrolyte comme un cylindre sur lequel les charges monovalentes sont réparties à égale distance. Les interactions sont caractérisées par  $\xi$  le paramètre de charge ou paramètre de Manning (Bizzari *et al.*, 1990 ; Bordi *et al.*, 1999).

$$\xi = \frac{l_B}{b} \quad (\text{III-5})$$

Ce paramètre sans dimension est défini comme le rapport entre la longueur de Bjerrum  $l_B$ , et la distance intercharge  $b$ .

Deux cas de figure peuvent se présenter. Lorsque le paramètre de charge franchit la valeur seuil définie par :

$$\xi = \frac{1}{|z_i|} \quad (\text{III-6})$$

où  $z_i$  est la valence du contre-ion associé à la charge du polyion, une fraction des contre ions reste totalement liée au polyion, et on parle alors de condensation des contre ions autour de la macromolécule. En revanche, en dessous de la valeur seuil du paramètre de charge, la condition  $l_B < b$  est établie. La condensation ionique n'a pas lieu, et les contre-ions sont alors dissociés de la chaîne de la macromolécule, et repartis dans la solution.

Dans l'eau, à 25°C, la distance de Bjerrum  $l_B$  est égale à 0,71 nm. La distance intercharge correspond, quant à elle, à une valeur statistique calculée à partir du rapport entre la longueur d'une unité de D-glucopyrannose ( $L$ ) et le degré de substitution expérimental du CMD (DS). suivant :

$$b = \frac{L}{DS} \quad (\text{III-7})$$

Le calcul montre que pour notre CMD le paramètre de charge  $\xi$  est inférieur à 1 (Tableau III.3). Cela signifie que la macromolécule n'est pas suffisamment chargée pour condenser les contre-ions monovalents. Toutes les charges sont, par conséquent, dissociées et les interactions électrostatiques répulsives intraparticulaires (entre sites voisins chargés) sont maximales. Localement, les chaînes du CMD peuvent être vues comme étirées, ce qui permet d'utiliser l'expression de la conductivité d'un polyélectrolyte rigide développée par Manning et d'autres auteurs.

	<i>DS</i> Nombre d'unités monomériques modifiées sur 100 unités	<i>L</i> Longueur caractéristique d'une unité monomérique de D-glucopyranose	<i>b</i> Distance intercharge = $L \cdot 100/DS$	$\xi$ paramètre de densité de charge	$a_p$ rayon du polyélectrolyte de forme cylindrique
CMD	$49,8 \pm 5$	0,51 nm*	$1,03 \pm 0,1$ nm	$0,69 \pm 0,07$	0,45 nm

\* d'après Ghimici *et al.*, 2005

Tableau III-3. Longueurs caractéristiques du carboxyméthyl-dextrane

### III.2.2.b. / Expression de la conductivité

La conductivité électrique d'une solution de polyion linéaire et rigide, de longueur de contour  $L_C$  constitué de  $M$  monomères, en milieu salin, est définie dans la limite de forte dilution, par (Wingrove *et al.*, 1979 ; Manning, 1981 ; Bordi et Cametti, 1986 ; Bizzari *et al.*, 1990) :

$$\sigma = \sigma_0 + 10^3 A_p C_p \quad (\text{III-8})$$

La contribution du polyion à la conductivité totale de la suspension est décrite dans le membre  $10^3 A_p C_p$ , où  $C_p$  est la concentration du polyion en monomol.L<sup>-1</sup> (produit de la concentration du polymère en g.L<sup>-1</sup> et de la charge du polyion en éq.g<sup>-1</sup>), et  $A_p$  un coefficient qui tient compte de l'interaction des ions avec le polyion selon :

$$A_p = |z_i|^{-1} \xi^{-1} \{B'(\lambda_i + \lambda_p) + B''(\lambda_i + \lambda_j)\} \quad (\text{III-12})$$

avec  $\lambda_i$  et  $\lambda_j$  les conductivités équivalentes respectives des cations et anions en solution ;  $B'$  et  $B''$  deux constantes définies selon (Manning, 1981):

$$B' = 1 - 1/3 \nu_j (\nu_i + \nu_j)^{-1} (z_i^2 - z_j^2) z_i^{-2} \quad , \quad (\text{III-13})$$

$$\text{et } B'' = -1/3 \nu_j (\nu_i + \nu_j)^{-1} (z_j/z_i)^2 \quad (\text{III-14})$$

où  $\nu_i$  et  $\nu_j$  correspondent respectivement au nombre d'ions d'espèces  $i$  et  $j$  dans la formule brute de l'électrolyte.

Pour les cations  $i$  et anions  $j$  de valence  $z_i = -z_j$  d'un électrolyte symétrique, la conductivité électrique de l'ion  $i$  est définie comme le produit de sa conductivité molaire  $\lambda_i$  et de sa concentration molaire  $C_i$ .

La conductivité molaire de l'espèce ionique  $i$  est donnée par (Lyklema, 1991) :

$$\lambda_i = \left[ \lambda_i^\infty - \frac{z_i^2 e_i^2 N_A \kappa}{6\pi\eta_0(1+\kappa a_i)} \right] \left[ 1 + \frac{z_i z_j e_i^2 (1/2)^2 \kappa}{12\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T (1+\sqrt{2}/2)} \right] \quad (\text{III-9})$$

où  $\lambda_i^\infty$  et  $a_i$  sont respectivement la conductivité équivalente à dilution infinie et le rayon de l'ion  $i$ ,  $\kappa$  la constante d'écran de Debye définie suivant :

$$\kappa = \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2N_A e_l^2 I} \right)^{-1/2} \quad (\text{III-10})$$

$I$  la force ionique à laquelle contribuent tous les ions de l'électrolyte selon :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 C_i \quad (\text{III-11})$$

Dans la relation (III-12), la conductivité équivalente  $\lambda_p$  du polyion ne dépend ni de la concentration en polyélectrolyte, ni du paramètre de densité de charge  $\xi$ , mais varie avec la valence et la concentration des ions de la solution saline à travers la constante d'écrantage de Debye  $\kappa$  selon (Ross *et al.*, 1975 ; Kowblansky *et al.*, 1977 ; Wingrove *et al.*, 1979) :

$$\lambda_p = \frac{F}{300} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{3\pi\eta e_l} \ln |\kappa a_p| \quad (\text{III-15})$$

où  $F$  est la constante de Faraday et  $a_p$ , le rayon du polyélectrolyte de forme cylindrique.

### III.2.2.c. / Application du modèle de Manning

L'application de ce modèle à notre système a consisté en une étude comparative des coefficients  $A_p$  *expérimentaux* déduits de la relation (III-8) et  $A_p$  *théoriques* obtenus par calcul avec la relation (III-12) sur la base de la distance intercharge  $b$  du CMD présenté au tableau III-3. Etant donné que le modèle de Manning est limité au régime dilué en polyélectrolyte et aux faibles salinités (Wingrove *et al.*, 1979 ; Bordi et Cametti., 1986 ; Bizzari *et al.*, 1990 ; Ghimici *et al.*, 2005 ; Manning, 1981), nous avons restreint notre étude aux concentrations de CMD inférieures à 2 g.L<sup>-1</sup> et aux forces ioniques inférieures ou égales à 20 mM. Pour la détermination des  $A_p$  *théoriques*, le rayon du cylindre représentant le polyion a été calculé en sommant les longueurs interatomiques estimées sur la moitié d'une unité de

D-glucopyranose et le groupement carboxyméthyle qu'elle porte. La valeur de  $a_p = 0,45$  nm a ainsi été obtenue (Tableau III-3).

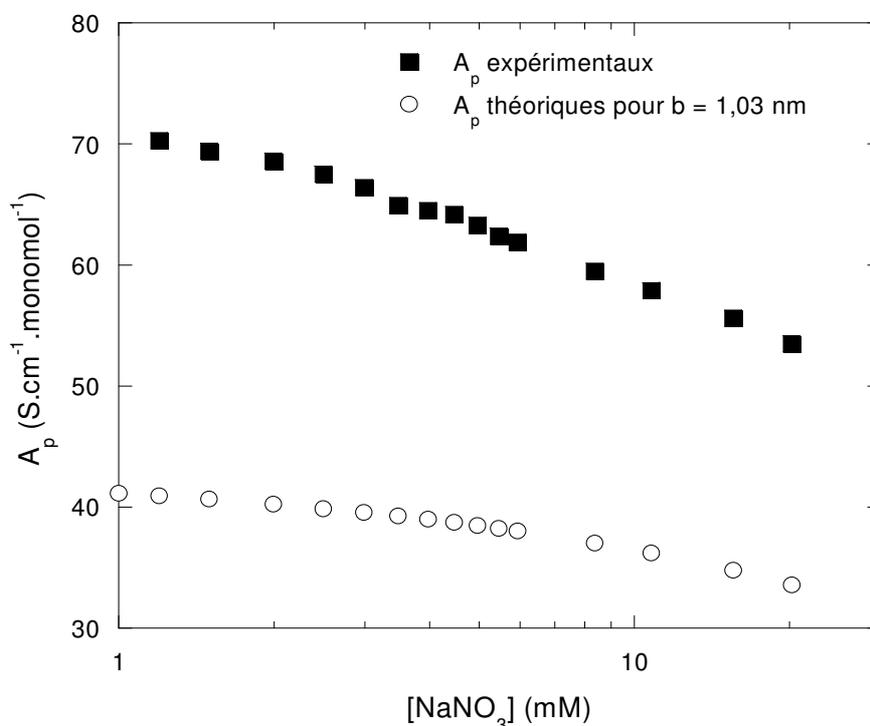


Figure III-4. Coefficients  $A_p$  en fonction de la concentration en sel.

Les courbes expérimentale et théorique (Figure III-4) ont la même tendance, mais les valeurs théoriques de  $A_p$  sont largement sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Ce constat est loin d'être isolé. En effet, la même observation a été faite par Ross *et al.* (1975), Wingrove *et al.* (1979), et Kowblansky *et al.* (1977). Wingrove *et al.* (1979) ont notamment étudié la conductivité des polysaccharides dont le i-Carraghénine et l'héparine en solution saline de NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ils ont observé par le calcul et l'expérimentation, en plus d'un écart entre les données théoriques et expérimentales, une diminution des coefficients  $A_p$  lorsque la concentration du fond ionique augmente. Selon Ross *et al.* (1975) dont les travaux ont porté sur la molécule d'ADN, la principale source d'incertitude dans le calcul théorique  $A_p$  réside dans la détermination de la conductivité équivalente  $\lambda_p$ .

L'expression de  $A_p$  dépend de deux grandeurs majeures que sont le rayon du modèle cylindrique attribué à la conformation du polyélectrolyte, et la distance intercharge statistique calculée sur la base d'une structure complètement étirée du polyion.

Les calculs effectués avec des valeurs significativement différentes du rayon du cylindre ont montré que cette grandeur n'affecte que très peu la valeur de la conductivité équivalente  $\lambda_p$  et donc la valeur de  $A_p$ . Ce ne sont donc pas les dimensions du modèle cylindrique qui sont à l'origine de la forte différence entre les courbes de la figure III-4.

L'écart entre la théorie et l'expérimentation suggère que la distance intercharge à la base du calcul de  $A_p$  théorique est sous-estimée. La valeur de  $b$  pour laquelle les deux courbes s'accorderaient dans la gamme de forces ioniques comprise entre 1 et 20 mM, est située entre 1,63 nm et 1,76 nm comme le montre la figure III-5.

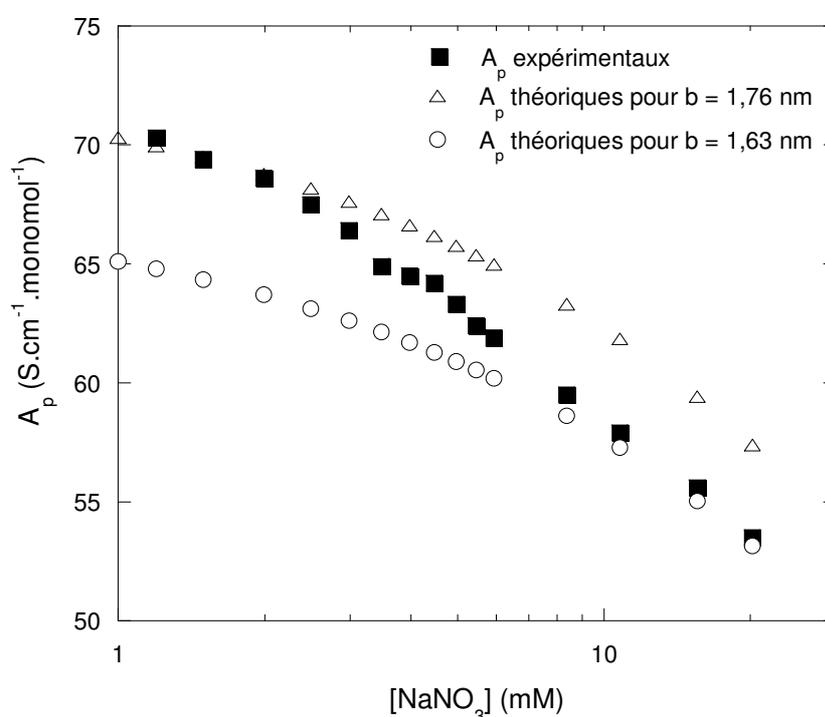


Figure III-5. Coefficients  $A_p$  en fonction de la concentration saline.

La valeur de  $b$  théorique est donc 1,69 +/- 0,06. Cette valeur est significativement différente du  $b = 1,03$  nm provenant de la détermination de la charge par titrage potentiométrique, malgré une incertitude associée estimée à 10 %. La comparaison des deux données pose le problème de la sensibilité du modèle de Manning. Pour prendre en compte l'analyse de sensibilité, une approche est de procéder à l'étude comparée de la contribution de la conductivité expérimentale de la macromolécule avec sa conductivité théorique calculée sur la base des  $b$  théoriques suggérés par le modèle dans les conditions de basse force ionique. Le

cas de  $b = 1,69$  nm a ainsi été étudié. Les calculs ont, par ailleurs, été effectués pour différentes forces ioniques, et toutes les courbes (non représentées ici) ont montré une contribution croissante de la macromolécule avec la concentration en polyion. Cependant, un accord non satisfaisant a été trouvé entre les valeurs expérimentales et théoriques pour des concentrations pondérales en macromolécule inférieure à  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , et des forces ioniques plus faibles que 10 mM. Ce constat atteste que le  $b = 1,69$  nm suggéré par le modèle de Manning est significativement différent de la valeur de la distance intercharge  $b = 1,03 \pm 0,1$  nm déterminée à partir du titrage potentiométrique. Notre système n'est donc pas compatible avec la théorie de Manning dans les conditions indiquées ci-dessus.

En élargissant le champ de concentration massique jusqu'à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  dans les conditions de force ionique relativement élevée, le modèle de Manning conduit à des valeurs de  $b$  théoriques comprises entre 1,9 nm et 2,6 nm comme le montre la figure III-6. Ces valeurs élevées sont encore significativement différentes du  $b_{\text{expérimental}} = 1,03$  nm. Les effets conjugués des interactions intermoléculaires importantes lorsque la concentration du polyion augmente, et l'écrantage des charges de la macromolécule à haute force ionique, sont relativement importants dans de telles conditions d'étude. Cela apporte autant de limites au modèle de Manning.

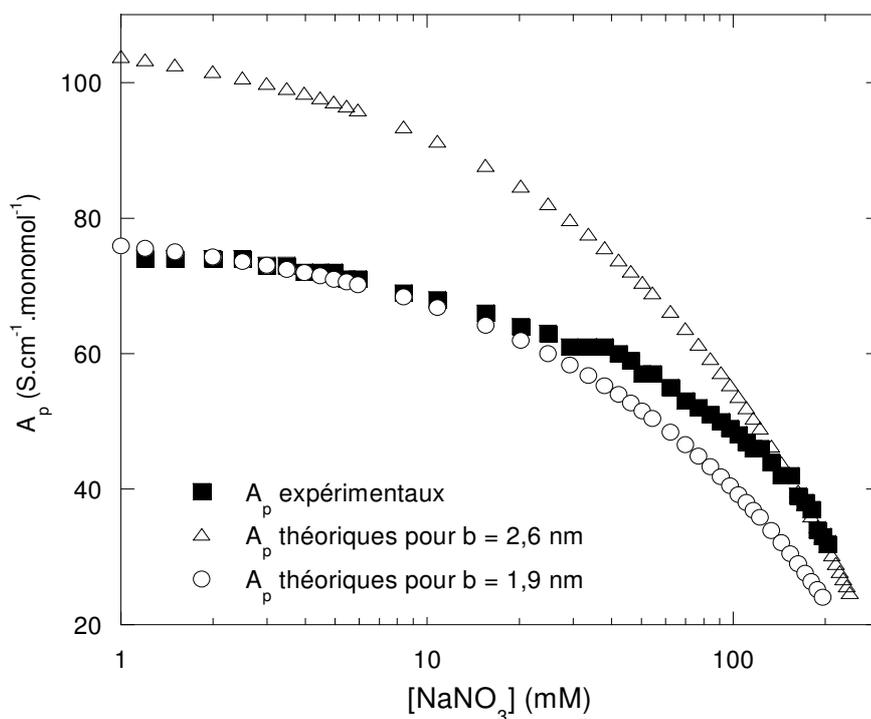


Figure III-6. Coefficients  $A_p$  en fonction de la concentration en sel dans le domaine complet de salinité étudié.

Les valeurs élevées de  $b$  théoriques obtenues suivant le modèle de Manning, suggèrent un polyélectrolyte moins chargé que celui caractérisé expérimentalement. Il convient de souligner que le modèle de Manning est défini en termes de condensation ou non-condensation des contre-ions pour le polyélectrolyte. En dehors donc du phénomène de condensation, cette théorie exclut, par exemple, toute interaction entre particules voisines, ou entre sites voisins chargés dans la particule; ce qui n'est pas tout à fait le cas puisque les charges portées par les segments de chaînes présents dans le polyélectrolyte peuvent, non seulement interagir électrostatiquement avec le nuage ionique, mais aussi entre elles à faible salinité.

La théorie de Manning est une vision moléculaire ou microscopique de la conductivité de la macromolécule. A l'issue de l'analyse effectuée sur notre système, elle n'est, apparemment, pas adéquate pour reproduire de manière satisfaisante les valeurs expérimentales de conductivité ou les coefficients  $A_p$  déduits des résultats expérimentaux. Le modèle de Manning, en effet, ne tient pas compte d'une part des interactions intramoléculaires entre sites voisins qui peuvent être particulièrement importantes lorsque le polyion est fortement chargé et d'autre part des interactions électrostatiques entre particules qui deviennent élevées quand la suspension colloïdale est suffisamment concentrée pour qu'il y ait recouvrement des doubles couches électriques. Il convient alors de donner une description plus colloïdale au système de manière à reproduire les données expérimentales recueillies.

### II.2.3. / Approche de Bizzarri et al.

Bizzarri *et al.* (1990) ont suggéré une autre approche dans laquelle les polyélectrolytes en solution sont considérés comme des sphères à surface chargée. La distribution des contre-ions de la double-couche et des ions de la solution dans l'environnement de la macromolécule est donnée par l'équation de Poisson-Boltzmann. La conductivité totale de la solution est décrite comme la somme des contributions des ions libres en solutions  $\sigma_0$  et de la charge effective de la macromolécule  $\sigma_p$  (équation III-4). En considérant que les ions libres sont en milieu continu, et se comportent comme des charges ponctuelles non interagissantes, leur conductivité est définie comme la somme des contributions individuelles selon la relation :

$$\sigma_0 = C_i |z_i| e_l \mu_i + C_j |z_j| e_l \mu_j \quad (\text{III-16})$$

avec  $\mu_i$  et  $\mu_j$  les mobilités respectives des cations et anions dans la limite des dilutions infinies;  $C_i$  et  $C_j$  les concentrations molaires respectives des cations et des anions dans la solution.

La conductivité du polyélectrolyte  $\sigma_p$  dépend de sa charge effective  $C_p n^* e_l |z_p|$  :

$$\sigma_p = c_p n^* e_l |z_p| \mu_p \quad (\text{III-17})$$

où  $z_p$  est la valence des groupements chargés du polyion, et  $\mu_p$  la mobilité, liée en première approximation au potentiel de surface du polyion  $\psi_0$  suivant la relation :

$$\mu_p = \psi_0 \varepsilon / 4\pi\eta \quad (\text{III-18})$$

$$\varepsilon = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (\text{III-19})$$

L'originalité de ce modèle réside dans la vision colloïdale qu'il donne de la conductivité électrique abordée à une échelle moléculaire par Manning. Dans ce modèle, la mobilité du polyion ne dépend que du potentiel de surface de la macromolécule. Une telle description est approximative, car elle ne tient pas compte de l'environnement interne du polyion. En effet, elle est inappropriée aux objets perméables, et physiquement inexacte pour notre système, puisqu'elle conduirait à négliger toutes les charges localisées dans la macromolécule. La bonne approche consisterait à prendre en compte la répartition tridimensionnelle des charges de la macromolécule. En effet, dans l'interface des particules perméables, la distribution de potentiel dépend à la fois de la densité des charges intrinsèques et des ions mobiles présents dans son environnement. En d'autres termes, la charge effective de la macromolécule gouverne le potentiel électrique de la macromolécule. En plus de cela, la notion d'hétérogénéité de la couche perméable ou interface diffuse, introduite par Duval, et relative à la variation des propriétés interfaciales de la macromolécule depuis le cœur jusque vers la solution électrolytique doit être prise en compte particulièrement à basses forces ioniques.

En outre, Bizzarri *et al.* reconnaissent eux-mêmes les limites de leur modèle. Ils soulignent que plusieurs facteurs, dont les effets de relaxation liés à la dissymétrie du nuage ionique autour de la macromolécule, la corrélation entre contre-ions à haute force ionique, la variation du potentiel électrostatique en fonction de la taille, n'ont pas été pris en compte dans l'élaboration de celui-ci. Une expression physiquement plus exacte de la mobilité aurait reposé sur une équation électro-hydrodynamique, qui intègre tous les paramètres caractéristiques des interactions hydrodynamiques entre particules pour un système concentré, et électrostatiques entre les charges du polyion pour tenir compte du recouvrement des doubles couches électriques en régime concentré. En combinant ces paramètres à la perméabilité hydrodynamique qui caractérise la pénétration du flux hydrodynamique dans la

macromolécule en régime dilué, il serait possible de couvrir tous les types de particules sphériques colloïdales, et l'effet associé de leurs différents régimes de concentrations sur la conductivité des suspensions.

### III.2.4. / Approche de Ohshima

Ohshima (2000) a tenu compte d'une partie de ces derniers paramètres. En effet, il a introduit le paramètre de perméabilité hydrodynamique mais dans des conditions très restrictives; conditions dans lesquelles il néglige les interactions électrostatiques interparticulaires, à savoir, les recouvrements de doubles couches électriques entre particules adjacentes, et les interactions hydrodynamiques entre particules qui peuvent survenir pour des systèmes concentrés. Son approche, est valable pour un système de particules homogènes et isolées dans des conditions de haute force ionique, et dans le cadre de l'approximation de Debye- Hückel pour des potentiels pas très importants. Dans ce modèle analytique où  $\kappa a \gg 1$ , Ohshima suggère un modèle de cellule (Figure III-7) dans lequel la particule de rayon  $a$  est entourée d'une couche sphérique concentrique virtuelle de rayon  $e$  de la solution électrolyte telle que la fraction volumique de la suspension  $\phi$  est caractérisée par celle d'une entité selon :

$$\phi = \left(\frac{a}{e}\right)^3 \quad (\text{III-20})$$

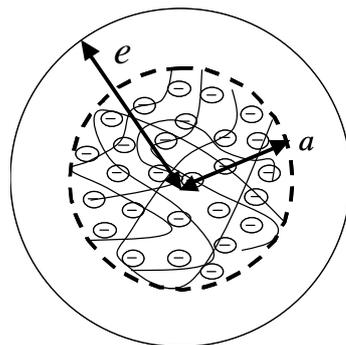


Figure III-7. Modèle de cellule d'après Ohshima

En admettant que l'électrolyte est constitué de  $N$  espèces ioniques mobiles de valence  $z_i$ , avec un coefficient de drainage  $\alpha_i$  (caractérisant le drainage des ions dans l'électrolyte), la conductivité électrique de la solution d'électrolyte est définie par :

$$\sigma_0 = \sum_{i=1}^N \frac{z_i^2 e_l^2 n_i^\infty}{\alpha_i} \quad (\text{III-21})$$

$$\text{avec } \alpha_i = \frac{|z_i| e_l^2 F}{\lambda_i^\infty} \quad (\text{III-22})$$

La conductivité relative de la solution de polyélectrolyte, normalisée par la conductivité de l'électrolyte est :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \phi \frac{e_l \psi_{DON}}{k_B T} \frac{\sum_{i=1}^M z_i^3 n_i^\infty / \alpha_i}{\sum_{i=1}^M z_i^2 n_i^\infty / \alpha_i} \quad (\text{III-23})$$

$$\text{où } \psi_{DON} = \frac{\rho_{fix}}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa^2} \quad (\text{III-24})$$

est le potentiel de Donnan obtenu dans les conditions d'électroneutralité resultat de la balance au sein de la particule entre charges dûs aux ions mobiles et aux segments de chaine chargés portés par le polyion.

Les conductivités relatives ont été calculées selon l'équation (III-23) pour 4 concentrations massiques de CMD, et comparées au rapport expérimental entre la conductivité mesurée de la solution d'électrolyte (particules plus ions) et celle de l'électrolyte. L'équation (III-23) est valable dans le cas où le rayon de la sphère est très grand devant l'épaisseur caractéristique de la double couche ( $\kappa a \gg 1$ ). Cette condition est remplie à haute force ionique. Le potentiel de Donnan  $\psi_{DON}$  est alors supposé égal au potentiel électrostatique interne de la macromolécule, qui est faible à haute force ionique. Pour notre système, le potentiel de Donnan a été évalué à partir de la densité volumique de charges fixes  $\rho_{fix}$  déterminée sur la base des données du titrage potentiométrique (section III.1.1) dans les conditions de haute force ionique (100mM) et  $\text{pH} \gg \text{pK}_A$ , et du diamètre hydrodynamique moyen obtenu également à 100 mM pour une concentration en polyion de  $1 \text{g.L}^{-1}$  (section III.4.1).

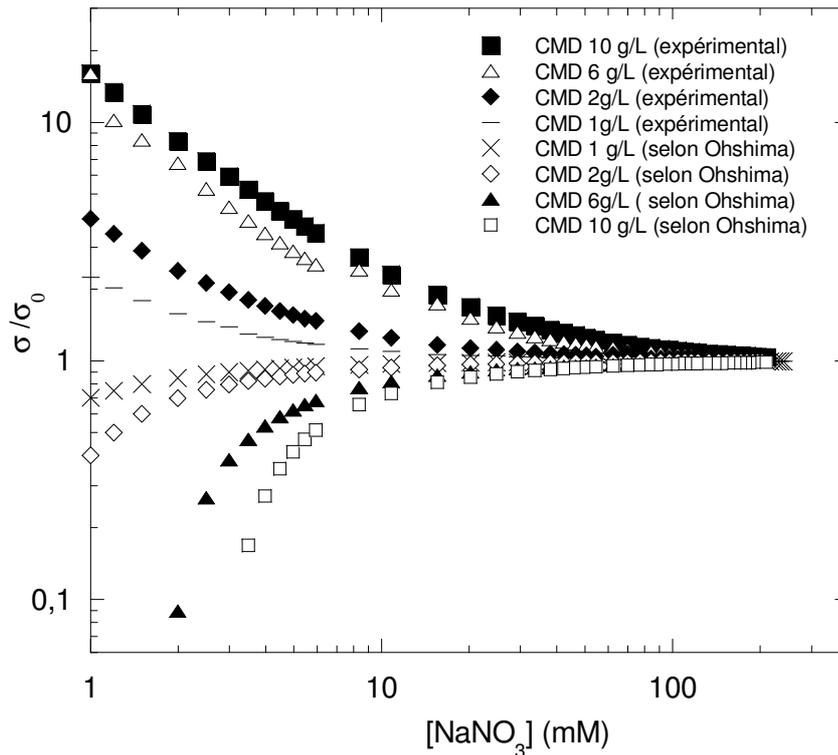


Figure III-8. Conductivités relatives mesurées ou calculées suivant l'équation III-23 à différentes concentrations massiques en CMD.

Les courbes mesurées et calculées montrent des comportements antinomiques (Figure III.8). Expérimentalement, on observe une augmentation du rapport  $\sigma/\sigma_0$  quand la force ionique diminue. En revanche, les courbes issues du modèle de Ohshima sont caractérisées par une diminution de ce rapport quand la force ionique diminue. Vers les hautes forces ioniques, tous les rapports tendent vers l'unité en raison de la contribution dominante de l'électrolyte. Il convient de souligner que les courbes expérimentales et les courbes théoriques, bien qu'ayant tendance à se rapprocher à haute force ionique, ne se superposent pas. Cette différence provient du calcul des rapports de conductivité selon Ohshima. Par contre, dans les conditions de forces ioniques relativement faibles, on obtient une série de courbes distinctes avec des courbures variables. Pour une force ionique donnée, l'amplitude des rapports de conductivité par rapport à la valeur unitaire diminue avec la concentration massique selon le modèle de Ohshima. De manière évidente, le modèle de Ohshima n'est pas adapté pour expliquer les résultats car il souffre d'un grand nombre de limitations qui ont été indiquées précédemment.

Jusqu'ici, la littérature ne fait pas cas de travaux réalisés sur la conductimétrie des particules perméables. En effet, les théories relatives aux particules dures recouvertes d'une couche polyélectrolyte ont connu un développement assez récent avec principalement les

travaux de Ohshima (2000). L'étude des particules sphériques non déformables avec une surface chargée est récurrente. En analogie avec ce type de systèmes, une analyse qualitative de nos résultats peut être faite.

### III.2.5. / Approche de Carrique et al.

Carrique *et al.* (2003) ont étudié théoriquement l'effet spécifique du recouvrement des doubles couches électriques sur le comportement électrocinétique de suspensions concentrées de particules sphériques. Leur travaux, réalisés sur des particules colloïdales chargées répondant au modèle de sphère dure, présentent des courbes d'aspect similaire aux nôtres (Figure III-9). Ils ont ainsi observé, dans les conditions de basse force ionique ( $\kappa a < 2$ ) et haute fraction volumique ( $\phi > 0,14$ ) une différence relativement élevée ( $\Delta K > 80\%$ ) entre les différentes courbes de conductivité relative. Avec le modèle sans recouvrement des double-couches, il apparaît une diminution de la conductivité relative (ici  $K^*/K^\infty$ ) lorsque  $\kappa a$  (qui varie comme la force ionique) diminue. On observe même un léger maximum vers  $\kappa a = 13$  pour les fractions volumiques les plus basses. En revanche, lorsque les recouvrements de double-couche électrique sont pris en compte, le comportement est inverse, en accord qualitatif avec le comportement mesuré (Figure III-9). Ils expliquent les écarts entre les deux types de courbes par un recouvrement de doubles couches électriques des particules (2003).

A basse force ionique, l'extension des doubles couches électriques est maximale. Ainsi toute augmentation de la fraction volumique du polyélectrolyte entraîne le recouvrement de celles-ci, d'où la croissance de la conductivité de la suspension avec la fraction volumique du CMD. Nous pouvons alors supposer que pour une force ionique donnée, l'augmentation de la fraction volumique entraîne des interactions interparticulaires importantes entre particules.

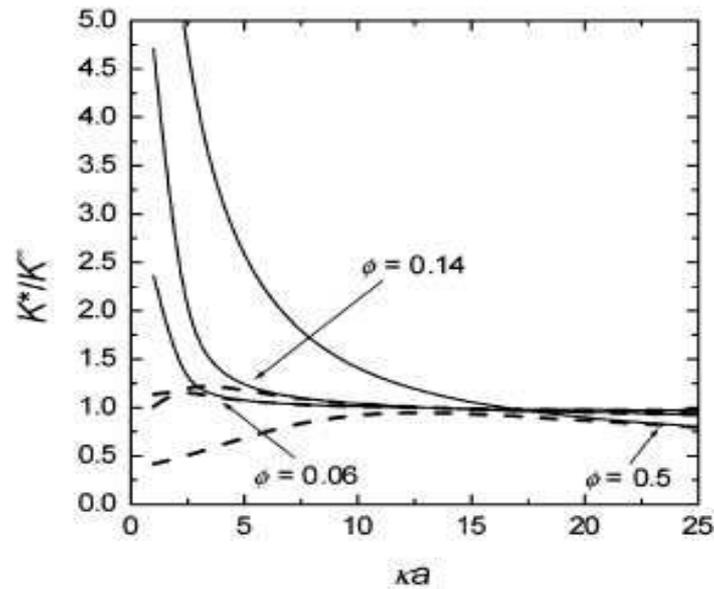


Figure III-9. Rapports entre les conductivités de la suspension ( $K^*$ ) et de l'électrolyte ( $K^\infty$ ) en fonction de  $\kappa a$  avec (-) et sans (- - -) recouvrement de double couche (d'après Carrique et al., 2003)

Cette interprétation est appuyée par le calcul des distances d'approche entre particules. Le cas de deux concentrations massiques a été mis en exergue pour une force ionique donnée dans le tableau III-4. La fraction volumique a été calculée sur la base de la relation :

$$\phi = \frac{C_p}{M_w N_A \left( \frac{4}{3} \pi R_H^3 \right)} \quad (\text{III-25})$$

où  $C_p$  est la concentration pondérale du polymère,  $R_H$  le rayon hydrodynamique minimal du polymère déterminé à haute force ionique par diffusion de rayonnement.

$C_p$	$\phi$	$e$ (nm)	$e - a$ (nm)	$\kappa^{-1}$ (nm) à $\text{NaNO}_3$ 1 mM
$1 \text{ g.L}^{-1}$	0,05	68	38,78	9,61
$2 \text{ g.L}^{-1}$	0,1	54	24,78	9,61

Tableau III-4. Distances interparticulaires calculées selon le modèle de cellule de Ohshima.

Les données qui figurent dans le tableau III-4 permettent de montrer qu'avec l'augmentation de la concentration massique du polyion, le rayon de la sphère concentrique virtuelle ( $e-a$ ) autour de la macromolécule diminue et se rapproche de l'extention de la double couche  $3 \kappa^{-1}$ ,

où les répulsions électrostatiques commencent à jouer un rôle important. Il y a donc géométriquement recouvrement des nuages ioniques.

Carrique *et al.* (2003) soulignent que l'application d'un champ électrique à la dispersion colloïdale altère la distribution des ions autour de la particule. Ainsi, quand la force ionique augmente, l'accumulation des ions de part et d'autre de la macromolécule donne lieu à la formation d'un dipôle qui modifie la migration de la macromolécule. Dès que les barycentres du nuage ionique et des charges de la macromolécule ne coïncident plus, la double couche de la macromolécule est polarisée. Le dipôle induit diminue la mobilité de la macromolécule avec comme conséquence la conductivité de la suspension qui dévient plus faible. Le maximum observé sur les courbes de conductivité de la figure III-9 autour de  $\kappa a = 13$  est caractéristique de cette polarisation de la double couche électrique.

Au regard des observations faites avec les modèles de sphère dure, il apparaît que l'augmentation de la conductivité électrique de nos données expérimentales à force ionique basse est due à un effet de recouvrement des doubles couches que le modèle de Ohshima ne permet pas de prendre en compte, puisque celui-ci ne retient que la contribution individuelle des particules à la conductivité totale.

La théorie de Ohshima a servi à expliquer à l'échelle macroscopique l'augmentation de la conductivité de notre système. Bien que ce fût le cas à haute force ionique, ce modèle ne suffit pas à décrire l'état de notre système dans les conditions de faible salinité. Le recouvrement des doubles couches de la macromolécule, négligé dans cette théorie, apparaît comme l'explication la plus plausible pouvant justifier la variation de la conductivité de différentes suspensions aux basses forces ioniques. C'est donc un paramètre qui joue un rôle primordial, et ne peut être occulté dans le cadre d'une description complète des systèmes colloïdaux perméables. Cette limite nécessite une autre approche qui devra être envisagée pour mettre en place un modèle plus élaboré. Cette approche doit tenir compte de toutes les caractéristiques du polyion, notamment la répartition tridimensionnelle des charges dans sa couche polyélectrolyte, sa perméabilité hydrodynamique et l'hétérogénéité de son interface adjacente à la solution électrolytique, dont les propriétés modifient les distributions de potentiel électrique notamment à faible salinité.

### **III.3. / ANALYSE ELECTROPHORETIQUE DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE**

Le comportement des macromolécules chargées en solution est gouverné par les phénomènes électrostatiques et hydrodynamiques liés à leur charge, leur conformation, leur taille, leur flexibilité, leur concentration, et à la force ionique du milieu. Ce comportement a été étudié dans le présent travail en combinant des mesures électrophorétiques et des mesures de taille hydrodynamique sur le CMD, en variant les conditions du milieu (force ionique et fraction volumique du polysaccharide).

Dans cette section nous décrivons les résultats des mesures électrophorétiques, qui constituent une approche pertinente du système, puisque le déplacement du polyion sous l'effet du champ électrique est nécessairement influencé par ses propriétés chimiques et conformationnelles. Nous avons examiné l'effet de la force ionique et de la concentration massique en polyion fixée à 1 g.L<sup>-1</sup> et 2 g.L<sup>-1</sup> sur la mobilité électrophorétique du CMD.

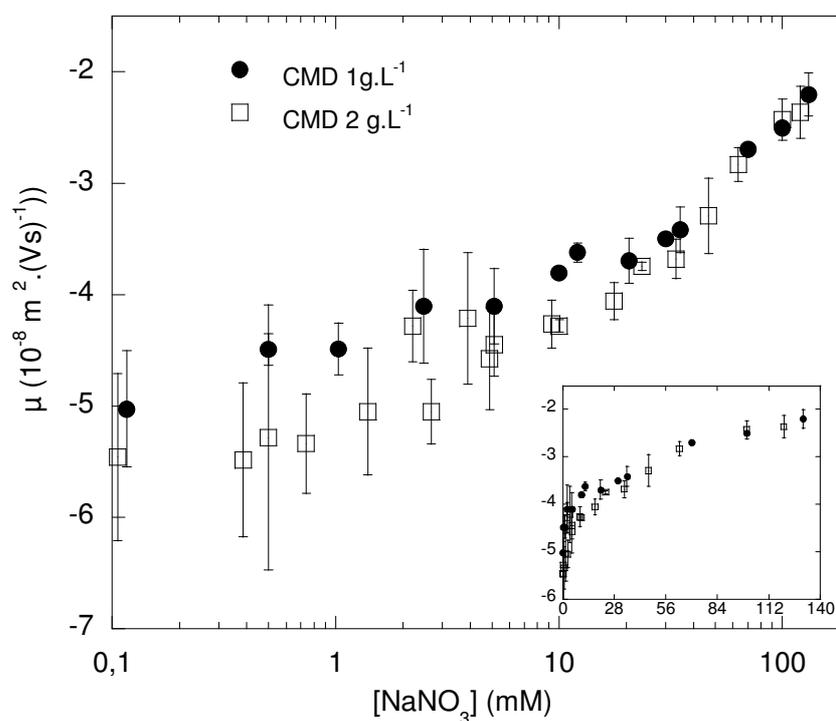


Figure III-10. Evolution des courbes de mobilité électrophorétique du CMD en fonction de la concentration saline en NaNO<sub>3</sub>.

La mobilité électrophorétique est de signe négatif dans tout le domaine de force ionique et de concentration massique du polyion étudié (figure III-10). Au pH de l'étude, compris entre 6,5 et 7,5, les groupements carboxylates portés par les segments de chaîne du

CMD sont dissociés, leur  $pK_m^H$  effectif à haute force ionique (100 mM) étant localisé à pH = 4,3 (cf section III.1.3).

La figure III-10 met en évidence le rôle conjoint de la force ionique et de la concentration massique du CMD sur la mobilité électrophorétique de celui-ci. D'une part, l'augmentation de la force ionique entraîne une diminution en valeur absolue de la mobilité, et d'autre part, l'augmentation de la concentration massique entraîne, mais seulement à faible salinité, une augmentation en valeur absolue de la mobilité. Ces deux comportements sont analysés successivement ci-dessous.

### III.3.1. / Rôle de la force ionique

Sur toute la gamme de force ionique examinée, la mobilité électrophorétique diminue en valeur absolue lorsque la salinité augmente. Les cations de la solution écrantent progressivement les charges carboxyliques du CMD, diminuant ainsi le potentiel électrostatique local. Le polyélectrolyte tend alors à se comporter comme un polymère neutre. Cependant on observe que la mobilité électrophorétique reste significativement négative aux plus fortes salinités étudiées, et tend à se stabiliser autour de  $-2.10^{-8} \text{ m}^2 (\text{Vs})^{-1}$  (figure III-10). Des résultats similaires ont été observés par Rotureau *et al.* (2007) sur les trois échantillons de carboxyméthyl-dextrane de masse molaire et charge variable qu'ils ont étudiés. Cette mobilité résiduelle à force ionique élevée s'explique par la perméabilité du polyélectrolyte au flux de solution lors de son déplacement dans le champ électrique. La solution est alors en contact avec les charges internes portées par le polyion, qui participent à la mobilité de la macromolécule (Duval, Ohshima 2006).

#### III.3.1.a. / Modèle analytique de Ohshima

Les courbes de mobilité électrophorétique peuvent être interprétées sur la base du premier modèle analytique développé par Ohshima pour les objets perméables (Ohshima, 1995a). Il convient de rappeler que ce modèle repose sur une distribution homogène des charges dans la macromolécule molle dont les propriétés hydrodynamiques sont caractérisées par la longueur caractéristique de pénétration hydrodynamique du flux  $1/\lambda$  dans la particule perméable. Cette approche théorique, qui néglige les effets de polarisation des doubles couches de la macromolécule par le champ électrique, est valable dans les conditions de haute

force ionique (et dans le cadre de l'approximation de Debye-Huckel). Dans ces conditions, l'expression de la mobilité électrophorétique est :

$$\mu = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\eta_0} \frac{\Psi_0 / \kappa_m + \Psi_{DON} / \lambda}{1 / \kappa_m + 1 / \lambda} + \frac{\rho_{fix}}{\eta_0 \lambda^2} \quad (\text{III-26})$$

La déviation de comportement des particules perméables par rapport à la loi de comportement électrocinétique des particules colloïdales chargées non déformables, clairement montrée sur la figure III-11, explique le recours à la théorie de Ohshima. Dans ce modèle, la valeur limite de la mobilité peut être déterminée en fonction de la densité totale de charges fixes  $\rho_{fix}$ , et de la longueur caractéristique de pénétration du flux hydrodynamique ( $1/\lambda$ ) dans la macromolécule (Duval *et al.*, 2005b ; Rotureau *et al.*, 2007) suivant:

$$\mu (I \rightarrow \infty) = \mu_\infty = \frac{\rho_{fix}}{\eta_0 \lambda^2} \quad (\text{III-27})$$

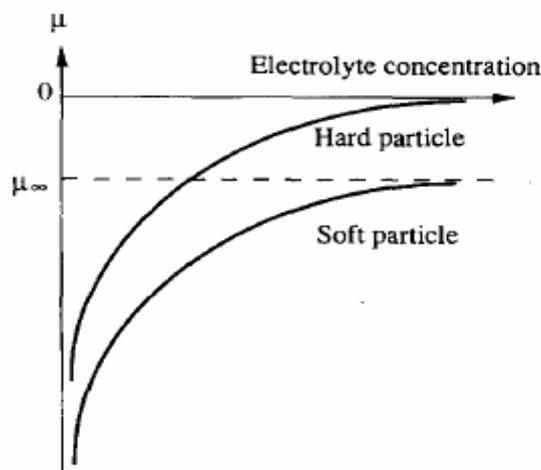


Figure III-11. Profil de mobilité électrophorétique  $\mu$  selon la force ionique, de particules négativement chargées, dures ou molles (d'après Ohshima, 1995a)

Nous avons utilisé le formalisme d'Ohshima pour tenter de modéliser les courbes observées dans le présent travail. La modélisation requiert deux grandeurs pour le calcul de la mobilité électrophorétique selon l'équation (III-26) ; d'une part la quantité de charges fixes  $\rho_{fix}$ , et dont la valeur obtenue expérimentalement selon l'équation (III-1) est  $\rho_{fix} = -38.10^{-5} \text{ C.m}^{-3}$  ( $\rho_{fix}$  maximum), et d'autre part un unique paramètre ajustable  $1/\lambda$ .

La figure III-12 montre que le modèle analytique de Ohshima décrit correctement la mobilité électrophorétique expérimentale seulement à haute salinité, au-dessus de  $\text{NaNO}_3$  10 mM. Dans ce domaine, l'écrantage relativement important des charges par les cations affaiblit les interactions électrostatiques intrachaînes, entraînant ainsi une compaction de la macromolécule et une distribution spatiale homogène des segments de la chaîne. La mobilité est alors décrite par un plateau quand la force ionique augmente indéfiniment. En revanche, quand la salinité du milieu baisse, le modèle de Ohshima ne permet plus de prédire la mobilité électrophorétique du polyion. Dague *et al.* (2006) ont observé des évolutions identiques sur des cellules bactériennes recouvertes d'une frange de polyélectrolytes. A basse force ionique, un écart se creuse entre les courbes expérimentales et les mobilités calculées selon le modèle analytique de Ohshima.

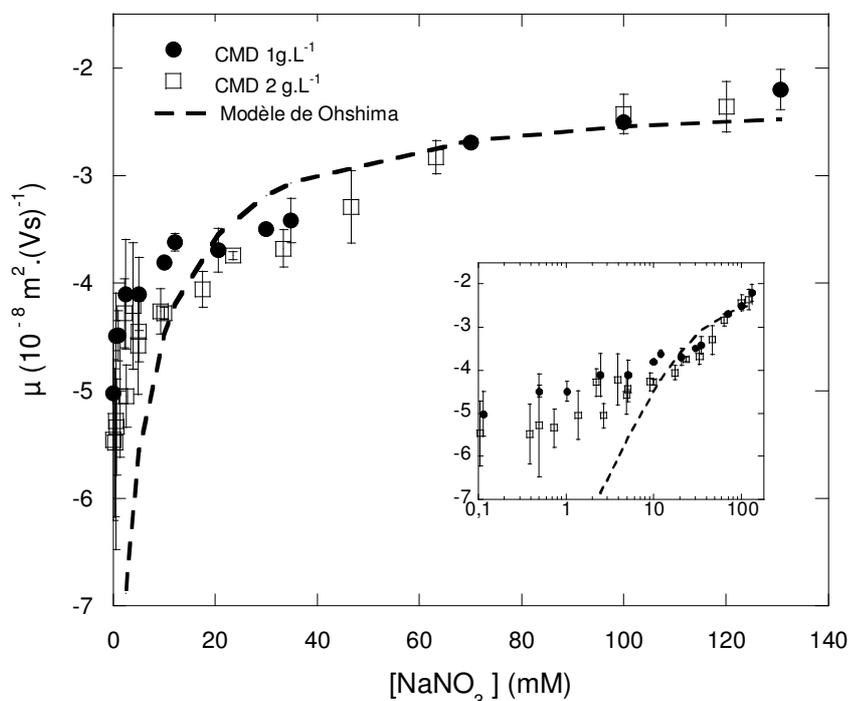


Figure III-12. Mobilités électrophorétiques de CMD en fonction de la concentration saline en  $\text{NaNO}_3$  (modèle de Ohshima analysé avec  $1/\lambda = 2,3$  nm).

Ces déviations à faible salinité peuvent être expliquées par deux raisons majeures. La première est liée à la distribution hétérogène des segments de chaîne dans la macromolécule du fait du gonflement de celle-ci, et la seconde provient des effets de polarisation de la double couche de la macromolécule, qui augmentent avec le potentiel électrostatique local. Ces deux paramètres sont négligés dans le modèle de Ohshima. De plus, une autre limite au modèle de

Ohshima est que celui-ci ne prend pas en compte la variation de la densité de charges avec la force ionique, puisqu'il considère à priori des charges fixes indépendantes du pH et de la force ionique. Cette série de conditions restrictives imposées par le modèle de Ohshima nécessite de recourir à un modèle plus élaboré.

### **III.3.1.b. / Approche de Duval**

Le modèle développé par Duval a permis de décrire avec succès le comportement électrocinétique des substances humiques (Duval et *al.*, 2005b) de cellules bactériennes (Dague et *al.*, 2006) et des CMD très semblables à ceux étudiés ici (Rotureau et *al.*, 2007). Contrairement au modèle de Ohshima, Duval a tenu compte dans son formalisme théorique de la distribution hétérogène des segments de chaîne dans la macromolécule en introduisant la notion d'interface diffuse. Cette approche est fondamentale pour analyser la mobilité électrophorétique des systèmes perméables. En effet, la mobilité électrophorétique est une propriété caractéristique des particules chargées, et elle dépend de deux paramètres : leur perméabilité hydrodynamique par rapport au flux de solvant, et la densité volumique de charge des particules. Contrairement à l'hypothèse de Ohshima, la densité volumique de charges des particules perméables varie avec la force ionique. C'est l'un des intérêts du modèle de Duval qui considère les propriétés d'interface diffuse comme graduelles, et conduit à des évaluations rigoureuses du degré de mollesse hydrodynamique, et de la densité de charge du polyélectrolyte à partir des données de titrages potentiométriques. Il permet par ailleurs une appréhension du triptique structure-propriétés électriques-propriétés hydrodynamiques des macromolécules en relation avec leurs propriétés électrocinétiques.

A basses forces ioniques, le paramètre d'hétérogénéité  $\alpha/(2R_H)$  doit augmenter pour décrire rigoureusement la mobilité électrophorétique des systèmes perméables. Ce comportement est en rapport avec la distribution hétérogène des segments polymères. La présence de cette hétérogénéité suffit pour que le modèle de Ohshima ne parvienne plus à décrire le système notamment à faible salinité. Avec les répulsions électrostatiques entre sites chargés présents à ces forces ioniques, la macromolécule gonfle sous l'effet du potentiel électrostatique local élevé où le caractère diffus de la couche polyélectrolyte est plus accentué.

### **III.3.2./ Rôle de la concentration massique du carboxyméthyl-dextrans**

Sur la figure III-10, nous avons observé que la concentration massique de CMD influence la mobilité électrophorétique aux faibles salinités, inférieures à 20 mM. Dans ce domaine, la mobilité est plus élevée en valeur absolue pour la concentration la plus importante  $2 \text{ g.L}^{-1}$ . En revanche, à salinité supérieure à 20 mM, la concentration massique est sans effet sur la mobilité. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet effet :

- la qualité du solvant. En effet, quand la concentration massique du polyion augmente, la qualité du solvant diminue et, modifie la balance entre la solvation et l'entropie de configuration des chaînes. Les interactions polymère-polymère deviennent alors prépondérantes sur les interactions polymère-solvant. Par conséquent la taille des particules est susceptible de diminuer avec la concentration en polyion (contraction de la macromolécule, cf section III.4.1), et la densité volumique de charge ainsi d'augmenter au sein des polyions, rendant ceux-ci plus mobiles. Cependant, bien que cette hypothèse aille dans le sens des résultats observés dans la figure III-10, elle paraît peu plausible ou peu significative, puisqu'à basse force ionique et à  $2 \text{ g.L}^{-1}$  les charges du polyion sont peu écrantées et les interactions électrostatiques entre les charges dominant son comportement, entraînant un gonflement de la macromolécule, comme nous le verrons par la suite.
- l'effet électrovisqueux. L'évaluation de la distance interparticulaire (section III.2.5) a permis de montrer une forte corrélation entre la fraction volumique et le recouvrement des doubles couches des macromolécules. Le recouvrement est ainsi plus important à  $2 \text{ g.L}^{-1}$ . Ces deux phénomènes sont en rapport avec l'effet électrovisqueux secondaire expliqué par Blachfort (1969) en termes de balance de la force électrostatique répulsive entre les particules et la force de compression hydrodynamique sur chaque particule (cf section I.3.4). Du fait de cette répulsion, deux particules à l'approche l'une de l'autre sont freinées et contraintes de dévier de leur trajectoire initiale. Il en résulte une différence de vitesse entre la particule et le liquide adjacent, et donc une force hydrodynamique sur la particule opposée à la force électrostatique. Une énergie de friction est générée, contribuant à la viscosité de la suspension. Etant donné que les frictions augmentent avec la densité volumique de particules, on s'attendrait, contrairement à ce qui est observé sur la figure III-10, à ce que la mobilité électrophorétique à  $2 \text{ g.L}^{-1}$  soit plus faible en valeur absolue que celle à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Il semble donc que les interactions hydrodynamiques sont dominées ici par d'autres effets.

- Le recouvrement des nuages ioniques. Lorsque la concentration massique du polyion augmente, les distances d'approche entre particules se réduisent. On assiste alors au recouvrement de leurs nuages ioniques, et d'autant plus que l'expansion des polyions est favorisée par la baisse de la force ionique. Il se produit alors localement une augmentation du potentiel électrostatique qui accroît la mobilité électrophorétique du polyion. Cette dernière hypothèse est la plus plausible.

Afin d'apporter des éléments de réponse plus concluants, une étude plus détaillée de l'effet de la fraction volumique sur la mobilité électrophorétique du CMD a été réalisée à trois forces ioniques  $\text{NaNO}_3$  1 mM, 10 mM et 100 mM (Figure III-15).

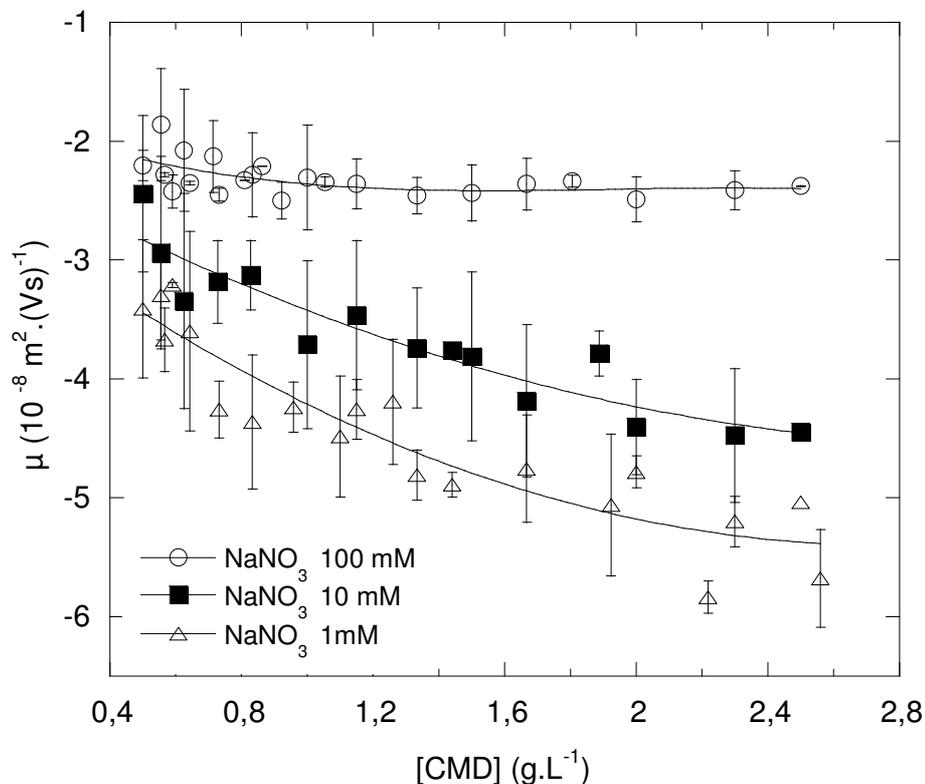


Figure III-15. Mobilités électrophorétiques de CMD en fonction de la concentration en polyion.

Pour la force ionique la plus élevée,  $\text{NaNO}_3$  100 mM, la fraction massique du CMD n'influence que très peu la mobilité électrophorétique du CMD. En effet, les charges du polyion sont significativement écrantées par les ions apportés par l'électrolyte. Le potentiel électrique local demeure faible, et les interactions électrostatiques répulsives intrachâînes ne

sont pas significatives, ce qui contribue à favoriser une plus grande proximité des segments de chaîne dans la macromolécule (ainsi qu'une plus forte homogénéité). Dans un tel contexte, la migration individuelle des charges diminue. La mobilité observée correspond alors à une mobilité intrinsèque du polyion, et s'explique comme montré ci-dessus par la mollesse et la perméabilité de la macromolécule au flux de solvant qui explore les charges au sein de la macromolécule polymérique.

Pour les forces ioniques plus faibles,  $\text{NaNO}_3$  1 et 10 mM, le polyion se trouve dans des conditions de bon solvant. Les interactions polymère-solvant sont plus importantes que celles engagées entre polymères, puisque les répulsions électrostatiques entre les segments de chaînes chargées sont élevées. La mobilité électrophorétique du polyion augmente en valeur absolue dans la mesure où le potentiel électrostatique au sein de la macromolécule est plus important (écranage limité des charges). Ces effets sont plus exacerbés à 1 mM où la particule est plus expansée au regard des mesures de coefficient de diffusion réalisées (section III.4.2). Dans ces conditions, l'augmentation de la concentration massique de CMD provoque un recouvrement des doubles couches électriques des macromolécules. Le potentiel électrostatique devient globalement plus élevé pour des concentrations croissantes en CMD, et la macromolécule migre plus vite. Vraisemblablement, le recouvrement des doubles couches électriques contrebalance l'effet de solvant relatif à l'augmentation de la concentration en polyion et, les interactions hydrodynamiques entre les macromolécules dans les régimes de faible force ionique.

Les courbes de mobilité électrophorétique du CMD sont gouvernées par l'effet conjugué de la force ionique et de la concentration massique en polyion. A basses forces ioniques, les effets de recouvrement de doubles couches sont plus importants avec l'augmentation de la fraction massique du polyion. Ils déterminent la mobilité électrophorétique de la macromolécule. A haute salinité, l'effet de la concentration en polyion est annihilé par celui de la force ionique. Les interactions intermoléculaires sont négligeables. Ce qui vaut la validité du modèle de Ohshima sur cette gamme de salinité. Une équation électro-hydrodynamique assez rigoureuse qui permettrait à la fois de décrire les interactions hydrodynamiques entre particules et électrostatiques entre les charges des systèmes perméables concentrés quelles que soient les contraintes physico-chimiques du milieu paraît nécessaire. Pour cela, il convient d'étendre le modèle de Duval à des régimes concentrés de suspensions en particules perméables.

### III.4. / ANALYSE CONFORMATIONNELLE DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE

Dans cette partie de l'étude, nous abordons l'effet des interactions électrostatiques induites par les charges sur la conformation du polyion. Pour cela, nous avons étudié la taille du CMD en suspension à partir des mesures de coefficient de diffusion de CMD en fonction de la force ionique et de la fraction volumique en polyion. Il convient de souligner que la diminution ou l'augmentation du coefficient de diffusion est équivalente respectivement à une augmentation ou une diminution de la taille.

#### III.4.1. / Effet de la force ionique

Dans un premier temps, l'évolution du coefficient de diffusion avec la force ionique a été suivie pour deux concentrations de CMD à 1 g.L<sup>-1</sup> et 2 g.L<sup>-1</sup> (Figure III-16).

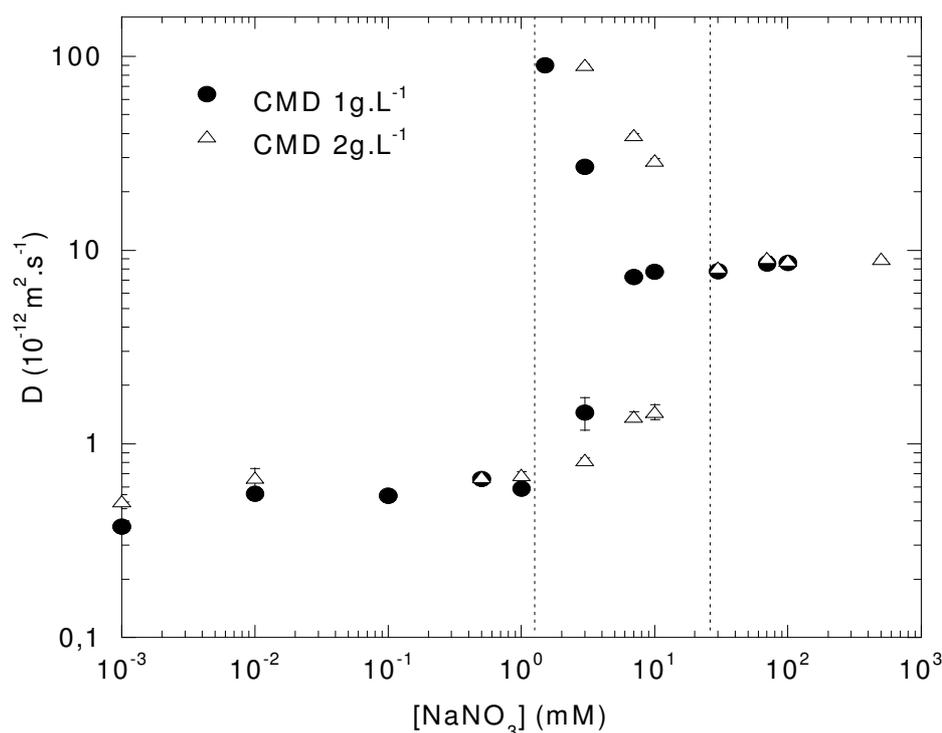


Figure III-16. Evolution du coefficient de diffusion  $D$  en fonction de la force ionique

Les courbes relatives au CMD 1 g.L<sup>-1</sup> et 2 g.L<sup>-1</sup> se recouvrent et présentent deux plateaux : le premier autour de  $8.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour des concentrations supérieures à  $\text{NaNO}_3$  20 mM, et le second autour de  $6.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  pour des concentrations inférieures à 1 mM. Dans la zone intermédiaire comprise entre 2 mM et 20 mM, le coefficient de diffusion varie de plus d'un

ordre de grandeur, et les courbes relatives aux deux concentrations massiques de CMD sont voisines. Chacune d'elle se scinde, dans ce domaine, en deux branches très distinctes dont l'une est ascendante et l'autre descendante avec la force ionique. Cette évolution est mieux décrite par les courbes d'intensité moyenne diffusée (figure III-17 : A et B).

La variation de conformation du CMD peut être interprétée sur la base du mécanisme de gonflement des particules microgels, en relation avec la pression osmotique totale de la particule (Rotureau *et al.*, 2007, Tan *et al.*, 2004). Suivant ce mécanisme, la pression osmotique globale  $\Pi$  de la macromolécule résulte des contributions électrostatique  $\Pi_e$  due aux charges de la macromolécule, entropique  $\Pi_n$  liée à la configuration des chaînes et élastique  $\Pi_l$  qui s'oppose à l'extension des chaînes de la macromolécule, suivant :

$$\Pi = \Pi_e + \Pi_n + \Pi_l \quad (\text{III-28})$$

Quand la salinité excède  $\text{NaNO}_3$  20 mM, la fonction d'autocorrelation mesurée, pour les deux fractions volumiques du polyion, est une simple exponentielle, et la population associée sur le spectre d'intensité moyenne diffusée est monomodale. Le coefficient de diffusion est constant et indépendant de la force ionique. Ces conditions physico-chimiques correspondent au domaine de force ionique dans lequel la mobilité électrophorétique du CMD a pu être décrite par le modèle de Ohshima (cf section III.3.1.a).

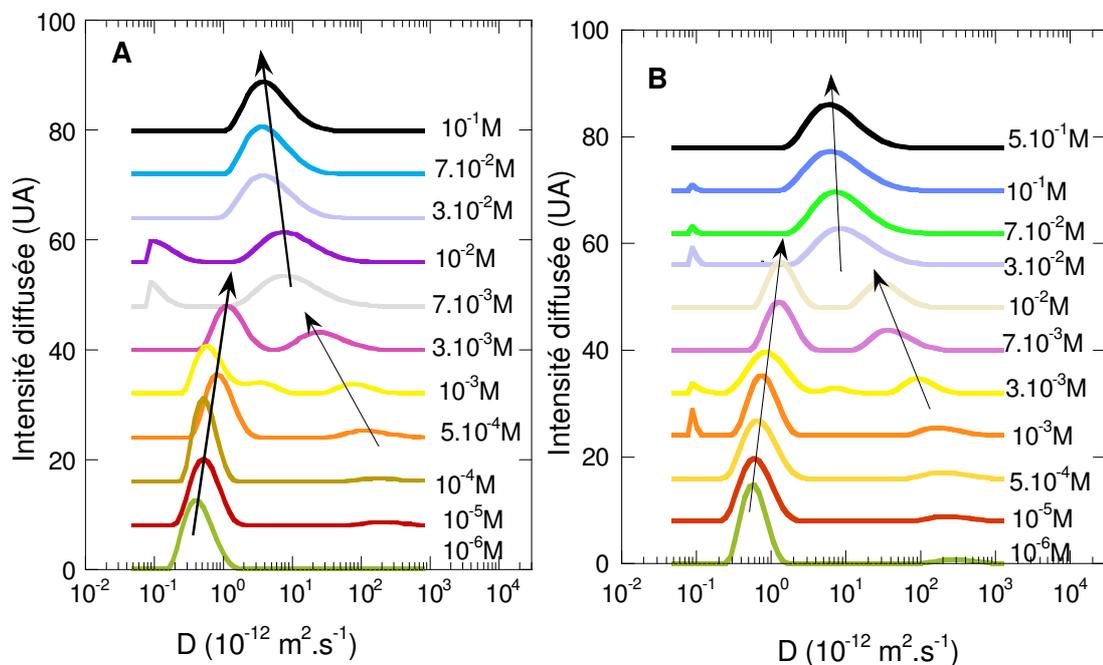


Figure III-17. Spectre de distribution de l'intensité moyenne diffusée (unité arbitraire) en fonction de la force ionique à CMD  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (A) et  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  (B).

En effet, dans ces conditions, les charges du polyion sont écrantées, et le potentiel électrostatique à l'intérieur de la macromolécule est proche de zéro. La contribution électrostatique à la pression osmotique globale de la macromolécule est négligeable, et la structure conformationnelle du polyion est déterminée par la balance entre les contributions entropique  $\Pi_n$  et élastique  $\Pi_l$ . Les interactions électrostatiques répulsives intrachânes étant très faibles, les segments de chaîne sont rapprochés, la macromolécule adopte une conformation proche de la pelote statistique, et sa taille mesurée atteint un minimum. En supposant la macromolécule identique à une sphère dure de taille équivalente, son diamètre peut être estimé suivant la loi de Stokes- Einstein. Il vaut 58 nm pour une masse molaire en masse de 794 kDa, et une concentration en polyion de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , ce qui est proche de 40 nm, le diamètre de la taille du dextrane non fonctionnalisé de masse molaire 634 kDa, évalué, lui aussi, dans les mêmes conditions expérimentales. A ces hautes forces ioniques, la variation de la concentration massique du CMD n'a aucun effet sur le coefficient de diffusion qui reste inchangé. A ce stade, les macromolécules apparaissent comme des entités individualisées donnant lieu à un seul type de population comme illustrée par le spectre de diffusion (Figure III-17).

Dans la zone intermédiaire de salinité comprise entre  $\text{NaNO}_3$  2 mM et 20 mM, les deux portions de courbes décrites par les mesures de coefficient de diffusion, correspondant à CMD  $1 \text{ g.L}^{-1}$  et CMD  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , font état de la coexistence de deux populations de taille différente auxquelles la fonction d'autocorrelation associée est une double exponentielle. La première population est représentée par des coefficients de diffusion plus faibles qui varient entre  $8.10^{-13}$  et  $8.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . L'allure des courbes peut à priori être attribuée aux répulsions électrostatiques intramoléculaires qui induisent le gonflement de la macromolécule lorsque la force ionique diminue. Ce comportement est intrinsèque aux particules microgels dont la taille varie avec les conditions du milieu (Varga *et al.*, 2001). Les deux secondes populations présentent des coefficients de diffusion très élevés, qui vont de  $8.10^{-12}$  à  $10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  quand la force ionique baisse. Cette augmentation de coefficient de diffusion est équivalente à une diminution de taille. Les populations à l'origine de cette variation montrent un coefficient de diffusion d'environ un ordre de grandeur plus élevé que celui mesuré à haute force ionique. Une telle évolution signifierait que la macromolécule est plus repliée dans ces conditions qu'elle ne l'est à haute force ionique (au dessus de  $\text{NaNO}_3$  20 mM). La macromolécule ayant une taille minimale à haute force ionique où sa contraction est consécutive à l'écrantage des

charges, l'hypothèse d'une réduction de sa taille quand la salinité baisse, dans la zone intermédiaire, est peu plausible. Des paramètres comme les effets de volume exclu, les angles de valence entre segments adjacents du squelette, et éventuellement les gênes stériques de rotation provoqués par différents groupements, empêchent la macromolécule d'être infiniment repliée sur elle-même. La coexistence de deux populations est décrite dans la littérature comme deux modes de diffusion d'intensité par la macromolécule. Aux faibles coefficients de diffusion est attribué le mode lent tandis que les coefficients de diffusion élevés caractérisent le mode rapide. Le mode de diffusion rapide a été interprété comme la diffusion couplée entre polyions et contre-ions (Smits *et al.*, 1994 ; Sedlak 1993 ; Sedlak *et al.*, 1987 ; Sedlak et Amis, 1992a, 1992b ; Tanahatoe et Kuil, 1997a,1997b). En d'autres termes, le mouvement thermique des polyions est couplé avec celui des ions présents en solution, ce qui conduit à un coefficient de diffusion  $D_r$  qui dépend de la contribution de ces différentes entités. Il a été défini suivant (Topp *et al.*, 1996) par:

$$D_r = \frac{1}{2} \{D_p (1 - \Omega) + D_{sel} (1 + \Omega)\} \quad \text{(III-29)}$$

$$\text{où } \Omega = \frac{Z_{eff} D_p - D_{elec} \left\{ \frac{1 + 2C_{elec} / (C_p Z_{eff})}{1 + 2C_{elec} / (C_p Z_{eff})} \right\}}{Z_{eff} D_p + D_{elec} \left\{ \frac{1 + 2C_{elec} / (C_p Z_{eff})}{1 + 2C_{elec} / (C_p Z_{eff})} \right\}} \quad \text{(III-30)}$$

avec  $Z_{eff}$  et  $D_p$  respectivement la charge effective et le coefficient de diffusion du polyion,  $D_{elec}$  le coefficient de diffusion de l'électrolyte.

La diffusion lente a été diversement interprétée. Elle peut être due au processus de diffusion de larges domaines interchaînes présents en solution (Förster *et al.*, 1990 ; Tanahatoe et Kuil, 1997a ; Sedlak, 1993, 1994 ; Sedlak et Amis, 1992b), Elle a aussi été attribuée à l'existence d'agrégats de polyélectrolyte résultant soit de l'attraction entre polyion ou de l'enchevêtrement des chaînes polyélectrolytes (Tanahatoe et Kuil, 1997a, Smits *et al.*, 1994, Sedlak *et al.*, 1987, Sedlak M., 1995). Pour les forces ioniques inférieures à 1 mM, le coefficient de diffusion du CMD à 1 g.L<sup>-1</sup> et 2 g.L<sup>-1</sup> est exclusivement une contribution du mode de diffusion lent de la macromolécule. A de telles salinités, le potentiel électrostatique dans la macromolécule est important. Les interactions électrostatiques répulsives dans la macromolécule deviennent élevées. La composante entropique de la pression osmotique dans la macromolécule diminue tandis que la contribution électrostatique est élevée. Les segments de chaîne se repoussent et raidissent. Les interactions polymère-solvant sont prépondérantes sur les interactions polymère-polymère, et la macromolécule gonfle quand la salinité diminue.

Fernandez-Nieves *et al.* (2001) qui ont aussi observé des croissances de taille à basse force ionique sur d'autres particules microgels (poly (2-vinylpyridine)), expliquent leurs

résultats par un effet énergétique plus favorable pour les interactions polymère-solvant. Lorsque le paramètre de Flory  $\chi_{12}$ , qui rend compte de la force des interactions polymère-solvant, est faible, l'énergie libre du système augmente quand les segments de chaîne entrent en contact. Cette instabilité énergétique induit une force répulsive entre les chaînes, et les chaînes chargées se repoussent. L'effet de la force ionique sur le polyion montre que les propriétés structurales restent tributaires des conditions physico-chimiques du milieu.

#### **III.4.2. / Effet de la fraction volumique du carboxymethyl-dextrane**

Förster et *al.* (1990) ont montré que le comportement dynamique des solutions polyélectrolytes était, sans ambiguïté, dominé par l'effet conjugué de la force ionique, et de la concentration du polyion. De plus, la variation de la concentration en polymère ayant montré un effet notable sur les propriétés électrocinétiques (comme par exemple la mobilité électrophorétique (paragraphe III.3.2) il nous est apparu convenable d'étudier avec plus de précision l'effet de la concentration en polyion sur le coefficient de diffusion du CMD. L'étude a été menée à trois forces ioniques comme le montrent les figures III-18 à III-23. Les trois salinités NaNO<sub>3</sub> 1 mM, 10 mM et 100 mM ont été principalement retenues, car elles sont représentatives des 3 domaines définis par les courbes de diffusion du polyion à la figure III-16.

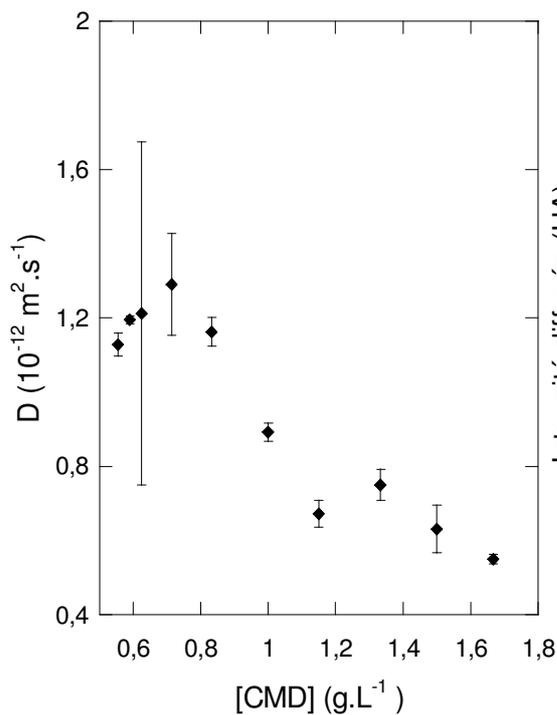


Figure III-18. Evolution du coefficient de diffusion  $D$  de CMD avec la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  1mM

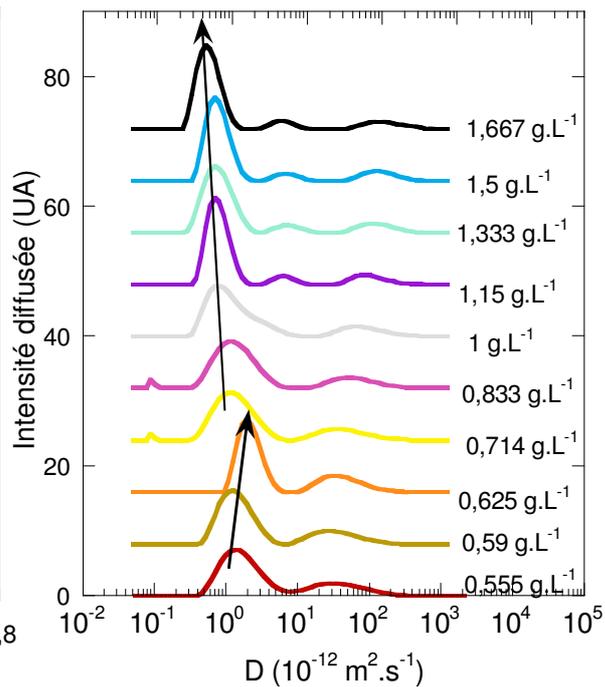


Figure III-19. Spectre de distribution de  $D$  en fonction la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  1mM

A  $\text{NaNO}_3$  1 mM, la distribution de l'intensité diffusée par le polyion est essentiellement monomodale au dessus de CMD 1 g.L<sup>-1</sup> (Figure III-19). Mais à plus faible fraction volumique en polyion (CMD < 1g.L<sup>-1</sup>), il apparaît sur le spectre de distribution des coefficients de diffusion (figure III-19) deux populations dont l'une est dans la continuité de celle présente à haute concentration massique, et l'autre localisée vers les coefficients de diffusion élevée avec une valeur moyenne de  $30.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Il a été vu dans la section précédente (III.4.1) qu'à faible salinité, la particule était gonflée. Les valeurs de coefficient de diffusion relevées ( $4.10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) pour CMD 1g.L<sup>-1</sup> autour de  $\text{NaNO}_3$  1 mM (figure III-16) coïncident avec ceux de la population diffusant le plus à la figure III-19. L'autre population ne constituant que 30 % de l'intensité totale diffusée par la suspension a des tailles plus faibles. Elle a, de ce fait, été discriminée par rapport à la première population qui a alors été considérée comme majoritaire. La courbe de diffusion a, de ce fait, été réduite à celle de la première population (figure III-18). Cette courbe peut être répartie suivant deux domaines. Le premier est défini par une légère augmentation du coefficient de diffusion de  $1,1.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  à  $1,3.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  aux

concentrations massiques en polyion très faibles. Par contre dans le second domaine, le coefficient de diffusion baisse quand la concentration en particules CMD va au-delà de  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ . Dans ce domaine, la concentration de l'électrolyte fixée à  $\text{NaNO}_3$   $1 \text{ mM}$  constitue une faible salinité à laquelle les forces répulsives intramoléculaires d'origine électrostatique, particulièrement élevées, induisent une augmentation de taille du polyion. Les mesures électrocinétiques (cf section III.3.2) ont montré que l'augmentation en valeur absolue de la mobilité électrophorétique du CMD avec la concentration en polyion est liée au recouvrement des doubles couches électriques, lequel induit une augmentation locale du potentiel électrostatique au sein de la macromolécule, une augmentation de la pression osmotique interne et donc accentue le gonflement de la particule par rapport à la situation où celle-ci reste isolée (c'est à dire dans le cas de non recouvrement de double couche comme à très forte dilution). Le coefficient de diffusion est donc majoritairement influencé par ces répulsions électrostatiques locales (favorisées par recouvrement de doubles couches) qui sont responsables du gonflement de la macromolécule. Pour des concentrations faibles ( $< 0,7 \text{ g.L}^{-1}$ ) et croissantes en CMD, force est de constater que les coefficients de diffusion augmentent légèrement avant de diminuer comme expliqué ci-dessus. Cette augmentation du coefficient de diffusion, ou de manière équivalente, cette diminution de taille particulière, est vraisemblablement due à une diminution de la qualité du solvant qui favorise pour des concentrations croissantes (mais faibles) en CMD les interactions polymère-polymère, avec pour résultat une contraction de la macromolécule. Pour des concentrations en CMD supérieures à  $0,7 \text{ g.L}^{-1}$ , cet effet est contrebalancé par l'effet de gonflement de la particule favorisé par recouvrement de double couche électrique.

Quand la force ionique passe à  $10 \text{ mM}$  (figure III-20), on observe aux basses concentrations en polyion une seule population de macromolécules caractérisée par un seul coefficient de diffusion. Mais lorsque la fraction volumique de la macromolécule augmente, les courbes de diffusion sont décrites par une double exponentielle.

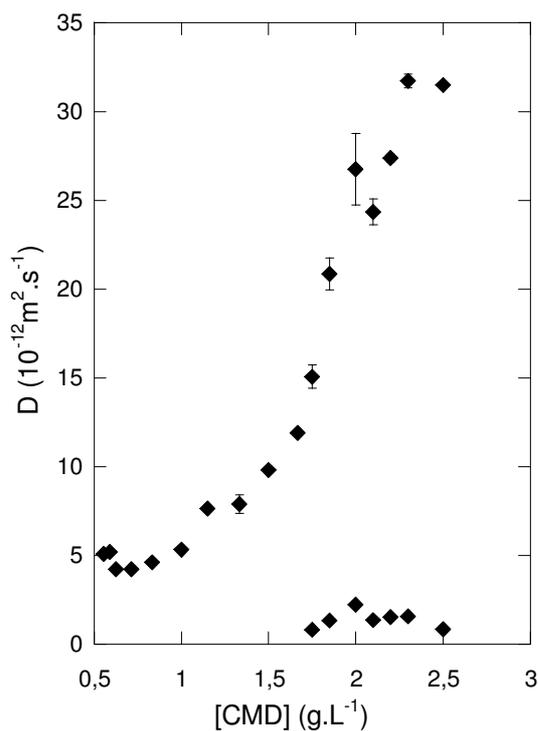


Figure III-20. Evolution du coefficient de diffusion  $D$  avec la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  10 mM.

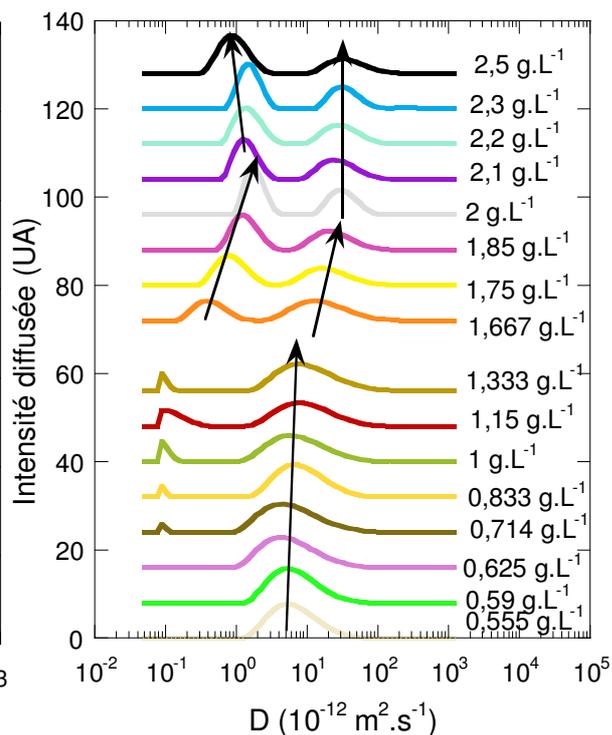


Figure III-21. Spectre de distribution de  $D$  en fonction de la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  10 mM.

La double exponentielle est caractéristique de deux populations dont la première voit son coefficient de diffusion augmenter sur l'ensemble du domaine étudié, et la seconde apparaissant à partir de CMD  $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ , garde un coefficient de diffusion quasi constant avec la fraction volumique (Figure III-20).

Aux concentrations massiques inférieures à  $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ , les coefficients de diffusion à  $\text{NaNO}_3$  10 mM sont au moins cinq fois plus élevés que dans le cas de  $\text{NaNO}_3$  1 mM. En effet, les solutions ne sont pas dans le même état initial. Le gonflement de la macromolécule est plus favorable à  $\text{NaNO}_3$  1 mM, alors qu'à  $\text{NaNO}_3$  10 mM, les répulsions intrachânes sont atténuées par l'écrantage des charges du polyion par les contre ions. De ce fait, la pression osmotique dans la macromolécule diminue avec la salinité, avec comme conséquence un gonflement plus modéré du polyion. La conformation de la macromolécule est consécutive à la balance entre les répulsions intramoléculaires (repulsives) dues à la proximité des sites chargés et les interactions polymère - polymère (attractives) qui commencent à augmenter avec la concentration en CMD. Dans ces conditions, le paramètre de Flory  $\chi_{12}$  augmente (Des Cloizeaux et Jannink, 1987; Fernandez-Nieves *et al.*, 2001; Fontanille et Gnanou, 2002).

L'augmentation de la fraction volumique du polyion accentue ces interactions attractives polymère-polymère au dépend des interactions solvant-polymère. Ainsi, les chaînes collapent, la taille particulaire diminue et le coefficient de diffusion augmente avec la concentration en CMD. Lorsque la concentration en polyion excède  $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ , une seconde population apparaît, et présente de faibles coefficients de diffusion qui restent indépendants de la fraction volumique du polymère. Cette population peut être attribuée à un régime de mode lent faisant état de la présence de possibles agrégats dans le milieu lorsque la concentration en polyion augmente. Mais cette population est vraisemblablement minoritaire, car sa variation de taille est indépendante de la concentration en polyion. Même peu nombreuse, sa diffusion est importante puisque l'intensité diffusée par la particule est proportionnelle à son rayon à la puissance 6.

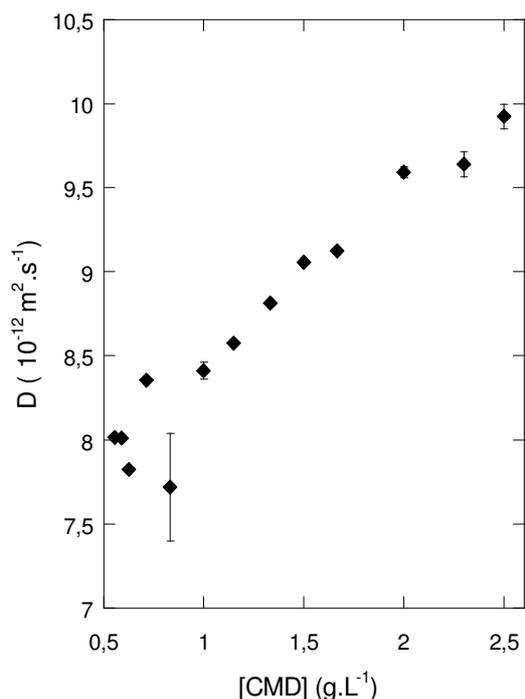


Figure III-22. Evolution du coefficient de diffusion  $D$  avec la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  100 mM.

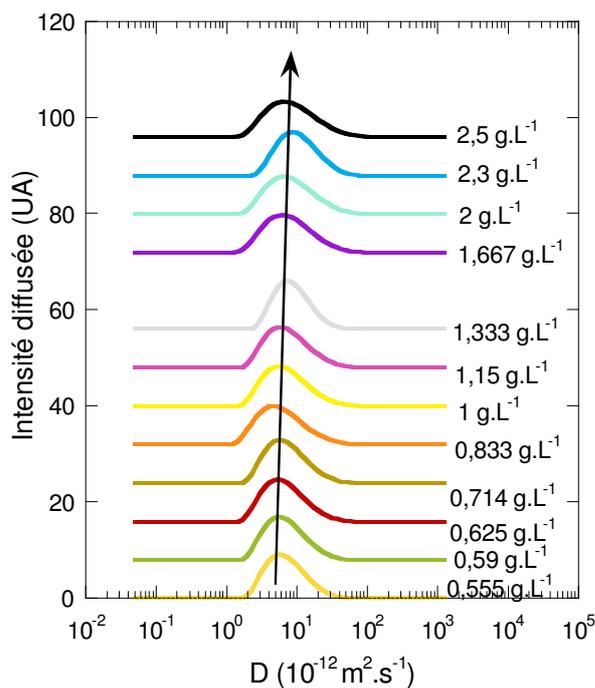


Figure III-23. Spectre de distribution de  $D$  en fonction de la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  100 mM

A  $\text{NaNO}_3$  100 mM, le coefficient de diffusion augmente avec la concentration massique en polyion (Figure III-22). La croissance est de 25 % par rapport au coefficient de diffusion mesuré pour CMD  $0,555 \text{ g.L}^{-1}$ . Cette croissance est plus faible que le taux de 500 % d'augmentation atteint à  $\text{NaNO}_3$  10 mM dans la même gamme de concentration massique en CMD. A  $\text{NaNO}_3$  100 mM, l'effet de solvant est principalement à l'origine de la variation de taille. Dans pareilles conditions physico-chimiques, l'étude électrocinétique a montré que la conductivité du système macromolécule-électrolyte en est réduite quasiment à celle de l'électrolyte (section III.2.1) seul. Le potentiel électrostatique dans la macromolécule est proche de zéro. Cela est dû à l'écrantage des charges de la macromolécule par les ions en solution avec pour conséquence de très faibles interactions électrostatiques intramoléculaires. La composante électrostatique de la pression osmotique dans la macromolécule devient négligeable par rapport aux contributions des pressions osmotiques élastique et entropique. Quand la fraction volumique du polyion augmente, il se produit une balance entre la solvation et l'entropie de configuration des chaînes. La qualité de solvant diminue dans ce cas, et les interactions polymère-polymère deviennent plus élevées au dépend des interactions polymère-solvant. Les particules se compactent et induisent une augmentation du coefficient de diffusion équivalent à une diminution de la taille de la macromolécule. Fernandez-Nieves *et al.* (2001) ont montré que l'augmentation de la fraction volumique en polyion contribue à augmenter le paramètre de Flory.

A l'issue de cette analyse, il apparaît que la conformation et la taille du CMD sont gouvernées à basses forces ioniques par les forces électrostatiques entre sites voisins dans la macromolécule. Mais à haute salinité, c'est l'effet de solvant qui est prépondérant. Leur contribution est susceptible de jouer un rôle déterminant dans la complexation des métaux par le polyion (cf section IV).

### **III.5. / ANALYSE VISCOSIMETRIQUE DU CMD**

Dans une suspension colloïdale, la relation entre la viscosité et la fraction volumique constitue une source d'information sur les interactions interparticulaires d'une part, et les interactions de la particule avec la phase continue d'autre part (Angle *et al.*, 2005). La viscosité des solutions polyélectrolytes provient de la contribution hydrodynamique du polymère et de l'effet de la charge du polyion (Cohen et Priel, 1989). La mesure des propriétés viscosimétriques du CMD en fonction des conditions physico-chimiques du milieu

permet d'analyser ces effets. Cette étude a été réalisée aux trois forces ioniques  $\text{NaNO}_3$  1mM, 10mM et 100mM en fonction de la concentration en polyion.

### III.5.1. / Effet de la force ionique

Aux faibles salinités,  $\text{NaNO}_3$  1 mM et 10 mM, la concentration en CMD influence fortement la viscosité de la suspension, et de manière similaire pour ces deux forces ioniques (Figure III-24). Deux régimes peuvent être définis. Dans le premier, la viscosité augmente pour des concentrations en polyion comprises entre  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  et  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , et cette augmentation est similaire à  $\text{NaNO}_3$  1 mM et  $\text{NaNO}_3$  10 mM. Dans le second régime, correspondant à des concentrations en CMD supérieur à  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , la viscosité décroît fortement pour  $\text{NaNO}_3$  10 mM, et décroît légèrement pour  $\text{NaNO}_3$  1 mM. Pour la force ionique la plus élevée,  $\text{NaNO}_3$  100 mM, la viscosité ne dépend pas significativement de la concentration en CMD puisque qu'elle ne varie que de 15 % sur toute la gamme de concentration massique examinée. Sa valeur ( $0,055 \text{ L.g}^{-1}$ ) est néanmoins plus élevée que celle mesurée par Rotureau (2005) sur le dextrane natif T500, dans ce domaine de concentration. Le greffage des fonctions carboxylates a ainsi, pour conséquence, une augmentation significative de la viscosité du polysaccharide, d'une part en raison de l'augmentation de la masse molaire qui passe de 638 kDa à 794 kDa, et d'autre part du fait des effets hydrodynamiques du solvant sur le polyion possiblement induits par la présence de ces fonctions.

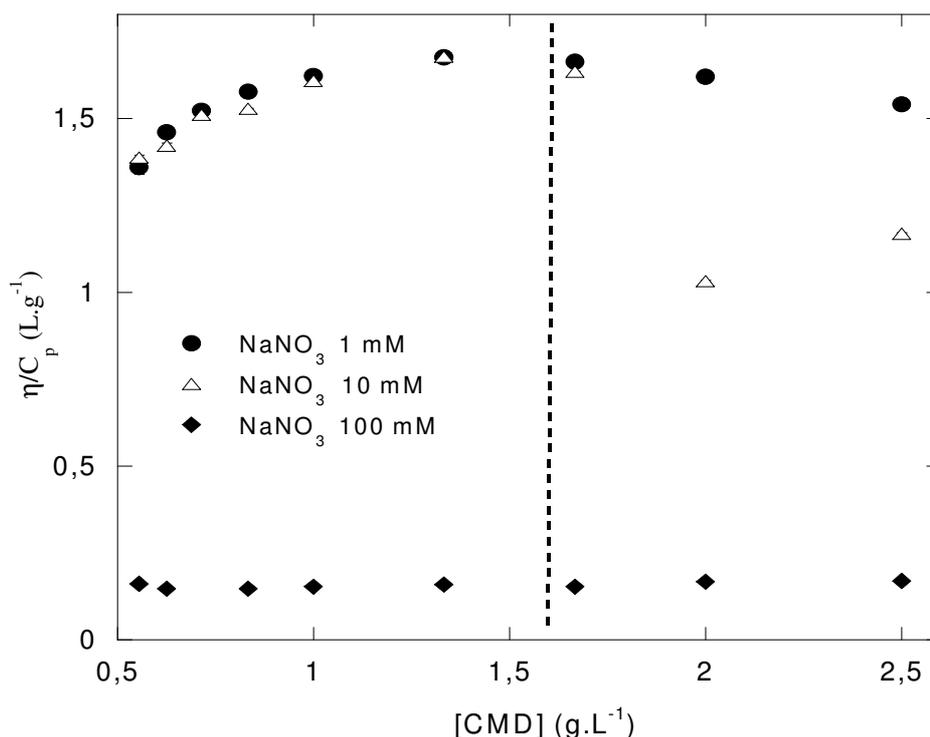


Figure III-24. Evolution de la viscosité spécifique réduite de CMD en fonction de la concentration en polyion .

A  $\text{NaNO}_3$  100mM, la viscosité est faible, et augmente très légèrement avec la concentration en CMD. Ici, les charges de la macromolécule sont significativement écrantées, et les répulsions électrostatiques intermoléculaires nulles (Shatwell *et al.*, 1990 ; Eteshola *et al.*, 1996). Le seul effet agissant sur la viscosité est l'effet hydrodynamique du solvant sur la macromolécule. Nishida *et al.* (2002) l'ont décrit en terme de contribution intramoléculaire à la viscosité réduite. Ils ont observé pour des suspensions de NaPVS de concentrations comprises entre  $10^{-1}$  mM et  $10^2$  mM que cette contribution intramoléculaire à 100mM et 1M était indépendante de la concentration massique du polyélectrolyte.

Les coefficients de diffusion du CMD obtenus (figure III-22) ont fait cas d'une diminution de 25 % de la taille du polyion dans la plage de concentration comprise entre 0,5 et 2,5  $\text{g.L}^{-1}$ . Mais cette variation semble ne pas avoir d'incidence quantitative majeure sur les propriétés hydrodynamiques du CMD. La contraction de la macromolécule pour des concentrations croissantes en polyion ne paraît pas significative pour induire une variation notable de la viscosité réduite. Le modèle analytique de Ohshima (section III.3.1.a) a permis de décrire le comportement électrocinétique du CMD, dans de telles conditions de force ionique, en l'expliquant comme étant celui d'un système de particules homogènes et isolées.

Il apparaît donc plausible d'envisager que la viscosité observée à 100 mM est principalement due à la contribution de la composante intramoléculaire.

Comparativement à  $\text{NaNO}_3$  100 mM, la viscosité réduite de la suspension à  $\text{NaNO}_3$  1 mM et 10 mM est au moins sept fois plus élevée dans le premier régime. Ceci montre qu'à l'effet de la perméabilité hydrodynamique entre la particule et le solvant qui détermine la viscosité, s'ajoutent d'autres effets.

A plus faible salinité ( $\text{NaNO}_3$  1 mM), il se produit dans le premier régime une augmentation de la viscosité en accord avec le gonflement de la macromolécule pour des concentrations croissantes en polyion (cf section III.4.2). Antonietti *et al.* (1996) ont observé, à faible salinité, des résultats identiques aux nôtres, dans le cadre de leurs travaux portant sur des suspensions de polyélectrolyte constituées de particules sphériques de polystyrène sulfonate. Ils expliquent l'augmentation de la viscosité avec la fraction volumique du polyélectrolyte par la mise en place autour de la macromolécule de la couche de Bjerrum, couche dans laquelle les contre-ions sont mutuellement couplés, et agissent de façon coopérative d'un point de vue hydrodynamique. Le rayon de cette couche augmente avec la charge effective de la macromolécule provenant de la charge intrinsèque du polyion et, des ions mobiles présents dans son environnement. Ainsi, quand la fraction volumique en polyion augmente, les doubles couches des macromolécules se recouvrent, le potentiel électrostatique local devient élevé ce qui accroît la couche de Bjerrum et donc conduit à une augmentation de la viscosité. A  $\text{NaNO}_3$  1 mM, les valeurs élevées de la viscosité avec la fraction volumique sont dues aussi à la contribution des effets électrovisqueux secondaires et tertiaires entre particules adjacentes. Ces effets se produisent suite au recouvrement des doubles couches des macromolécules pour des concentrations croissantes en polyion. A partir de CMD  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , la viscosité du polyion à  $\text{NaNO}_3$  1 mM commence à diminuer bien que la taille de la macromolécule continue d'augmenter. Ces variations opposées entre conformation et viscosité montrent que les effets de taille, liés au gonflement des particules, ne permettent plus d'expliquer le comportement viscosimétrique du CMD à de telles concentrations en CMD. Aucune hypothèse à notre connaissance ne permet d'expliquer ce résultat. Des mesures supplémentaires devront être réalisées dans ces régimes concentrés en polyion.

A  $\text{NaNO}_3$  10 mM, la courbe de diffusion obtenue a montré que la taille de la particule diminuait avec la concentration en CMD (cf III.4.2). Cependant la viscosité de la suspension augmente dans la gamme de CMD  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  à  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ . La population à  $\text{NaNO}_3$  10 mM présente des coefficients de diffusion qui augmentent avec la fraction volumique mais restent inférieurs à ceux observés à  $\text{NaNO}_3$  100 mM. A de telles variations correspondent des

particules gonflées du fait des repulsions électrostatiques intramoléculaires non négligeables. Ainsi, le potentiel électrostatique dans la macromolécule étant non nul, les particules présentent des tailles suffisamment élevées pour donner lieu à des interactions hydrodynamiques entre elles quand la concentration en polyion augmente, ce qui s'accompagne d'un recouvrement de leurs doubles couches électriques. Cette configuration entraîne des effets électrovisqueux secondaires et tertiaires qui augmentent alors la viscosité dans le milieu. Au delà de CMD  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , les variations de taille ne sont pas en mesure d'expliquer la viscosité observée. Comme à  $\text{NaNO}_3$  1 mM, des mesures complémentaires devront être conduites pour analyser cette tendance plus en détails.

### **III.6. / BILAN PARTIEL SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE**

L'objectif, à ce stade de notre étude, était de décrire à différentes échelles les propriétés physico-chimiques du carboxyméthyl-dextrane, polysaccharide chargé et flexible. Les paramètres visés étaient les interactions électrostatiques intra- et inter-chaînes, les interactions macromolécule-solvant, la conformation des macromolécules. Pour ce faire, nous avons étudié l'effet de la force ionique et de la concentration en polysaccharide sur la conductivité et la mobilité électrophorétique des polyions, la taille et la viscosité des macromolécules. Nous avons ensuite confronté les résultats expérimentaux à certains modèles théoriques des systèmes polyélectrolytes en solution aqueuse.

Les résultats obtenus font ressortir que le comportement physico-chimique du CMD est caractérisé par différents états (gonflé, collapsé) selon que les forces électrostatiques et les effets de solvant se combinent ou s'opposent, en fonction de la force ionique et de la concentration en polyélectrolyte.

- Aux faibles concentrations en CMD, de l'ordre de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , les effets observés sont conformes aux descriptions de la littérature. Les interactions électrostatiques sont dominantes au sein des macromolécules. C'est la force ionique qui conditionne ici leur comportement.

A salinité faible de l'ordre de  $\text{NaNO}_3$  1 mM, le potentiel électrostatique dans la macromolécule est élevé. Ainsi, les répulsions électrostatiques dans la macromolécule sont maximales, ce qui induit le gonflement de la macromolécule. Il en résulte une conformation expansée, une mobilité électrocinétique forte (en valeur absolue), une contribution majeure à la conductivité électrique, un effet électrovisqueux significatif.

L'augmentation de la salinité jusqu'à 100 mM entraîne un écrantage progressif des charges avec comme conséquence de faibles répulsions électrostatiques. Il s'en suit une conformation en pelote dont la taille se rétracte avec l'augmentation de la salinité, une contribution négligeable à la conductivité, une baisse de la mobilité électrophorétique qui reste cependant non nulle en raison de la perméabilité de la macromolécule même collapsé, une perte de l'effet électrovisqueux et un écoulement tendant vers celui de la macromolécule non chargée.

- Aux concentrations de CMD supérieures à  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , les effets observés sont à notre connaissance inédits dans la littérature. L'augmentation de la fraction volumique entraîne d'une part des interactions inter-moléculaires de nature électrostatique, voire stérique et d'autre part, des effets de solvant.

A faible salinité, et pour des concentrations suffisamment élevées en polyion, les macromolécules sont à l'état gonflé, et il y a recouvrement de leurs doubles couches électriques. Celui-ci favorise l'augmentation du potentiel électrostatique local au sein de la macromolécule. Celui-ci induit le gonflement de la macromolécule, une augmentation de la conductivité électrique du polyion, et une mobilité électrophorétique élevée du polysaccharide.

A haute salinité, les charges de la macromolécule sont écrantées. Les répulsions électrostatiques entre les charges du polyion deviennent alors négligeables. Quand la concentration en polyion augmente, les interactions polymère-polymère deviennent importantes, et la macromolécule se contracte. La viscosité de la suspension est principalement due à la contribution intramoléculaire de la macromolécule. L'écrantage des charges modifie considérablement le comportement électrocinétique du CMD en diminuant sa conductivité électrique et sa mobilité électrophorétique qui ne s'annule pas à cause de son caractère perméable.

Tout au long de cette analyse, les modèles classiques ont échoué à décrire le comportement électrocinétique du polyion pour des raisons spécifiques à l'hétérogénéité intramoléculaire, et au caractère mou et perméable du carboxyméthyl-dextrane. Seul un modèle prenant en compte ces paramètres est à même de rendre compte de ces comportements, comme l'ont montré Rotureau *et al.*, (2007) sur un CMD de masse molaire similaire et de charge plus faible analysé en régime dilué. Les résultats de la présente étude ont vocation à être utilisés pour confirmer l'adéquation du modèle d'interface perméable et diffuse de Duval et Ohshima

(2006), et étendre ce modèle au cas des systèmes concentrés en polyion où les interactions electro-hydrodynamiques interparticulaires seront prises en compte.

# **CHAPITRE IV**

## **EFFET DES CATIONS DIVALENTS METALLIQUES SUR LA PHYSICO-CHIMIE DU CARBOXYMÉTHYL-DEXTRANE**

### **IV.1. / ANALYSE PAR POTENTIOMETRIE**

L'effet de deux cations métalliques divalents, les ions cadmium et calcium, sur les charges du CMD, a été analysé par titrage potentiométrique suivant le mode opératoire décrit au paragraphe II.2.1. En présence de ces cations divalents en solution, le comportement acide-base du CMD a été étudié sur la base du coefficient de dissociation des fonctions carboxyliques. Ce dernier encore appelé coefficient d'ionisation ou avancement de la réaction correspond au rapport de la concentration en fonctions carboxyliques dissociées sur la concentration initiale en fonctions carboxyliques. Les coefficients de dissociation en absence ( $\alpha_A$ ) et en présence ( $\alpha_M$ ) de métal ont été déduits des courbes de titrage acide-base du CMD réalisées à la force ionique de 100 mM.

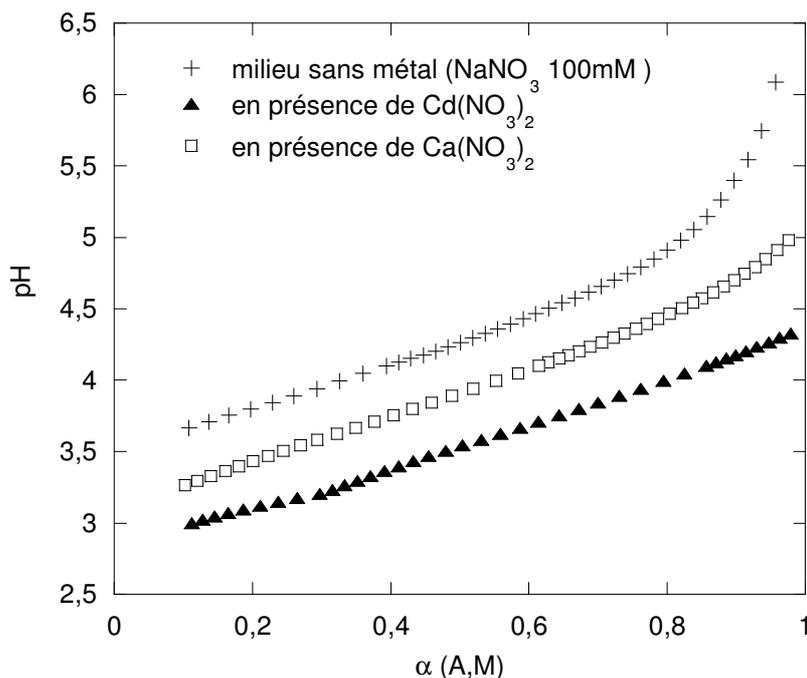


Figure IV-1. Evolution du pH en fonction du degré de dissociation sans ( $\alpha_A$ ) et avec ( $\alpha_M$ ) métal pour un rapport molaire  $\{[Me(NO_3)_2] / [COO]\} = 0,1$ .

Les trois différents milieux d'étude conduisent à des courbes distinctes (Figure IV-1). La dissociation des charges du polyion est nettement sensible à la présence des métaux, et à leur nature. En effet, quelle que soit la valeur du pH, les fonctions carboxyliques sont beaucoup plus dissociées en présence des cations métalliques divalents, et le cadmium a une plus grande influence sur la dissociation de ces fonctions comparativement au calcium.

L'acidité du milieu est plus élevée en présence des cations métalliques. Il apparaît, en effet, qu'à un état de dissociation donnée ( $\alpha_A = \alpha_M$ ), le pH diminue en présence du calcium d'une demi-unité en moyenne, contre une unité avec le cadmium, en comparaison avec le pH du milieu sans métal ( $NaNO_3$  100 mM). Il semble que, de par leur présence dans le milieu, les métaux modifient la balance entre groupements carboxyliques et proton en solution. La dissociation élevée des fonctions carboxyliques en présence des métaux fait état d'une compétition entre les protons et les cations métalliques pour l'occupation des sites carboxylates. L'augmentation du pH est favorable à la dissociation des groupements carboxyliques et, donc aux interactions entre les métaux et les fonctions carboxylates comme l'ont aussi observé d'autres auteurs comme Angove *et al.* (1997), Benegas *et al.* (1998), Cesaro *et al.* (1989), Kinniburgh *et al.* (1999), Davis *et al.* (2003).

A  $\text{NaNO}_3$  100 mM, du fait des charges écrantées par les contre-ions apportés par l'électrolyte, et donc des interactions électrostatiques répulsives négligeables entre les chaînes du polyion, la valeur de pKa (correspondant à la constante de dissociation  $\alpha_A = 0,5$ ) du CMD estimée à 4,3 (paragraphe III.1.3) a été attribuée exclusivement à l'interaction chimique entre le proton et le carboxylate.

En présence des métaux, le CMD a des valeurs de pKa plus faibles (3,9 et 3,5 respectivement avec le calcium et le cadmium). Ces variations sont en accord avec la compétition entre les ions métalliques et les protons pour l'occupation des sites (Shiewer et Volesky, 1997). Qualitativement, la baisse de ces valeurs de pKa avec la nature du métal peut être vue comme une indication de la force de liaison entre le cation métallique en présence et le site chargé du polyion (Kinniburgh *et al.*, 1999). Comparativement au cadmium, une faible fraction d'ions calcium est donc fixée.

## **IV.2. / ISOTHERME D'ADSORPTION DU CADMIUM SUR LE CARBOXYMETHYL-DEXTRANE**

Au regard du comportement acide-base du CMD dont la dissociation des fonctions carboxylates est affectée par l'environnement ionique, l'ion cadmium est apparu comme le métal ayant la plus forte interaction chimique avec le polyion par rapport à l'ion calcium. Cette observation peut suggérer une grande stabilité du complexe formé entre ce cation métallique et les groupements carboxylates. Une analyse plus explicite de ce phénomène nous a amené à étudier l'isotherme d'adsorption du cadmium sur le CMD à différentes concentrations métalliques en cadmium.

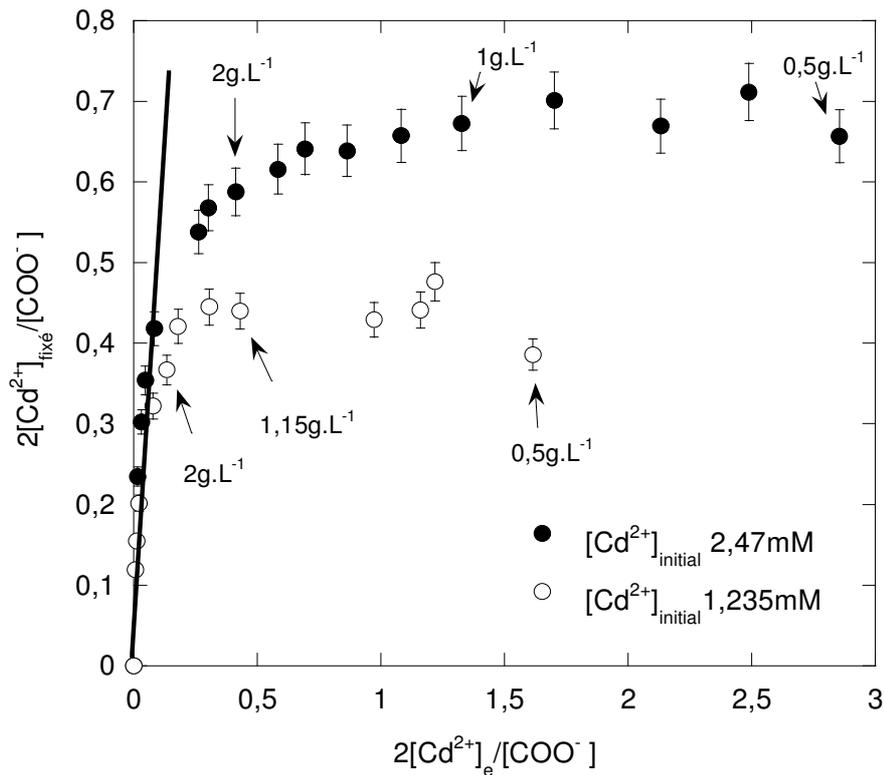


Figure IV-2. Isotherme d'adsorption du cadmium sur le CMD en fonction de la concentration à l'équilibre de cadmium réalisé à  $\text{NaNO}_3$  100 mM.

Celle-ci a consisté à suivre la proportion d'ions cadmium fixés dans le milieu par rapport à ceux libres à l'équilibre. La concentration initiale en métal a été maintenue constante pour une série d'analyse, et la fraction volumique du polyion a été variée. La quantité de polyion apportée diminue quand le rapport  $2[\text{Cd}^{2+}]_e/[\text{COO}^-]$  augmente. Il convient ici de distinguer le rapport de concentration molaire métal sur ligand (M/L) du rapport de concentration en charges métal sur ligand ( $2[\text{Cd}^{2+}]/[\text{COO}^-]$ ). Le raisonnement se fera essentiellement sur la base du rapport de charge  $2[\text{Cd}^{2+}]/[\text{COO}^-]$ .

Les courbes expérimentales permettent de distinguer deux comportements différents et relatifs aux interactions entre le cadmium et les fonctions carboxylates du CMD. Pour des rapports de concentration en charges inférieures à  $8 \cdot 10^{-2}$ , la quantité d'ions cadmium fixée par le CMD augmente linéairement avec  $2[\text{Cd}^{2+}]_e/[\text{COO}^-]$  quelle que soit la quantité initiale de métal. Sur la base d'une estimation effectuée avec la quantité de cadmium initialement introduite et celle mesurée à l'équilibre, le taux de cadmium fixé passe dans cette zone de 95 % à 70 % quand le rapport  $2[\text{Cd}^{2+}]_e/[\text{COO}^-]$  augmente, ce qui indique que, la majeure partie du métal est complexée par le CMD. Au-delà du rapport de concentration en charge  $8 \cdot 10^{-2}$ , les courbes

s'infléchissent chacune pour former un plateau. Celui-ci intervient brutalement pour  $[Cd^{2+}]_{initial}$  1,235 mM en s'établissant à 0,43, tandis que pour  $[Cd^{2+}]_{initial}$  2,47 mM, il s'établit plus progressivement à 0,7. La présence du plateau signifie probablement qu'il n'y a plus de fixation supplémentaire accessible pour le cadmium par le CMD quand le rapport  $2[Cd^{2+}]_e/[COO^-]$  augmente ou de façon équivalente quand la fraction volumique de polyion diminue. Nous passons progressivement en effet d'une situation où le ligand macromoléculaire est en excès par rapport aux cations métalliques (régime où  $2[Cd^{2+}]_e/[COO^-] < 0,08$ ) à une situation où les cations métalliques en solution sont en excès par rapport au CMD (grandes valeurs de  $2[Cd^{2+}]_e/[COO^-]$ ). Les deux plateaux observés sont loin de signifier que toutes les charges du polyion sont mobilisées dans le processus de complexation, puisque les résultats issus des mesures de mobilités électrophorétiques (que nous présenterons plus tard au paragraphe IV-5) indiquent que dans ces mêmes conditions physico-chimiques, la mobilité électrophorétique du polyion est toujours négative. La présence de deux plateaux distincts peut, dans un tel contexte, être le fait d'une différence de reconformation des segments de chaînes du polyion favorisant la fixation supplémentaire de cations métalliques par les sites carboxylates selon la quantité disponible d'ions métalliques en solution. Cette reconformation intervient pour des taux d'occupation élevés de sites carboxylates, puisqu'à des concentrations plus importantes en polyion (faibles valeurs de  $2[Cd^{2+}]_e/[COO^-]$ ), correspondant à l'état initial des chaînes (c'est à dire en l'absence de métal), le système est dans un état d'équilibre thermodynamique où l'isotherme d'adsorption du cadmium sur le CMD est identique pour les deux concentrations initiales en  $Cd^{2+}$  testées.

### IV.3. / ANALYSE PAR CONDUCTIMETRIE

Les phénomènes de transport constituent une source d'informations capitales pour définir le comportement électro-hydrodynamique des polyions en relation avec leur environnement. Dans ce registre, la conductivité apparaît comme un moyen caractéristique permettant de mieux comprendre les interactions entre les polyélectrolytes et les ions métalliques (De Jong *et al.*, 1987). Cette perspective nous a amené à analyser l'effet des ions cadmium et calcium sur les propriétés conductimétriques du CMD. Pour ce faire nous avons opéré à des concentrations constantes en métal et varié la proportion de polysaccharide apportée dans le milieu. Une augmentation de la concentration massique en CMD ( $[CMD]$ ) est équivalente à une diminution du rapport de concentration molaire métal sur ligand (M/L). A haute force ionique, la contribution de la macromolécule à la conductivité totale de la

suspension n'étant pas perceptible (cf section III.2.1), il convient alors de baisser la concentration de l'électrolyte dans le milieu. C'est ce qui justifie le choix de forces ioniques relativement basses comprises entre 1 mM et 15 mM. La contribution de la macromolécule à la conductivité électrique de la suspension étant linéaire avec la concentration en CMD à ces salinités, il nous est apparu opportun, par souci de simplicité et de clarté, de ne représenter que la conductivité de la suspension sans métal à  $\text{NaNO}_3$  1 mM (Figure IV-3), courbe indexée par le rapport molaire  $M/L = 0$ .

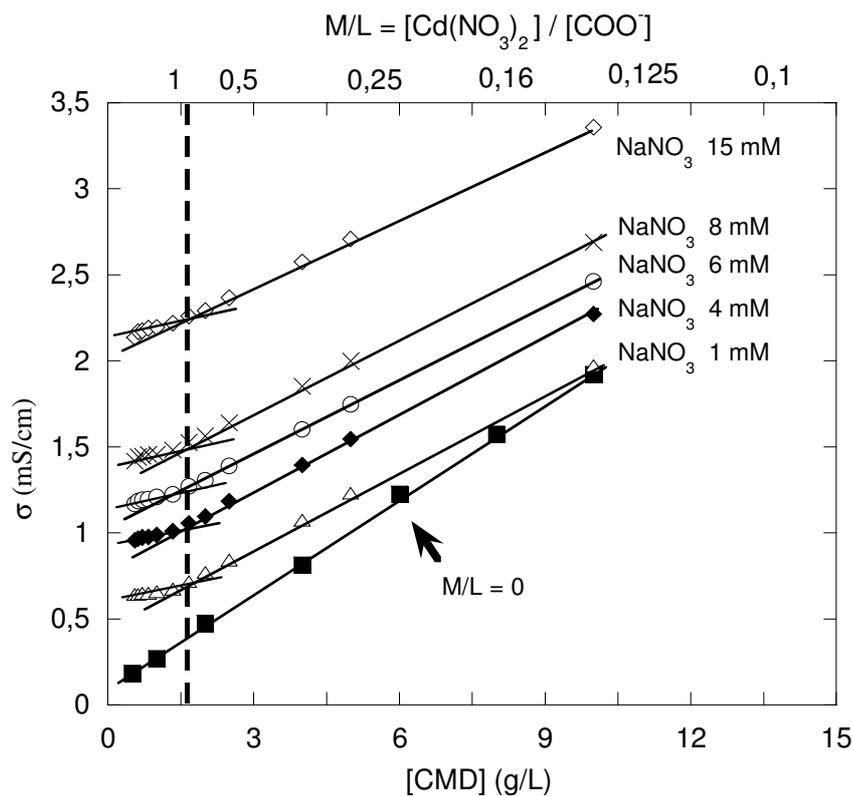


Figure IV-3. Evolution de la conductivité électrique  $\sigma$  de la suspension de carboxyméthyl-dextrane avec la concentration en polyion en présence de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  2,47mM.

La conductivité de la suspension en absence de cations métalliques varie linéairement avec la concentration en polyion (résultat déjà discuté en section III.2.1 et rappelé ici comme courbe témoin), mais elle est modifiée lorsque les métaux sont adjoints au milieu. En présence du cadmium, il apparaît une rupture de pentes donnant lieu à deux régimes. Quelle que soit la force ionique, les ruptures de pente sont localisées au même rapport molaire  $M/L = 0,8$ . La pente marquant l'évolution de la conductivité avec la concentration massique en polyion est plus faible pour le régime  $M/L > 0,8$  que pour le régime  $M/L < 0,8$ . Ces observations effectuées pour la concentration molaire en  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  2,47 mM ne sont pas isolées. En effet,

ces mêmes effets se reproduisent à différentes concentrations en métal. Que ce soit en baissant cette concentration de moitié (figure IV-4) ou en la doublant (figure IV-5), les allures sont similaires, et en plus, les ruptures de pentes coïncident dans l'ensemble au même rapport molaire  $M/L = 0,8$ .

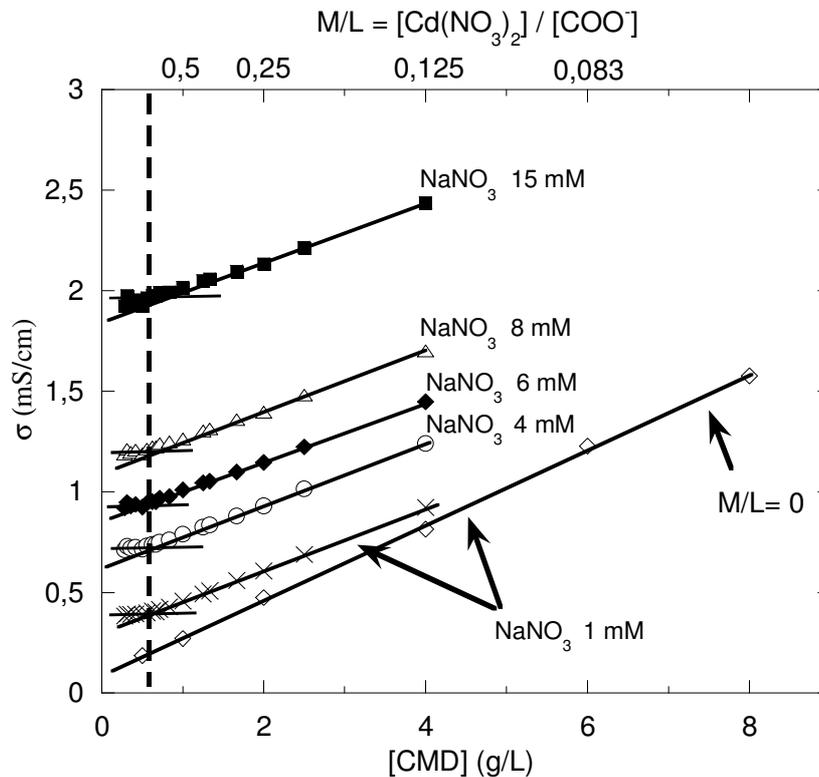


Figure IV-4. Evolution de la conductivité électrique  $\sigma$  de la suspension de carboxyméthyl-dextrane avec la concentration en polyion en présence de  $Cd(NO_3)_2$  1,235 mM.

Toutefois ce comportement dépend notablement de la nature du cation divalent puisque dans des conditions identiques (en force ionique et en concentration métallique) à celles de la figure IV-3, la conductivité de la suspension n'est que faiblement modifiée en présence de calcium (Figure IV-6). Les deux régimes qui apparaissent sur les courbes de conductivité en présence de métaux montrent que deux paramètres gouvernent le comportement du polyion selon que le rapport  $M/L$  augmente ou diminue.

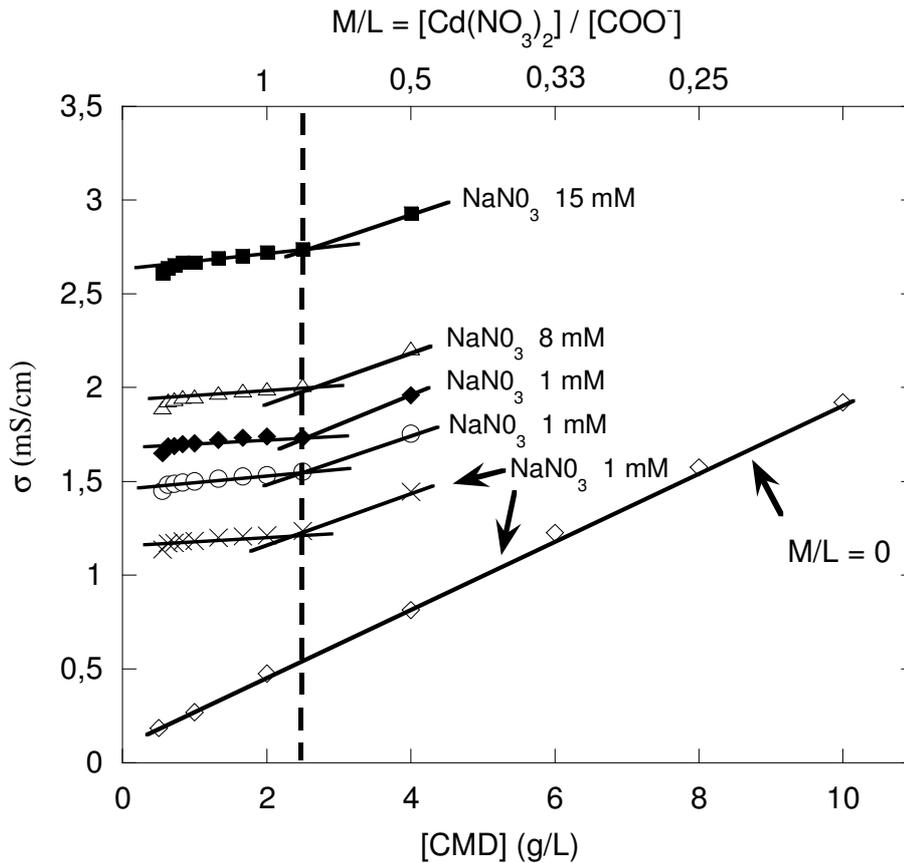


Figure IV-5. Evolution de la conductivité électrique  $\sigma$  de la suspension de carboxyméthyl-dextrane avec la concentration en polyion en présence de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  4,94 mM.

Dans la première branche où  $M/L > 0,8$ , la variation de la conductivité peut s'expliquer par le couplage de deux effets. Le premier est à mettre en relation avec la neutralisation des charges du CMD (tout du moins une fraction d'entre elles) par les cations du fait de leurs interactions qui sont, ici, suffisamment élevées pour réduire la contribution du polyion à la conductivité totale comme le reflète la rupture de pente. Le second effet est relatif à la diminution de la longueur de pénétration du flux hydrodynamique dans la macromolécule contractée, conformation issue des interactions importantes entre le cadmium et le carboxylate. L'analyse de la mobilité électrophorétique du CMD en présence de métaux permettra d'aborder plus en détail l'effet des métaux sur la perméabilité hydrodynamique du CMD. Les ruptures de pente et la forme des plateaux plus nettes chez le cadmium montrent que ce cation fixe bien plus de carboxylates que le calcium. En plus, cette tendance est accentuée pour  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  4,94 mM, la concentration de cadmium la plus élevée.

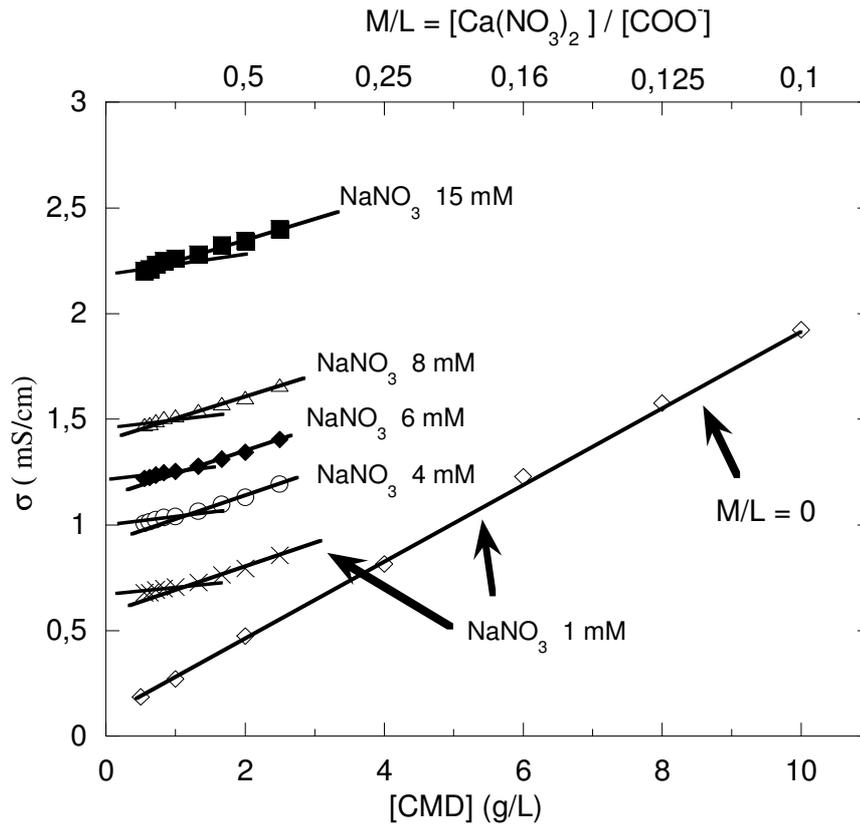


Figure IV-6. Evolution de la conductivité électrique  $\sigma$  de la suspension de carboxyméthyl-dextrane en présence de  $Ca(NO_3)_2$  2,47 mM.

Dans la seconde branche correspondant à  $M/L < 0,8$ , la courbe de conductivité électrique de la suspension en présence des métaux a la même tendance que celle de la suspension sans métal. Tout se passe comme si le milieu n'est pas perturbé par la présence du cation métallique divalent. L'augmentation de la conductivité électrique de la suspension avec la concentration en polyion s'explique par une conductivité totale provenant essentiellement de la contribution de la macromolécule (toutefois modulée par la force ionique comme au paragraphe III.2.1). Les charges libres du polyion sont, ici, majoritaires par rapport à celles qui entrent en interaction avec les cations métalliques divalents.

La sensibilité de la méthode conductimétrique nous a amené à opérer à des forces ioniques relativement basses afin d'isoler la contribution de la macromolécule pour analyser l'effet que les cations métalliques exercent sur sa conductivité. Schiwer et Volesky (1997) ont observé dans une étude réalisée sur le *sargassum*, une algue brune de grande taille, que l'adsorption des métaux divalents sur les fonctions carboxylates était sensible aux interactions électrostatiques lorsque la force ionique était faible, ce qui n'est pas le cas à haute force ionique. Il est donc essentiel de s'affranchir de ces interactions électrostatiques qui peuvent

interférer sur les interactions spécifiques entre le polyion et le métal, objet de notre étude. Des précautions ont été prises dans ce sens. Ainsi, l'effet des cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques du CMD a été étudié, dans la suite des méthodes analytiques à venir, à la force ionique  $\text{NaNO}_3$  100 mM. Par ailleurs toutes les concentrations en cations métalliques retenues sont au moins deux ordres de grandeur plus faibles que la salinité, ceci pour minimiser la contribution du métal à la double couche électrique de la macromolécule.

#### **IV.4. / EFFET DU METAL SUR LA CONFORMATION DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE**

La conformation des macromolécules dépend de leurs propriétés intrinsèques et extrinsèques. Les propriétés intrinsèques résultent de la structure chimique qui permet d'établir des liaisons inter et intra-macromolécule de type électrostatique ou des liaisons hydrogène, alors que les propriétés extrinsèques sont, elles, gouvernées par la concentration des macromolécules, et leurs interactions avec les molécules du solvant (Guettari *et al.*, 2008). L'organisation structurale des polymères est donc sensible à la nature de la solution, ce qui, en d'autres termes, suggère que les ions qui composent cette solution peuvent jouer un rôle fondamental. C'est sur cette base que les interactions entre le CMD et les cations divalents métalliques ont été analysées en suivant les propriétés conformationnelles du polyion. Du fait que les concentrations molaires des métaux sont maintenues constantes, l'augmentation de la concentration en polyion correspond à une diminution du rapport M/L (figure IV-7). La courbe de diffusion du CMD à  $\text{NaNO}_3$  100 mM, déjà analysée dans le paragraphe III.4.2, constitue ici la courbe témoin qui permettra de distinguer l'effet du métal sur la conformation du polyion.

Sur cette courbe, le coefficient de diffusion augmente linéairement sur toute la gamme de concentration en CMD examinée. Mais en variant la composition du milieu par un apport de métal, des différences notables surviennent sur les courbes observées. Ces dernières mettent en exergue les effets conjugués du rapport molaire M/L, et de la nature du métal sur la conformation du CMD.

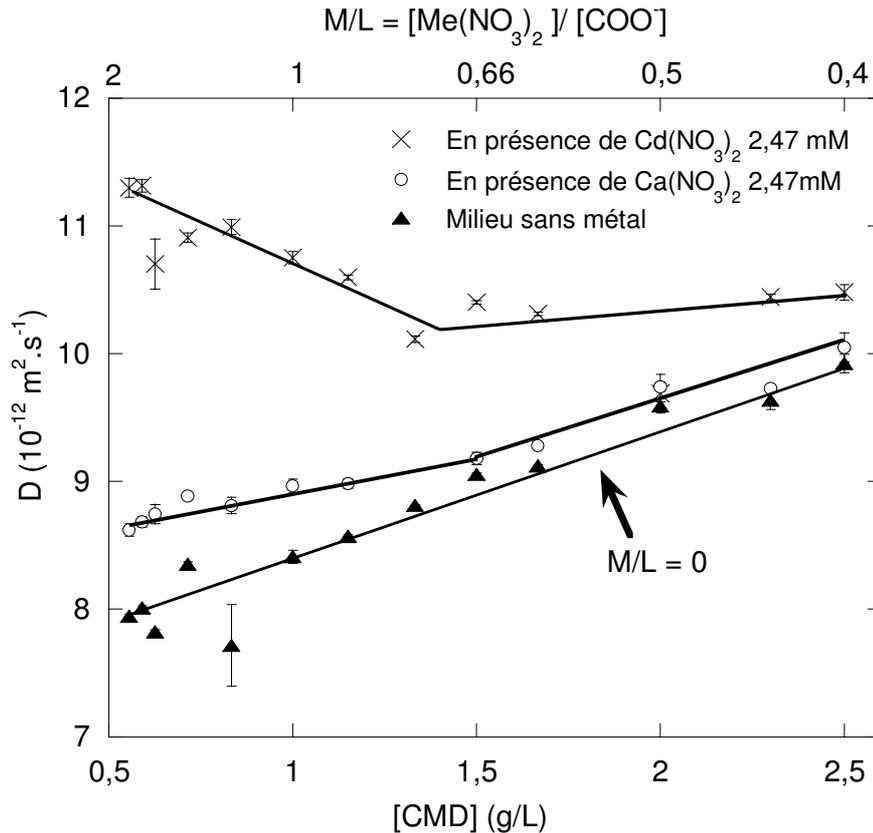


Figure IV-7. Evolution du coefficient de diffusion  $D$  du CMD en fonction de la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  100 mM.

En présence du cadmium, une courbe de diffusion à deux régimes peut être distinguée. En dessous de  $M/L = 0,7$ , le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation du rapport  $M/L$ . Cette variation est relativement faible de l'ordre de 2 %. En revanche, pour des rapports molaires plus élevés que 0,7, le coefficient de diffusion amorce une augmentation notable avec  $M/L$ . Dans le cas du système {CMD-Ca}, le coefficient de diffusion augmente quand  $M/L$  diminue avec une rupture peu marquée au rapport  $M/L = 0,66$ . En dessous de celui-ci, la courbe de diffusion du CMD croît de l'ordre de 10%, et est parallèle à celle du milieu sans métal. Pour des rapports plus élevés que  $M/L = 0,66$ , la croissance du coefficient de diffusion est moins de 5 %.

Quelle que soit la concentration massique en polyion considérée, le coefficient de diffusion est plus élevé en présence de cadmium qu'il ne l'est avec le calcium.

Les spectres de distribution associés à l'ensemble des courbes de diffusion du CMD en présence de métaux sont monodisperses (Figures IV-8 et IV-9), ce qui indique qu'il n'y a donc pas de phénomène d'agrégation dans les conditions d'étude présentes.

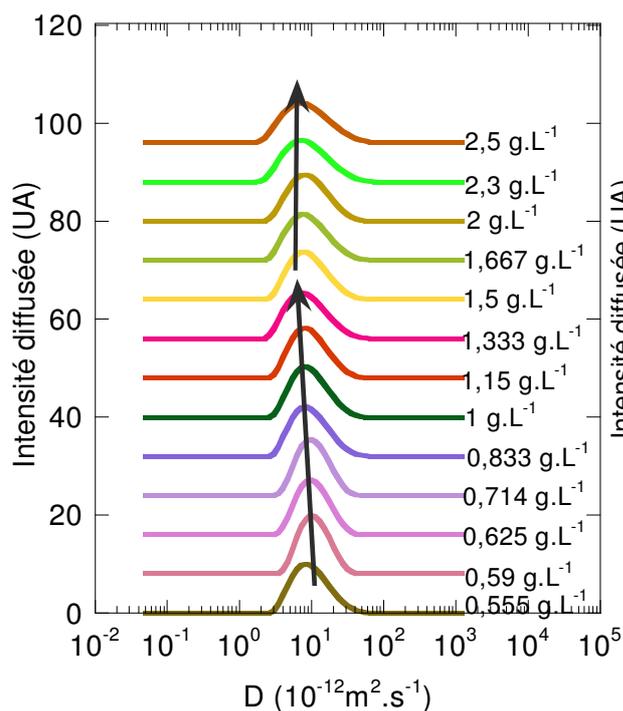


Figure IV-8. Spectre de distribution de  $D$  en fonction de la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  100 mM en présence de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

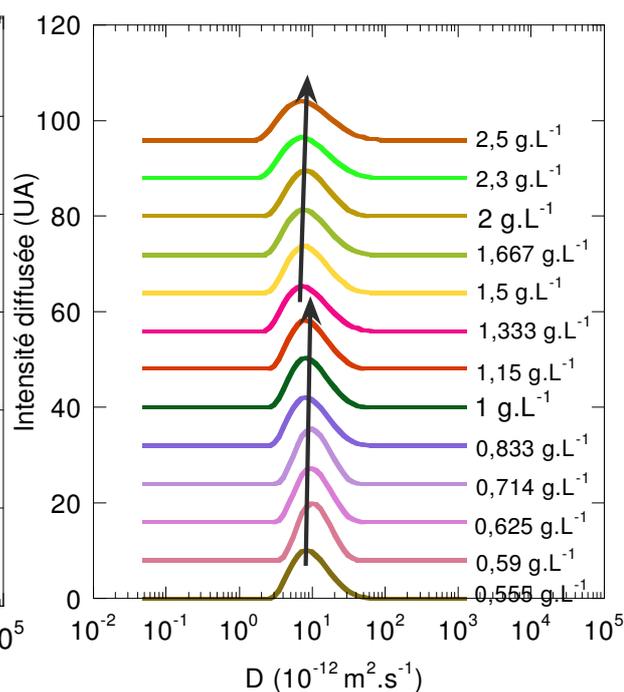


Figure IV-9. Spectre de distribution de  $D$  en fonction la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  100 mM en présence de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Les résultats présentés à la figure IV-7 décrivent une contraction importante de la macromolécule en présence du cadmium comparée au calcium. L'effet du cadmium est particulièrement important à des rapports M/L élevés, puisqu'on atteint par exemple, à CMD  $0,555 \text{ g.L}^{-1}$  pour des sphères dures de taille équivalente, des diamètres hydrodynamiques de 44 nm avec le cadmium, contre 57 nm pour le calcium, et 62 nm pour le milieu sans métal. La faible taille obtenue avec le cadmium est la signature des interactions métal-ligand. Le cadmium forme des liaisons intramolécules importantes avec les fonctions carboxylates d'où la contraction de la macromolécule de CMD. Des études de conformation réalisées par Bergmann *et al.* (2008) ont permis de constater aussi que la taille de la macromolécule de xanthane diminuait fortement suite à ces interactions avec le cadmium. Davis *et al.* (2003) ont évoqué des observations similaires entre plusieurs ions métalliques lourds (dont le cadmium) et des acides alginiques. Ils expliquent ces interactions en termes de labilité relative des liaisons métalliques.

Quand la concentration en polyion augmente dans le milieu, les interactions métal-ligand deviennent minoritaires par rapport aux interactions polymère-polymère. En effet, pour des fractions volumiques suffisamment élevées, la contraction du polyion est caractéristique d'un

comportement typique de polymère en mauvais solvant. La taille du CMD dans comme représentée dans la figure IV-7 est gouvernée par une balance entre les interactions intramoléculaires entre le cadmium et les fonctions carboxylates, et les interactions polymère-polymère.

En présence du calcium, la contraction de la macromolécule n'intervient que lorsque la concentration en polyion augmente, tendance similaire au comportement du CMD dans le milieu sans métal. Mais les décalages entre ces deux courbes signifient que des interactions entre le calcium et le CMD se produisent. Toutefois, celles-ci ne sont pas suffisamment importantes pour induire une contraction suffisante de la macromolécule à des rapports M/L élevés. Il semble ici que les effets de solvant soient déjà importants pour des rapports supérieurs à  $M/L = 0,66$ . Dans la séquence d'affinité des sites carboxyliques pour les métaux établie par Fein *et al.*, (1997), le calcium apparaît comme l'un des éléments ayant une plus faible labilité relative. A des concentrations suffisamment élevées en CMD, les trois courbes de coefficient de diffusion tendent à se recouvrir. Une extrapolation de ces courbes montre que leur point de concours interviendrait autour de CMD  $3,2 \text{ g.L}^{-1}$ , équivalent à un rapport  $M/L = 0,3$ . A partir de ce rapport, les trois courbes sont susceptibles de se confondre, avec des tailles identiques.

## IV.5. / EFFET DU METAL SUR LA MOBILITE ELECTROPHORETIQUE DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE

La mobilisation des charges du polyion par les métaux contribue aussi à modifier les propriétés électro-hydrodynamiques du polyion. Celles-ci ont été analysées à la force ionique de  $\text{NaNO}_3$  100 mM, en suivant le comportement électrocinétique du CMD à travers sa mobilité électrophorétique. En outre, la variation de la mobilité électrophorétique du CMD en suspension sans métal, analysée en section III.3.2, a été reportée, elle aussi, afin de servir de courbe témoin dans la présente analyse. Elle correspond à la courbe  $M/L = 0$  (Figure IV-10). Nous rappelons qu'à force ionique  $\text{NaNO}_3$  100 mM, les interactions électrostatiques interparticulaires sont négligeables, et il n'y pas de contribution électrostatique intramoléculaire car le potentiel Donnan est pratiquement égal à zéro. Comme précédemment souligné, une échelle croissante en concentration de CMD est équivalente à une échelle décroissante en rapport  $M/L$  en raison des concentrations constantes choisies pour le métal.

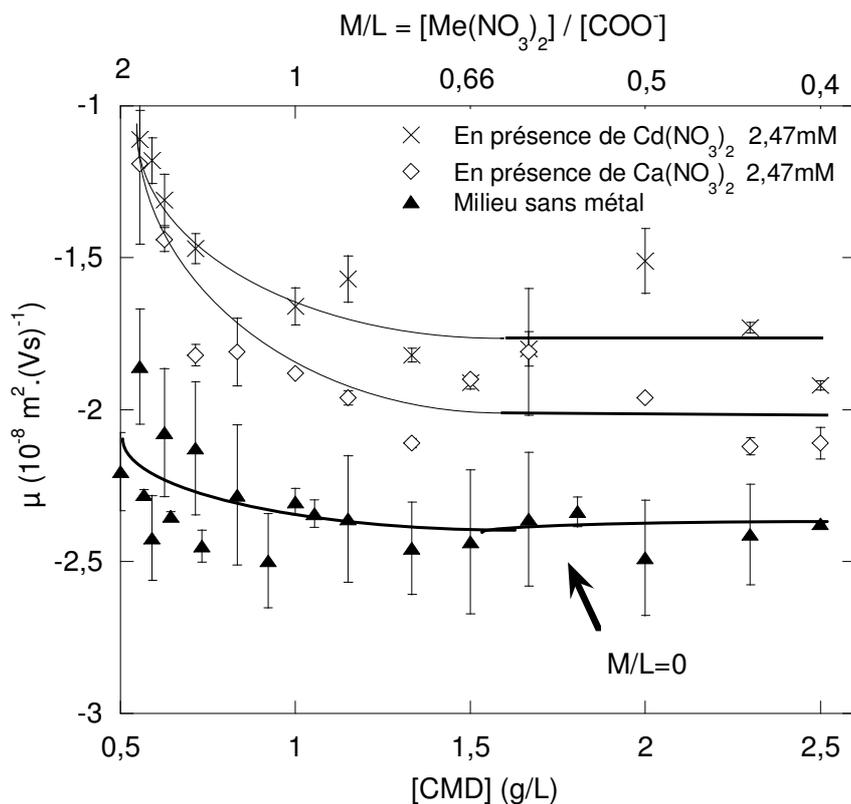


Figure IV-10. Evolution de la mobilité électrophorétique  $\mu$  du carboxyméthyl-dextrane avec la concentration en polyion.

En présence de cations métalliques, la mobilité électrophorétique du CMD est significativement diminuée en valeur absolue alors qu'elle ne varie que très faiblement en l'absence de métaux. Le calcium, et plus encore le cadmium produisent une forte diminution de la mobilité en valeur absolue, et cela selon deux régimes. Pour  $M/L < 0,7$ , la mobilité est indépendante du rapport  $M/L$ . Au-dessus de ce rapport, on observe une brusque diminution en valeur absolue de la mobilité.

Par définition, la mobilité électrophorétique dépend de la densité volumique de charges, et de la perméabilité hydrodynamique de la macromolécule. Les variations relatives à la mobilité du CMD seront analysées sur la base de ces deux paramètres.

#### **IV.5.1. / Influence de la densité volumique de charges**

La densité volumique de charges dépend intrinsèquement de l'effet conjugué de la charge et de la taille. Quand elle diminue, il se produit une baisse en valeur absolue de la mobilité électrophorétique. Si les variations des courbes de mobilité observées doivent concorder avec ce paramètre, cela signifie que pour une concentration massique donnée, la densité volumique de charges du polyion doit être plus faible en présence du cadmium qu'avec le calcium. Ensuite que ce soit avec le cadmium ou le calcium dans le milieu, la densité volumique de charges doit diminuer avec le rapport  $M/L$  lorsque la concentration en CMD est plus faible que  $1,3 \text{ g.L}^{-1}$ . Les cas de figure qui conditionnent une baisse de densité volumique de charge sont liés à une augmentation de taille couplée à une charge qui soit diminue ou reste constante. Pour vérifier ici ces hypothèses, il est nécessaire d'analyser les effets de charges et de taille du polyion en présence des cations divalents sur le comportement du CMD.

##### **IV.5.1.a / Effet lié à la variation de taille**

###### **En présence du cadmium**

De manière à expliquer les effets de tailles du CMD en présence du cadmium sur la variation de sa mobilité, nous rappelons que dans la figure IV-7 (paragraphe IV-4), l'analyse conformationnelle du CMD a montré que la suspension constituée par le couple {CMD-Cd} présentait les valeurs de coefficient de diffusion les plus élevées quelle que soit la concentration de polyion considérée. Ces données montraient notamment que le CMD se contracte fortement en présence du cadmium pour  $M/L > 0,66$ . Mais, il se trouve que cette

gamme de rapport coïncide avec la zone où la mobilité électrophorétique du CMD diminue drastiquement en valeur absolue. Si la variation de la mobilité électrophorétique du polyion, en présence du Cd, était due à la densité volumique de charges, alors elle devrait augmenter en valeur absolue avec le rapport molaire en raison de sa diminution de taille. Mais les résultats montrent que cela n'est pas le cas dans la mesure où la mobilité électrophorétique obtenue diminue en valeur absolue avec le rapport molaire. La conformation observée n'est pas en accord avec l'hypothèse émise. Ces observations nous amènent à déduire que le comportement électrophorétique du CMD en présence du cadmium ne saurait être gouverné par les effets de taille.

### **En présence du calcium**

Un recours toujours à la figure IV-7 permet de réaliser que l'influence du calcium sur la conformation du polyion est mineure même aux rapports molaires les plus élevés. En effet, il a été observé que la taille du polyion continuait d'augmenter avec le rapport M/L. La diminution de la mobilité électrophorétique en valeur absolue observée ici est en accord avec l'évolution de la taille pour des rapports  $M/L > 0,66$ . Les effets de taille peuvent servir à expliquer la variation de la mobilité électrophorétique du système {CMD-Ca} quand le rapport molaire augmente, à condition que la charge disponible sur la macromolécule soit constante ou diminue.

En dessous du rapport  $M/L = 0,66$ , que ce soit avec le cadmium ou le calcium, les courbes de mobilité restent constantes. Quand le rapport M/L faiblit, le milieu est essentiellement dominé par la quantité de polyion. Le système tend alors vers la configuration  $M/L=0$ , où la mobilité électrophorétique observée est due aux charges intrinsèques du polyion explorées par le flux de solvant.

#### **IV.5.1.b / Effet lié à la charge du polyion**

La contraction de la macromolécule est la conséquence de l'effet des métaux sur le CMD. Mais, ces interactions passent par la mobilisation de charges de la macromolécule.

### **En présence du cadmium**

En absence de métal, la mobilité électrophorétique obtenue rend compte des charges explorées par le flux de solvant. Dans la région de concentration en CMD comprise entre 1,5 et 2,5 g.L<sup>-1</sup>, toutes les branches des courbes de mobilité sont semblables, mais décalées les unes des autres. La concentration en polyion étant prépondérante par rapport à la quantité de métaux présents dans cette région, les variations observées peuvent être attribuées à la disponibilité des charges libres. La quantité de charges intrinsèques explorées par le flux de solvant est plus faible en présence de métaux, et c'est particulièrement le cas avec le cadmium puisque la mobilité du polyion est encore plus faible. Ce comportement rend compte de l'importante labilité relative du carboxylate pour l'ion cadmium.

### **En présence du calcium**

Dans le cas du système {CMD-Ca}, les analyses de conductivité (paragraphe IV-3) et de taille (paragraphe IV-4) effectuées ont montré que des interactions existent entre le calcium et le CMD, même si elles sont plus faibles comparées au cas du cadmium. Dans ce contexte, l'évolution des paramètres charge et taille concordent avec les hypothèses avancées. Cette tendance indique que la mobilité électrophorétique du polyion en présence de l'ion calcium est déterminée par la densité volumique de charges.

### **IV.5.2. / Effet des interactions hydrodynamiques**

Les effets hydrodynamiques du solvant sur la macromolécule dépendent de la conformation de cette dernière. C'est particulièrement le cas du CMD qui est un polymère flexible. La pénétration du flux de solvant et d'ions dans la macromolécule est d'autant plus importante que la structure de cette dernière est expansée. Que ce soit avec ou sans métal, ces interactions existent toujours puisque la macromolécule ne peut indéfiniment se replier sur elle-même.

Il a été vu qu'en présence du cadmium, la macromolécule se contractait (Figure IV-10). Du fait de cette structure, le polyion devient ici de moins en moins perméable. En conséquence, la longueur de pénétration du flux hydrodynamique dans la macromolécule diminue. Les charges intrinsèques explorées par le flux de solvant sont alors réduites, et la mobilité électrophorétique associée devient faible en valeur absolue. La densité volumique de charges n'ayant pas été en mesure d'expliquer la variation de la mobilité électrophorétique du couple {CMD-Cd}, les interactions hydrodynamiques devraient constituer le seul paramètre

sensé expliquer ces variations. Il nous a paru nécessaire de vérifier cette hypothèse. La démarche a consisté à analyser l'évolution de la distance caractéristique de pénétration du flux dans la macromolécule  $1/\lambda$  suivant le rapport M/L. L'évaluation de cette longueur a été réalisée en déterminant les différentes valeurs de  $1/\lambda$  sachant que la mobilité électrophorétique est décrite par la relation  $\mu = \frac{\rho_{fix}}{\eta\lambda^2}$  dans les conditions de haute salinité (Duval et Ohshima, 2006). La densité volumique de charge fixes avec et sans cadmium a été calculée à partir de la quantité maximale de charges libres déterminées par potentiométrie (paragraphe III.1.1) et des différentes tailles du polyion, avec et sans cadmium, obtenues par diffusion dynamique de lumière à NaNO<sub>3</sub> 100 mM.

En l'absence de cadmium dans le milieu, la longueur caractéristique de pénétration du flux dans la macromolécule, dans la gamme de concentration en CMD comprise entre 0,5 et 2,5 g.L<sup>-1</sup>, varie entre 1,9 nm et 2,5 nm contre 1,3 nm à 1,6 nm en présence de cadmium. Ces différences confirment que le polyion a une structure plus contractée en présence de cadmium. Les coefficients de diffusion du CMD en présence de calcium sont plus élevés que ceux du milieu sans métal (NaNO<sub>3</sub> 100 mM), mais bien plus faible que ceux observés avec le cadmium. Cette évolution indique que la longueur caractéristique de pénétration du flux hydrodynamique dans la macromolécule est plus importante pour le système {CMD-calcium} qu'avec le cadmium. Les interactions hydrodynamiques entre la macromolécule et le solvant constituent donc un effet supplémentaire à l'augmentation de la densité volumique de charge pour expliquer les valeurs élevées en valeur absolue de la mobilité du CMD en présence de calcium par rapport au cadmium.

En conclusion, si la mobilité électrophorétique du polyion en présence de calcium peut être justifiée par l'effet conjoint de la densité volumique de charge et des interactions hydrodynamiques, la mobilité du CMD, dans le cas du cadmium, est exclusivement due à l'effet de la perméabilité hydrodynamique de la macromolécule et de la réduction de celle-ci due la contraction de CMD gouvernée par ses interactions avec le cation métallique.

#### **IV.6. / EFFET DU METAL SUR LA VISCOSITE DES SUSPENSIONS DE CARBOXYMETHYL-DEXTRANE**

La variation de la viscosité réduite avec le degré de neutralisation des charges a été souvent utilisée pour suivre les changements conformationnels des polymères en relation avec

leur densité de charges (Chitanu *et al.*, 1999). Les interactions entre les fonctions carboxylates et les ions cadmium et calcium constituent une forme de neutralisation des charges du CMD. L'effet de ces cations métalliques divalents sur le comportement viscosimétrique du CMD a été analysé à la force ionique  $\text{NaNO}_3$  100 mM. Les concentrations en métal ont été fixées, et une augmentation de la concentration en polyion signifie une diminution du rapport molaire M/L. La courbe de viscosité indexée par  $M/L = 0$  est en rapport avec le comportement du polyion dans le milieu sans métal ( $\text{NaNO}_3$  100 mM), explicitement analysée au paragraphe III.5.1. Elle a été rappelée ici pour aider à la compréhension et à l'analyse des effets du métal sur la viscosité du CMD.

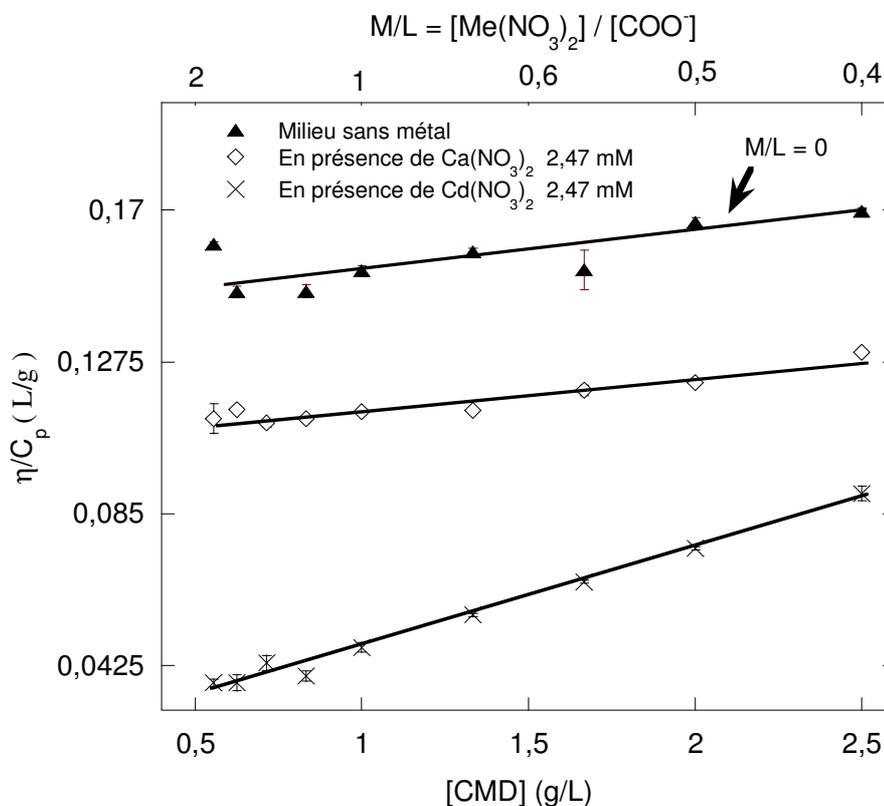


Figure IV-11. Evolution de la viscosité spécifique réduite de CMD en fonction de la concentration en polyion à  $\text{NaNO}_3$  100 mM, et en présence de calcium et de cadmium.

La viscosité du CMD augmente avec la concentration en polyion, faiblement en présence du calcium (17 %), et de façon plus significative dans le cas du cadmium (140 %) sur la gamme de concentration en CMD examinée (Figure IV-11). Pour une concentration en polyion fixée, et comparativement à la courbe sans métal ( $M/L = 0$ ), les métaux induisent une diminution de la viscosité du CMD avec un effet plus important du cadmium sur cette baisse.

La variation importante que le cadmium induit sur la viscosité du CMD a été aussi observée sur le xanthane par Bergmann *et al* (2008). Ces derniers ont attribué la diminution de la viscosité à une interaction typiquement intramoléculaire induisant une diminution de la taille de ce polysaccharide. Les effets conjugués de la nature du métal et de la concentration en polyion sur la viscosité du CMD peuvent être analysés séparément.

#### **IV.6.1. / Effet de la nature du milieu**

Nous avons observé lors de l'étude des propriétés physico-chimiques du CMD en fonction des conditions du milieu (section III) qu'à la force ionique de  $\text{NaNO}_3$  100 mM, l'épaisseur caractéristique de la double couche des macromolécules est notablement réduite, et qu'en plus, les interactions intermoléculaires étaient négligeables, notamment en régime dilué. Les macromolécules pouvant être décrites à cette force ionique comme un système de particules monodisperses et homogènes, leur viscosité réduite a été exclusivement attribuée à la contribution intramoléculaire. Suivant cette analyse, la conformation de la macromolécule, et sa taille en particulier, joue un rôle important. A toute fraction volumique considérée, la baisse de la viscosité observée en présence des métaux est donc équivalente à une diminution de la contribution intramoléculaire de la viscosité du polyion. Il apparaît donc que plus la taille du polyion diminue, plus la viscosité dans le milieu est faible. Cette tendance est en accord avec les faibles et très faibles tailles de polyion obtenues respectivement en présence de calcium et de cadmium. La contraction des particules qui a lieu, ne permet pas une résistance suffisante à l'écoulement.

Pour une concentration en polyion donnée, l'écart observé entre les viscosités réduites en présence des ions cadmium et calcium est due à la différence d'affinité des fonctions carboxylates pour ces ions. Haug et Smidorod (1970) attribuent les interactions spécifiques entre les carboxylates et les ions métalliques par des raisons stéréochimiques (Davis *et al.*, 2003). Ils expliquent que l'arrangement spatial de gros ions comme les métaux lourds favorise leur fixation à deux groupes fonctionnels distants.

#### **IV.6.2. / Effet de la concentration massique du polyion**

Pris séparément, chacun des milieux voit sa viscosité augmenter avec la concentration en CMD. Cependant, les mesures de diffusion de lumière ont montré que la structure de la macromolécule était contractée avec l'augmentation de ce paramètre (cf section IV.4). Bien

que la taille du polyion diminue, la viscosité ne cesse pas pour autant d'augmenter. Cette évolution suggère que la viscosité est plutôt sensible, ici, à l'effet d'un autre facteur qui est le nombre d'ions. En fait, l'augmentation de la proportion massique du polyion dans le milieu est symptomatique d'une densité croissante de particules. Ainsi, les macromolécules ont certes des tailles plus faibles, mais leur nombre est plus élevé. En conséquence, leur probabilité de collision augmente, et les interactions entre elles génèrent d'importantes forces de friction, ce qui contribue à accroître leur viscosité. Cet effet s'observe quelle que soit la composition du milieu, ce qui confirme que cet aspect est quantitativement important.

L'effet électrovisqueux tertiaire est évoqué comme responsable des changements conformationnels des particules par Ntraj et Chenb (2002). Mais jusque là, aucun modèle théorique dans la littérature ne permet de prédire la viscosité des sphères perméables à haute force ionique suivant ce paramètre. La plupart des modèles ont attiré à la variation de la viscosité avec la fraction volumique, et ce seulement pour les sphères non déformables. Néanmoins, nous tenterons d'appliquer à notre système l'approche faite pour ces sphères dures, et qui repose sur l'effet de la fraction volumique.

En régime dilué, l'article fondateur d'Einstein prédit, pour les sphères non déformables, une augmentation linéaire de la viscosité de la suspension avec la concentration (Ruiz-Reina *et al.*, 2003 ; Ohshima, 2006, 2008) jusqu'à des fractions volumiques en particules de l'ordre du pourcent.

En considérant des fractions volumiques plus élevées, les interactions hydrodynamiques de paires de particules interviennent. Elles ont été prises en compte par l'équation de Batchelor (Tan *et al.*, 2004) suivant :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\phi + 5,9\phi^2 \quad (\text{IV-1})$$

Les courbes obtenues (non représentées ici) montrent que ce modèle ne parvient pas à décrire la viscosité du CMD avec et sans métal. Il a été énoncé pour des fractions volumiques comprises entre 1 et 10 %. Dans cette zone, l'écart entre les courbes est important. Ce résultat confirme la mollesse du polyion, et les contraintes structurales que cela pourrait générer sous l'effet des cations divalents. Cette analyse de la viscosimétrie met un terme au volet de l'étude moléculaire des interactions entre le CMD et les cations métalliques divalents. Les résultats acquis à cette échelle du colloïde nous aideront à mieux comprendre l'état des interactions entre le CMD et les métaux suivant une approche macroscopique.

## **IV.7. / BILAN PARTIEL DE L'EFFET DES METAUX SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE A L'ECHELLE DE LA MACROMOLECULE**

Le but de ce chapitre était d'examiner les effets des cations divalents sur les propriétés physico-chimiques du carboxyméthyl-dextrane étudié plus tôt. Cette analyse constituait un enjeu majeur pour comprendre l'influence des métaux sur la conformation, la charge, et les propriétés hydrodynamiques des particules colloïdales molles. Les résultats collectés montrent des interactions spécifiques entre le carboxyméthyl-dextrane et chacun des ions métalliques considérés, qui restent modulés par la concentration en polyion.

La conformation, la viscosité, la charge et le comportement électrocinétique du CMD sont tributaires de la labilité relative des charges carboxylates pour le cation en présence. La forte complexation entre le polyion et le cadmium conduisent à une contraction importante de la macromolécule quand le rapport M/L augmente. Cette configuration mobilise une charge importante puisque la mobilité électrophorétique et la conductivité diminuent en valeur absolue de façon drastique dans les mêmes conditions. La distance caractéristique de pénétration de flux hydrodynamique dans la macromolécule diminue dans cette gamme de rapport. Consécutivement à ces effets de taille, la suspension a une faible viscosité. L'incidence du calcium sur les propriétés du polysaccharide est moindre comparée à l'influence du cadmium. La faible affinité entre le calcium et le polyion est à la base de ce comportement. Quand le rapport M/L diminue, l'augmentation de la concentration du polyion diminue la qualité du solvant qui devient le principal effet en solution. Ainsi, le polyion devient indifférent à la présence de ce cation métallique.

La forte affinité du CMD pour le cadmium a été expliquée par les propriétés stéréochimiques du cadmium (Davis *et al.*, 2003), qui permettent à celui-ci de mettre à contribution ses deux charges lors de ses interactions avec la fonction carboxylate.

## **IV.8. / STABILITE COLLOÏDALE DES SYSTEMES CARBOXYMETHYL-DEXTRANE - METAL**

L'étude de la déstabilisation des macromolécules de CMD par l'ion cadmium a consisté en deux étapes. La première a servi à définir les conditions expérimentales de déstabilisation à partir des mesures de turbidité, puis la seconde étape a permis de suivre la

cinétique de croissance des agrégats formés au moyen de la technique de diffusion dynamique de la lumière.

#### **IV.8.1. / Analyse de la coagulation du carboxymethyl-dextrane suivie par turbidimétrie**

Dans cette partie de l'étude, les mesures ont été réalisées sur des suspensions où la concentration en CMD et la force ionique ont été maintenues constantes et la quantité de métal variée dans le milieu. L'augmentation du rapport M/L correspond ici à une croissance de la concentration du métal. Trois séries de courbes ont été réalisées pour le CMD en présence du cadmium et une pour le couple CMD-calcium. Les mesures de turbidité présentées ici correspondent à celles de solutions agitées pendant 2H, et laissées au repos durant 17H (paragraphe II.2.5).

Les courbes de turbidité obtenues sont dépendantes de la concentration en polyion et de la nature du métal avec lequel le polyion est en interaction (Figure IV-12). En présence du calcium, la turbidité de la suspension de CMD est peu modifiée. En revanche, avec le cadmium, on observe une augmentation brutale de la turbidité suivie d'un maximum et d'une diminution, pour atteindre finalement des valeurs plus faibles que celles obtenues en l'absence de métal.

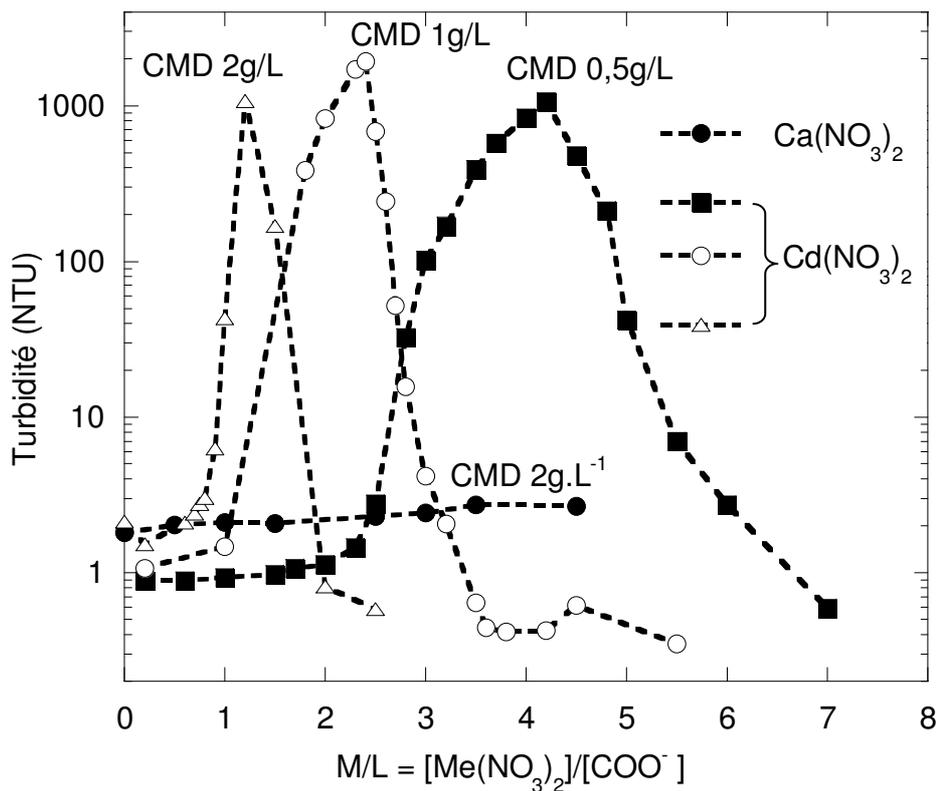


Figure IV-12. Evolution de la turbidité de la suspension CMD-métal en fonction du rapport de leurs concentrations molaires.

Sur l'ensemble des trois concentrations de CMD examinées en présence du cadmium, les maxima de turbidité présentent des valeurs élevées, et sont atteints pour des rapports M/L différents. Comparativement à la courbe obtenue avec le calcium, de tels résultats font état de la forte affinité du CMD pour le cadmium. La même hauteur des pics indique une taille limite des agrégats. Les rapports M/L pour lesquels les pics de turbidité sont observés correspondent à une même concentration de cadmium égale à  $2,3 \text{ g.L}^{-1}$  ou  $7,5 \text{ mM}$ , et les courbes associées apparaissent suivant un ordre décroissant de concentration massique en CMD, équivalent à des rapports M/L croissants. Il est probable qu'avec l'augmentation de la concentration en CMD, les interactions polymère-polymère, induisent une reconfiguration de chaînes qui, contribue à favoriser les interactions intermoléculaires résultant du pontage entre les charges carboxylates et le cadmium. Quelle que soit la concentration en CMD considérée, les valeurs de turbidité varient de part et d'autre du pic observé. Dans la zone de rapports molaires inférieurs à celui du pic, la courbe de turbidité a d'abord la forme d'un plateau où la turbidité est proportionnelle à la concentration en CMD, avant d'augmenter avec le rapport molaire. La faible turbidité associée à ce plateau indique que les interactions y sont principalement d'ordre intramoléculaire. Au-delà de ce domaine, toute augmentation de la

quantité de métal favorise les interactions intermoléculaires polymère-métal puisqu'on observe une augmentation brutale de la turbidité. La diffusion par les objets en suspension est proportionnelle à leur nombre et varie comme le volume au carré. En accord avec les valeurs croissantes de turbidité, il commence ici à se former des agrégats stables et probablement peu compacts (densité apparente très proche de 1). Ces agrégats, issus d'interactions intermoléculaires se repartissent dans toute la suspension, car en dépit de la turbidité croissante, la suspension reste stable. Harnsilawat *et al.* (2006) ont expliqué des interactions similaires entre polysaccharides et protéines en termes de formation de complexes insolubles qu'ils attribuent à l'attraction électrostatique entre l'alginate négativement chargée et la protéine de charge positive.

Au-delà des pics, la turbidité commence à diminuer progressivement avec les rapports molaires. Un apport supplémentaire de cadmium amplifie les pontages intermoléculaires, et déstabilise les agrégats qui deviennent probablement de plus en plus compacts. On observe une séparation de phase avec la formation d'un sédiment. La turbidité baisse progressivement jusqu'aux rapports molaires M/L égale à 2, 4, et 8 pour des concentrations en CMD respectives de 2 g.L<sup>-1</sup>, 1 g.L<sup>-1</sup> et 0,5 g.L<sup>-1</sup>, et passe en dessous de celle observée à l'origine. Cette évolution confirme que la suspension colloïdale a totalement décanté.

A cette échelle d'observation supramoléculaire, l'analyse de la turbidité relative aux interactions entre le polyion et le cadmium montre que les conditions d'agrégation sont définies aux concentrations de CMD 0,5 g.L<sup>-1</sup>, 1 g.L<sup>-1</sup> et 2 g.L<sup>-1</sup> pour des rapports molaires respectifs M/L supérieurs à 2, 1 et 0,5 et la concentration en cadmium qui induit cette coagulation correspond à 3,24 mM. En dessous de ces valeurs, on est dans le domaine de l'échelle moléculaire où les interactions intermoléculaires peuvent être négligées. La confrontation des données résultant de l'étude turbidimétrique aux conditions dans lesquelles les relations entre la charge, la conformation, et la viscosité du CMD ont été étudiées en présence de métal, révèle que les domaines de rapport donnant lieu à l'agrégation ne sont jamais atteints dans l'étude moléculaire décrite dans les chapitres précédents. Les rapports molaires les plus proches de ce domaine coïncident avec les valeurs M/L localisées en fin de plateau et précédant la montée des courbes de turbidité. En outre, dans l'étude moléculaire, pour une concentration en CMD fixée, l'augmentation de la concentration en cadmium dans le milieu induit une contraction du polyion, et la réduction de taille est liée à des pontages intramoléculaires des charges du polyion, ce qui n'apparaît pas ici puisque le système s'agrège. De plus, quand la concentration du métal est en minorité dans le milieu par rapport à celle en CMD, les effets de solvant entraînent la compaction de la macromolécule.

Dans le cas du calcium, la turbidité est plus faible, et peut à la limite être considérée comme étant constante puisqu'elle ne varie que de 25 %. Ce facteur est insignifiant étant donné que dans les mêmes conditions, la suspension constituée de {CMD-Cd} est 500 fois plus trouble. La faible turbidité de la suspension {CMD-Ca} confirme les faibles interactions ayant lieu entre le calcium et le CMD. La densité de matière en suspension ne change rien à ces propriétés dans la mesure où la turbidité reste indépendante du rapport métal/ligand. L'affinité du carboxylate pour l'ion calcium déjà faible au niveau de la molécule est ici reflétée à l'échelle supramoléculaire.

Les mesures de turbidité réalisées en présence du CMD et du cadmium ont été associées aux phénomènes observés lors de l'étude des interactions à l'échelle moléculaire entre ces deux éléments, pour constituer le diagramme de stabilité colloïdale ci-dessous.

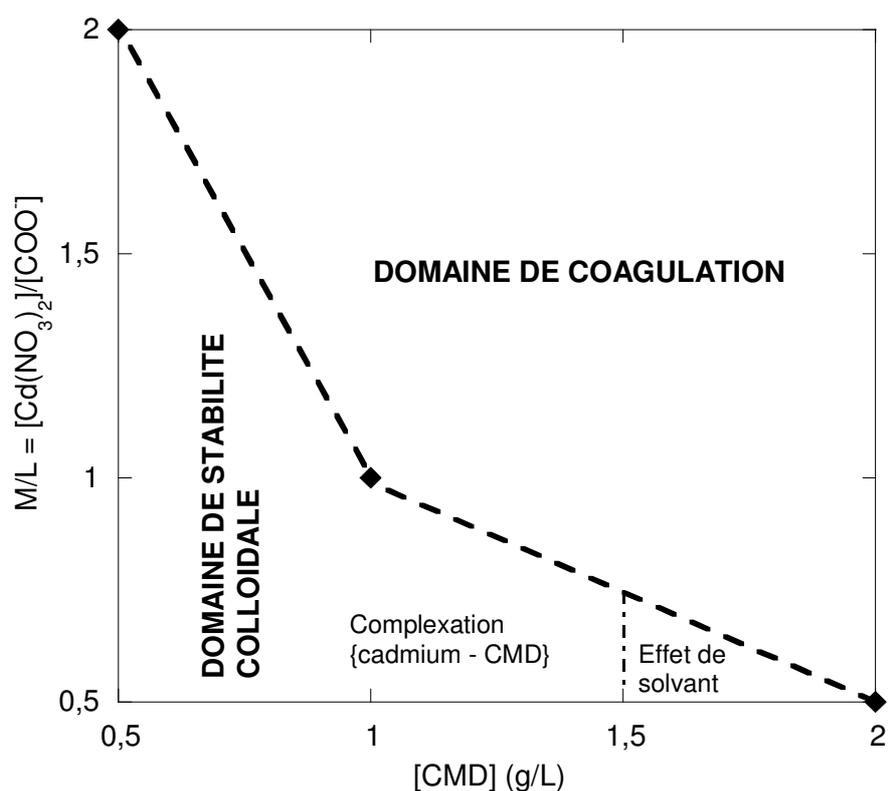


Figure IV-13. Diagramme de phase CMD- cadmium en fonction de la concentration en polyion.

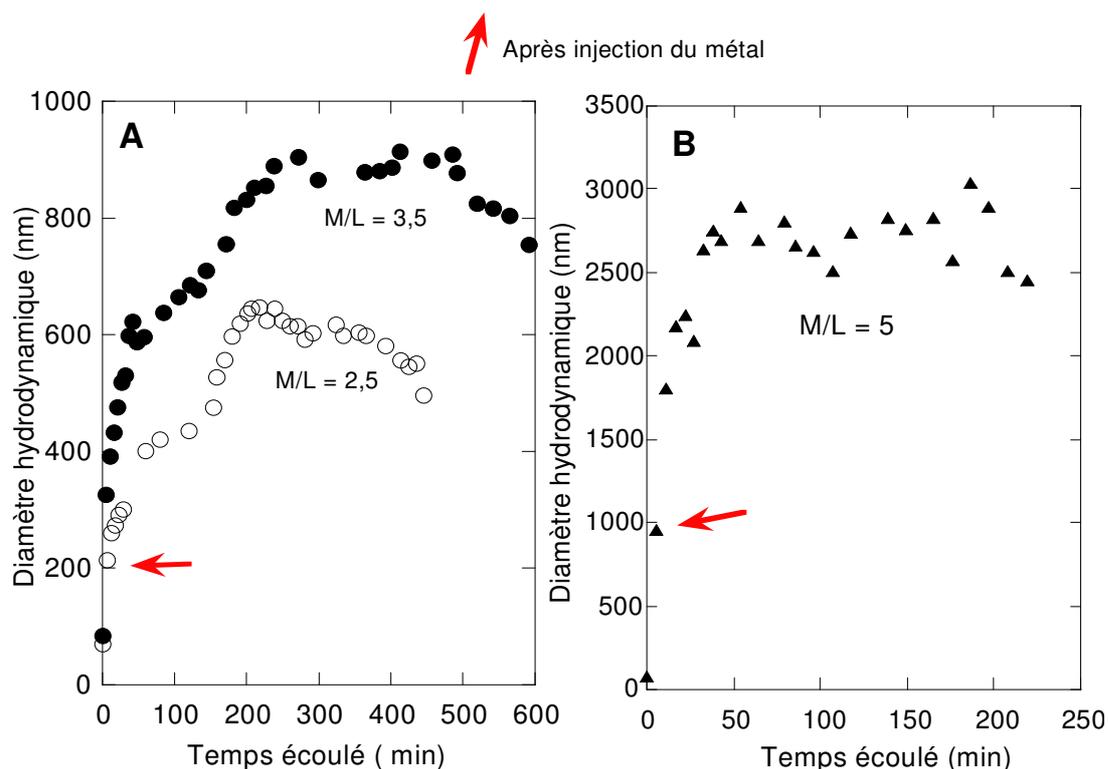
En confrontant les résultats provenant principalement des mesures de coefficient de diffusion, et de mobilité électrophorétique, il apparaît que dans le domaine de stabilité colloïdale, le processus de complexation du cadmium par le CMD est favorisé pour des concentrations en polyion inférieures à 1,5 g.L<sup>-1</sup> (paragraphes IV.4 et IV.5). Au delà de cette valeur, la

concentration de métal devient minoritaire par rapport à la quantité de polyion présente, et les interactions polymère-polymère gouvernent le comportement de la macromolécule.

#### IV.8.2. / Cinétique de la coagulation du CMD suivie par diffusion dynamique de lumière

Afin d'obtenir de nouvelles informations sur le processus de coagulation, nous avons étudié la cinétique de croissance des agrégats. Celle-ci est déterminée par la nature des interactions (plus ou moins attractives), la mobilité des objets (relative à leur taille), et la structure des agrégats (dimension fractale). Les résultats ci-dessous constituent la première phase de l'étude de ces aspects.

Les expérimentations de coagulation du CMD par le cadmium ont été réalisées pour une concentration en CMD de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , pour laquelle le CMD est en régime dilué, et à la force ionique de  $\text{NaNO}_3$  100 mM qui permet de négliger les interactions électrostatiques entre chaînes dans la macromolécule.



FigureIV-14 Cinétique de croissance des agrégats à différents rapports métal sur ligand (M/L) avec CMD 0,5 g/L.

Les cinétiques d'agrégation ont été suivies à trois rapports  $M/L = 2,5$ ,  $M/L = 3,5$  et  $M/L = 5$ . Ces rapports ont été choisis relativement à la courbe de turbidité de CMD  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  en présence de cadmium, et qui correspondent sur cette dernière, respectivement à la zone précédant le pic, à la région du pic, et enfin au domaine après le pic.

Les résultats issus des courbes d'évolution des tailles en fonction du temps (Figure IV-14) montrent clairement une augmentation de la taille des objets, avec une pente initiale (Figure IV-15) et une taille maximale (Figure IV-16) qui sont fonctions de la concentration en métal apporté. Ces variations indiquent que le métal joue ici un rôle catalytique sur le processus d'agrégation des particules de CMD. Sur l'ensemble des rapports  $M/L$  examinés (Figure IV-14), le processus d'agrégation est gouverné par deux comportements. Les vitesses de croissance des agrégats augmentent jusqu'à une taille limite critique des agrégats qui se stabilise avec le temps pour le rapport  $M/L = 5$ , et diminue pour  $M/L = 2,5$  et  $3,5$  pour des temps suffisamment longs.

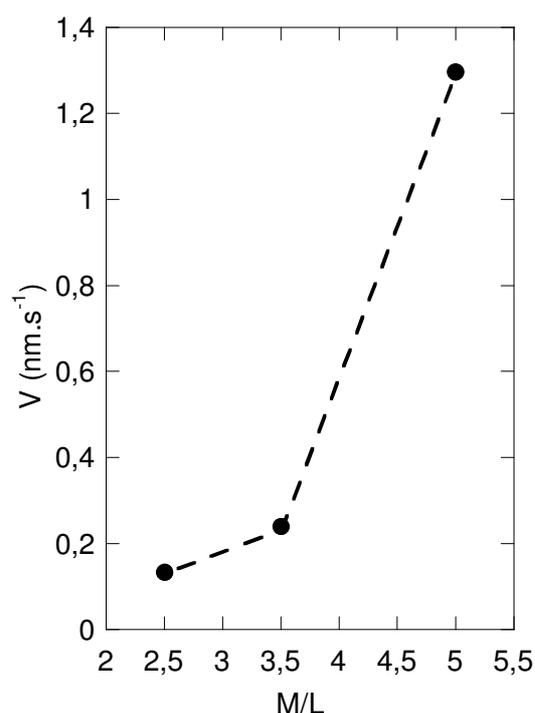


Figure IV-15. Vitesse initiale de coagulation de la suspension à différents rapports molaires  $M/L$ .

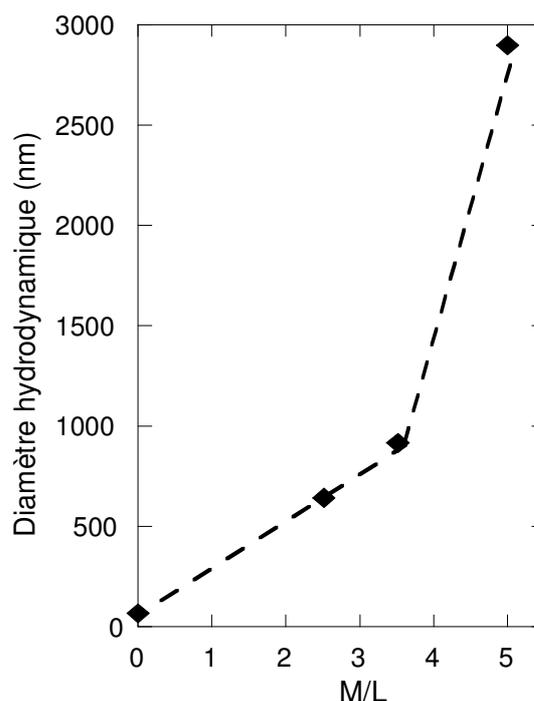


Figure IV-16. Taille maximale atteinte par les objets en suspension à différents rapports molaires  $M/L$ .

La phase de croissance des agrégats au rapport  $M/L = 2,5$  se produit suivant une vitesse d'agrégation caractérisée par un épaulement. Ce phénomène peut être lié à un problème de mélange de la solution. En effet, après adjonction de métal dans le milieu, la

solution n'est ni brassée, ni agitée. Il est donc possible, qu'injectés à de faibles concentrations dans le milieu, les métaux entrent dans une première étape seulement en interaction avec les premières macromolécules à leur portée, avec une première vitesse équivalente à la vitesse initiale. Ensuite quand les ions métalliques sont répartis de façon homogène dans toute la suspension, ils interrégissent avec les autres macromolécules, d'où une augmentation à nouveau de la vitesse d'agrégation. Une augmentation du rapport M/L, donc de métal dans le milieu permet de s'affranchir de ces deux étapes comme le montre les cinétiques de croissance aux rapports M/L = 3,5 et 5.

Suite à l'écrantage des charges de la macromolécule à  $\text{NaNO}_3$  100 mM, les répulsions entre doubles couches électriques sont négligeables. Le processus d'agrégation est, dans ces conditions, limité par la diffusion des particules dans la mesure où les particules n'ont plus de barrière énergétique à franchir avant d'entrer en interaction. La nature du mécanisme d'agrégation a, en outre, été identifiée expérimentalement à partir de l'allure de la cinétique d'agrégation. Selon Shui et Zhou (2005), la vitesse d'agrégation dans le cas de l'agrégation limitée par la diffusion des particules décroît avec le temps, prévision en accord avec la tendance de nos courbes notamment aux rapports M/L = 2,5 et M/L = 3,5 (figure IV-14). Les vitesses élevées et les tailles des agrégats qui augmentent sont la signature d'une agrégation rapide. Les tailles croissantes des objets indiquent que les agrégats sont issus d'interactions très attractives. Leurs conformations résultent, en effet, des interactions attractives de Van Der Waals, et de la nature efficace des chocs induits par chacune des collisions entre particules. Dans leur phase de croissance, les agrégats sont peu compacts et stables en suspension. Les tailles maximales observées indiquent que les objets ont atteint leur seuil maximum de compacité. Leur collision avec d'autres agrégats ou d'autres particules adjacents suffit à les déstabiliser. La faible baisse des vitesses d'agrégation aux temps longs indique que la sédimentation peut être lente probablement due à une restructuration des agrégats. En turbidimétrie, l'agitation mécanique a modifié l'état du système, puisqu'il a été observé qu'après 2H d'agitation et 17H au repos la suspension est toujours stable aux rapports M/L = 2,5, et 3,5 (paragraphe IV.7.1). La suspension à M/L = 5 se comporte tout à fait différemment. La taille maximale est déjà atteinte au bout de 40 min, et en dépit de sa valeur qui est respectivement de 3 et 4 fois supérieure à celle obtenue pour M/L = 2,5 et M/L = 3,5, les agrégats restent en suspension. Les mesures de turbidité réalisées ont montré qu'à ce rapport, les agrégats sédimentent. Il est possible que ce processus soit plus lent dans les conditions de la figure IV-14. Cette analyse doit être complétée par des mesures de diffusion statique de lumière. En effet, de telles informations pourront permettre de comprendre la relation entre

évolution temporelle de la structure interne des agrégats et leur mobilité à différents rapports M/L.

#### **IV.9. / BILAN PARTIEL DE L'EFFET DES METAUX SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU CARBOXYMETHYL-DEXTRANE A L'ECHELLE SUPRAMOLECULAIRE**

Les mesures de turbidité montrent que le calcium ne permet pas d'agréger les particules colloïdales de CMD dans le domaine de rapport M/L étudié. Le cadmium coagule quant à lui le CMD indépendamment de la concentration en polyion et les pics de turbidité sont obtenus pour une concentration fixe en cation quelle que soit la valeur du rapport M/L. Les pontages intermoléculaires entre le CMD et le cadmium sont précédés par leurs interactions intramoléculaires. Les cinétiques d'agrégation sont modulées par le rapport M/L. Le mécanisme d'agrégation est du type DLA (limité par la diffusion des macromolécules). Les vitesses d'agrégation augmentent avec le rapport M/L, et les objets restent relativement stables en solution malgré leur grande taille.

## CONCLUSION GENERALE

Le comportement physico-chimique des macromolécules polyélectrolytes naturelles reste un sujet d'étude en fort développement à l'échelle internationale. Parmi ces objets d'étude, les polysaccharides apportent un intérêt particulier lié d'une part à leurs fonctions biologiques de structure et de transfert, et d'autre part à leur large utilisation industrielle dans des domaines aussi variés que le forage pétrolier, la cosmétique et l'agro-alimentaire. La grande variété de structures et de fonctionnalités chimiques des polysaccharides (linéaire, double ou triple hélice, ramifications, nature et localisation des fonctions chimiques ...) ne permet pas toujours de déduire des lois générales à partir des nombreux résultats de la littérature.

Le présent travail est destiné à acquérir un ensemble de données expérimentales et quantitatives cohérentes sur le comportement physico-chimique d'un système simple. Celui-ci est constitué d'un polysaccharide linéaire, flexible et chimiquement fonctionnalisé en groupements carboxyliques, le carboxyméthyl-dextrane (CMD) de masse 794000 Da et dont 49 % des monomères sont fonctionnalisés, et d'un milieu ionique comportant des cations d'affinité variée pour ces fonctions :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ . Outre leur intérêt pour la description qualitative et quantitative de ces systèmes, ces données serviront à alimenter et valider les modèles théoriques disponibles ou en développement.

Les méthodes analytiques utilisées étaient destinées à obtenir des données à trois échelles. A l'échelle locale des sites ioniques, la densité de sites et leur constante de dissociation - complexation ont été déterminées par titrage potentiométrique avec des électrodes spécifiques (proton et cadmium). A l'échelle de la macromolécule, les propriétés électro-hydrodynamiques et les transitions conformationnelles ont été étudiées en combinant la conductimétrie, l'électrophorèse, la diffusion dynamique de lumière et la viscosimétrie. Enfin, la stabilité colloïdale en relation avec les interactions intermoléculaires a été étudiée par turbidimétrie et diffusion dynamique de lumière.

Les principales avancées obtenues dans ce travail peuvent être synthétisées de la manière suivante :

### 1. En absence d'ions métalliques

En présence d'ions monovalents indifférents, le comportement du CMD en solution est gouverné par la force ionique et la concentration en polysaccharide.

- A basse force ionique ( $< 10$  mM), le CMD est en condition de bon solvant lorsqu'il est peu concentré ( $< 1$  g.L<sup>-1</sup>). Le système peut être considéré comme dilué c'est-à-dire que les macromolécules sont perçues comme des entités colloïdales non interagissant. Ici, le paramètre de Flory est faible, traduisant la prédominance des interactions polymère-solvant sur les interactions polymère-polymère. A cela s'ajoutent les répulsions électrostatiques entre segments de chaîne chargées dans la macromolécule. Le CMD adopte une conformation expansée comme l'a montré la diminution du coefficient de diffusion de la macromolécule pour des concentrations ioniques décroissantes. L'état de bâtonnet rigide n'a pas pu être vérifié, d'autant plus que le modèle de Manning, en principe le mieux adapté à cette situation, ne rend pas compte de la conductivité du système dans cet état, principalement à cause des interactions entre charges de la même macromolécule, qui ne sont pas prises en compte. L'expansion des macromolécules entraîne une augmentation de la viscosité. Elle favorise également la perméabilité de la particule au flux hydrodynamique.

Dans la gamme de concentration en polysaccharide au-delà de 1 g.L<sup>-1</sup>, nous avons pu réaliser des mesures encore peu décrites dans la littérature. A des concentrations en polyion élevées, le recouvrement des doubles-couches des particules entraîne localement une augmentation du potentiel électrostatique, ce qui accroît davantage la taille des macromolécules. La viscosité augmente significativement suite à l'effet couplé de ces variations de taille, et des effets électrovisqueux secondaires et tertiaires. Cet effet des recouvrements de double couche sur les mesures de conductivité s'est montré particulièrement important. La conductivité relative de la solution de CMD, normalisée par la conductivité de l'électrolyte, est croissante avec la concentration en polysaccharide, ce que les modèles théoriques les plus récents ne sont pas parvenus à décrire puisqu'ils négligent les recouvrements de doubles couches électriques et les interactions hydrodynamiques entre particules adjacentes. Ici réside l'intérêt d'un nouveau modèle qui permettra de couvrir le comportement des systèmes perméables dans des régimes dilués et concentrés.

L'augmentation de la mobilité électrophorétique avec la concentration en polysaccharide a montré que le recouvrement des doubles couches contrebalance les interactions hydrodynamiques polymère-polymère.

- A haute force ionique (100 mM), l'écrantage des charges de la macromolécule est important. Les interactions électrostatiques interparticulaires sont négligeables, et il n'y a pas de contribution électrostatique intramoléculaire, le potentiel électrostatique à l'intérieur de la macromolécule étant proche de zéro. La particule est contractée et sa taille est minimale (environ 58 nm à CMD 1 g.L<sup>-1</sup>). La contribution du polyion à la conductivité totale est négligeable. Du fait de la perméabilité de la macromolécule, les charges intrinsèques à l'intérieur de la particule sont explorées par le flux de solvant, et la mobilité électrophorétique n'est pas annulée. Le modèle de Ohshima a été capable de décrire la mobilité électrophorétique de la suspension, ce qui confirme que le système est dans ces conditions homogène, et constitué de particules isolées. Cette configuration est responsable de la faible viscosité due à la contribution intramoléculaire de la macromolécule.

En régime concentré (> 1 g.L<sup>-1</sup>), la macromolécule a un comportement de polymère en mauvais solvant. Sa taille est consécutive à une balance entre la solvation et l'entropie de configuration des chaînes. Les mesures de coefficient de diffusion ont montré que les interactions polymère-polymère gouvernent la taille de la macromolécule. La viscosité est peu sensible aux effets de tailles. La mobilité électrophorétique de la particule provient exclusivement de la contribution de ses charges intrinsèques. La conductivité des suspensions est essentiellement due à celle des ions libres en solution.

## **2. Effet des ions métalliques**

Hormis la conductivité, toutes les mesures ont été réalisées à haute force ionique (100 mM) afin de minimiser les interactions électrostatiques et étudier spécifiquement les conséquences de l'interaction chimique entre les sites carboxyliques et les ions divalents.

Le calcium, et plus encore le cadmium, entrent en compétition avec le proton pour l'occupation des sites carboxyliques, abaissant le pK de dissociation respectivement d'une demi-unité et d'une unité. L'isotherme d'adsorption montre, qu'à concentration en cadmium élevé, la macromolécule se reconforme de manière à favoriser la fixation supplémentaire de cations divalents sur les sites carboxylates libres.

Toutes les mesures effectuées en présence de cadmium, et dans une moindre mesure de calcium, montrent l'existence d'un seuil de comportement au voisinage d'un rapport métal sur ligand (M/L) de 0,66 – 0,8. Au-delà de ce rapport, la macromolécule se contracte plus fortement, sa mobilité électrophorétique diminue, ainsi que la viscosité diminue.

Les suspensions de CMD sont déstabilisées par le cadmium et non par le calcium dans les conditions étudiées ( $CMD \leq 2 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $M/L \leq 7$ ). Le diagramme de phases montre une double influence de M/L et de la concentration en CMD. A haute force ionique, la taille élevée des agrégats (jusqu'à 3000 nm), la vitesse initiale d'agrégation élevée ( $1,3 \text{ nm.s}^{-1}$  à  $M/L = 5$ ), ainsi que la persistance d'une forte turbidité au maximum d'effet, indiquent que les agrégats sont formés suivant un mécanisme d'agrégation limitée par la diffusion des particules (DLA). Des mesures préliminaires de diffusion statique de lumière (intensité en fonction du vecteur d'onde) se sont malheureusement montrées insuffisamment fiables avec ces systèmes très peu diffusants pour confirmer directement cette hypothèse par la détermination de la dimension fractale des agrégats.

## PERSPECTIVES

Au terme de cette étude phénoménologique des interactions entre un polysaccharide flexible et chargé et des métaux divalents, nous sommes en mesure de proposer un ensemble de données quantitatives suffisamment complètes et précises pour servir de base à un modèle numérique dans la lignée de ceux développés par Duval et al. (2006). Un tel modèle devra prendre en compte en plus de l'hétérogénéité intramoléculaire, du caractère mou et perméable du carboxyméthyl-dextrane, les interactions électro-hydrodynamiques interparticulaires qui sont particulièrement élevées pour des systèmes concentrés en polyion. Si la modélisation doit être étendue au comportement du CMD en présence de métaux, la variation de la charge intrinsèque du CMD avec la complexation métallique doit être prise en compte.

Dans l'étude de la coagulation, l'analyse se solde par des résultats préliminaires encourageants. Le mécanisme de croissance des agrégats mérite une étude plus poussée, par une approche combinée de la cinétique et de la structure. Pour cette dernière approche, des

conditions expérimentales mieux définies et des équipements plus sensibles sont à rechercher. De plus, l'hypothèse implicite d'une agrégation de molécules individualisées calquée sur celle des particules "dures" n'est probablement pas à conserver. En effet, le caractère perméable et diffus de la macromolécule incite à proposer l'hypothèse que les agrégats seraient des "microgels" issus de l'interpénétration plus ou moins poussée des chaînes en fonction des conditions expérimentales.

Outre l'étude préliminaire de la cinétique d'agrégation du CMD par le cadmium, les résultats consignés dans ce présent travail ont été obtenus suivant une étude statique du système (système en équilibre thermodynamique). A travers une approche dynamique, l'analyse des propriétés physico-chimiques du carboxyméthyl-dextrane et l'influence des métaux sur celles-ci constituera une source d'informations complémentaires aux données recueillies ci-dessus, comme le montre explicitement les premiers spectres de relaxation diélectrique réalisés sur des CMD et présentés en annexe. En effet, dans le cadre de spectroscopie de relaxation diélectrique, la perturbation de l'équilibre du système par application au milieu d'un champ électrique externe variable en fréquence, permettra d'analyser la dynamique (couplée) liée au gonflement des macromolécules et de leur interactions avec des cations divalents en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (composantes cinétique et de transport, comme montré par des études théoriques préliminaires par Duval *et al.*, 2008).

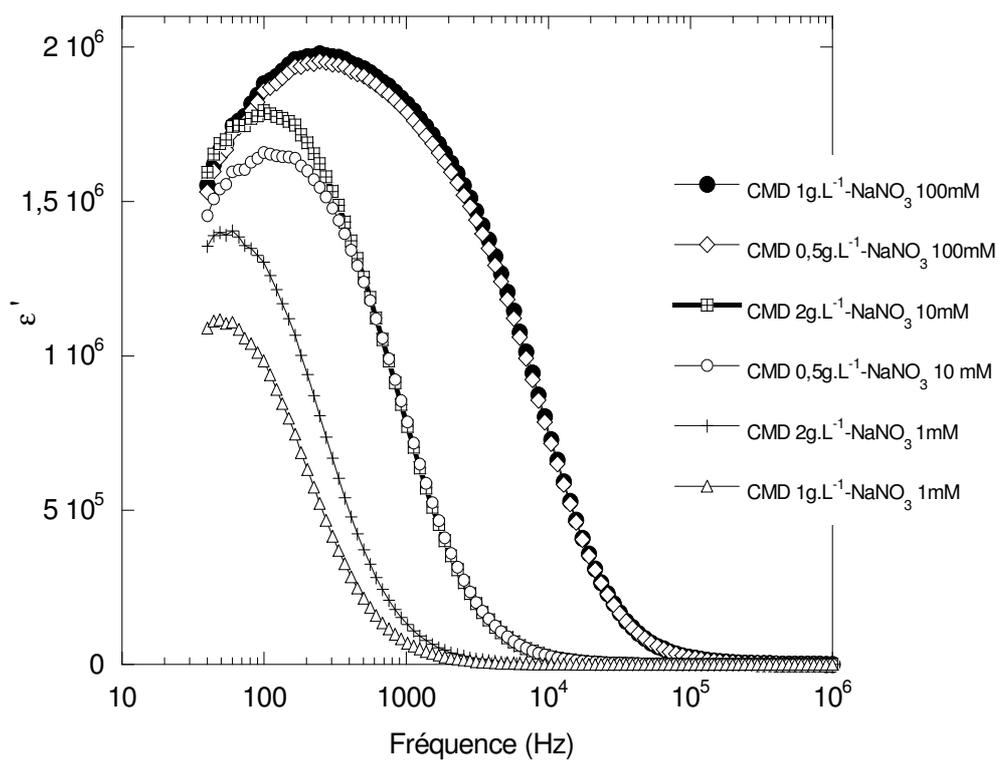


Figure 1. Partie réelle de la permittivité diélectrique d'une suspension de CMD définie comme indiquée sur le graphe.

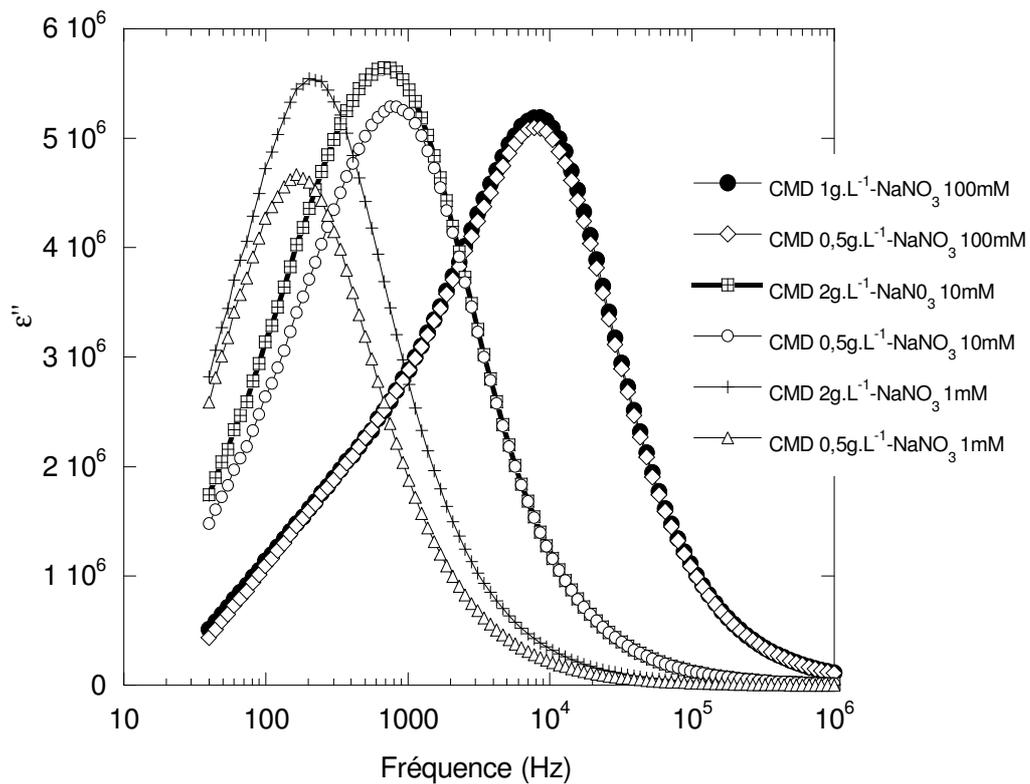


Figure 2. Partie imaginaire (dispersion) de la permittivité diélectrique d'une suspension de CMD définie comme indiquée sur le graphe.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adachi Y. (1995) Dynamic aspects of coagulation and flocculation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 56, 1-31.
- Adamson A. (1990) *Physical chemistry of surfaces* Fifth Edition. A Wiley-Interscience publication. John Wiley & Sons, Inc. New York. A
- Allison S.A. (1998) The Primary Electroviscous Effect of Rigid Polyions of Arbitrary Shape and Charge Distribution. *Macromolecules*, 31, 4464-4474.
- Alvarez D., Merino S., Tomas J. M, Benedi V. J., Alberti S. (2000) Capsular Polysaccharide Is a Major Complement Resistance Factor in Lipopolysaccharide O Side Chain-Deficient *Klebsiella pneumoniae* Clinical Isolates. *Infection and Immunity*, 68, 953-955.
- Angle C. W., Lue L., Dabros T., Hamza H. A. (2005) Viscosities of Heavy Oils in Toluene and Partially Deasphalted Heavy Oils in Heptol in a Study of Asphaltene Self-Interactions. *Energy & Fuels*, 19, 2014-2020.
- Angove J. M., Johnson B. B., Wells D. J. (1997) Adsorption of cadmium(II) on kaolinite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 126, 137-147.
- Antonietti M., Briel A., Forster S. (1996) Intrinsic viscosity of small spherical polyelectrolytes: proof for the intermolecular origin of the polyelectrolyte effect. *Journal of Chemical Physics*, 105, 7795-7807.
- Antonietti M., Briel A., Forster S. (1997) Quantitative Description of the Intrinsic Viscosity of Branched Polyelectrolytes. *Macromolecules*, 30, 2700-2704.

- Antonietti M., Foerster S., Zisenis M., Conrad J. (1995) Solution Viscosity of Polyelectrolyte-Surfactant Complexes: Polyelectrolyte Behavior in Nonaqueous Solvents. *Macromolecules*, 28, 2270-2275.
- Areas P.G. E., Galembeck F. (1991) Adsorption of carboxymethylcellulose onto hydrolapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 147, 370-377.
- Baigl D. (2003) Etude expérimentale de polyélectrolytes hydrophobes modèles. Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Paris, France.
- Baviere R. (2005) Etude de l'Hydrodynamique et des Transferts de Chaleur dans des microcanaux. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Behravan J., Bazzaz F. B. S., Salimi Z. (2003) Optimization of dextran production by leuconostoc mesenteroides NRRL B-512 using cheap and local sources of carbohydrates and nitrogen. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 38, 267-269.
- Behrens, S. H.; Christl, D. I.; Emmerzael, R.; Schurtenberger, P.; Borkovec, M. (2000) Charging and Aggregation Properties of Carboxyl Latex Particles: Experiments versus DLVO Theory. *Langmuir*, 16, 2566-2575.
- Beiter K., Wartha F., Hurwitz R., Normark S., Zychlinsky A., Henriques-Normark B. (2008) The Capsule Sensitizes *Streptococcus pneumoniae* to  $\alpha$ -Defensins Human Neutrophil Proteins 1 to 3. *Infection and Immunity*, 76, 3710-3716.
- Benegas C. J., Cleven F. M. J. R., Van Den Hoop A. G. T. M. (1998) Potentiometric titration of poly(acrylic acid) in mixed counterion systems: Chemical binding of Cd ions. *Analytica Chimica Acta*, 369, 109-114.
- Bergmann D., Furth G., Mayer C. (2008) Binding of bivalent cations by xanthan in aqueous solution. *International Journal of Biological Macromolecules*, in press.
- Berka M., Rice J.A. (2001) Relation between Aggregation Kinetics and the Structure of Kaolinite Aggregates. *Langmuir*, 21, 1223-1229.
- Bizarri A.R., Cametti C., Bordi F. (1990) Electrical Conductivity Behaviour of Poly(L-glutamic acid) in NaCl Electrolyte Solutions. Effect of Polyion Conformation. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 2166-2171.
- Blachford J., Chan F. S., Goring D. A. I. (1969) Secondary electroviscous effect. Paths of approach of two charged spheres in a viscous medium. *Journal of Physical Chemistry*, 73, 1062-1065.
- Bordi F., Cametti C. (1986) Equivalent conductivity of carboxymethylcellulose aqueous solutions with divalent counterions. *Journal of Physical Chemistry*, 90, 3034-3038.
- Bordi F., Cametti C., Motta A., Paradossi G. (1999) Electrical Conductivity of Dilute and Semidilute Aqueous Polyelectrolyte Solutions. A Scaling Theory Approach. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 5092-5099.

- Borsali R., Vilgis T.A., Benmouna M. (1992) Viscosity of weakly charged polyélectrolyte solutions: the mode-mode coupling approach. *Macromolecules*, 25, 5313-5317.
- Bresolin T.M.B., Milas M., Rinaudo M., Reicher F., Ganter J.L.M.S. (1998) Xanthan-galactomannan interactions as related to xanthan conformations. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 263–275.
- Bresolin T.M.B., Milas M., Rinaudo M., Reicher F., Ganter J.L.M.S.(1999) Role of galactomannan composition on the binary gel formation with xanthan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 26, 225–231.
- Bresolin T. M. B., Sander P. C., Reicher F., Sierakowski M. R., Rinaudo M., Ganter J. L. M. S. (1997) Viscometric studies on xanthan and galactomannan systems. *Carbohydrate Polymers*, 33,131-138.
- Bryant G., Thomas C. J. (1995) Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering. *Langmuir*, 11, 2480-2485.
- Bumbu G.-G., Vasile C., Chişanu G. C., Carpov A. (2002) On the compatibility of polysaccharide/maleic copolymer blends. II. Thermal behavior of pullulan-containing blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1782-1791.
- Camesano T. A., Logan B. E. (2000) Probing Bacterial Electrosteric Interactions Using Atomic Force Microscopy. *Environmental Science and Technology*, 34, 3354-3362.
- Candau S. J., Hirsch E., Zana R. (1985) Light scattering investigations of the behaviour of semidilute aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide: Analogy with semidilute polymer solutions *Journal of Colloid and Interface Science*, 105, 521-528.
- Carrique F., Arroyo F.J., Delgado A.V. (2002) Electrokinetics of Concentrated Suspensions of Spherical Colloidal particles with Surface Conductance, Arbitrary Zeta Potential, and Double-Layer Thickness in Static Electric Fields. *Journal of Colloid and Interface Science*, 252,126-137.
- Carrique F., Arroyo F.J., Jimenez M.L. and Delgado A.V.(2003) Influence of Double-Layer on the Electrophoretic Mobility and DC Conductivity of a concentrated Suspension of Spherical Particles. *Journal of Physical Chemistry B*,107, 3199-3206.
- Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S. (2003) Effect of Sulfonation Level on Solubility and Viscosity Behavior of Low to Medium Charged Sulfonated Polystyrenes. *Macromolecules*, 36, 5304-5310.
- Carrique F., Cuquejo J., Arroyo F.J., Jimenez M.L., Delgado A.V. (2005) Influence of cell-model boundary conditions on the conductivity and electrophoretic mobility of concentrated suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 118, 43-50.
- Cesaro A., Paoletti S., Urbani R., Benegas J. (1989) Polyelectrolytic effects in semi-flexible

- carboxylate polysaccharides. Part 2. *International Journal of Biological Macromolecules*, 11, 66-72.
- Champetier G., Monnerie L. (1969) *Introduction à la chimie macromoléculaire*. Edition Masson et C<sup>ie</sup>. Paris
- Chang Y.-I, Chang P.-K. (2002) The role of hydration force on the stability of the suspension of *Saccharomyces cerevisiae* application of the extended DLVO Theory. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211, 67-77.
- Chapman D. (1913) A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.* 25, 475
- Chaubet F., Champion J. , Maïga O., Mauray S., Jozefonvicz J. (1995) Synthesis and structure-anticoagulant property relationships of functionalized dextrans: CMDBS. *Carbohydrate Polymers*, 28, 145-152.
- Chen B. S. (1999) Electroviscous effect of rodlike polyelectrolytes in strong flow. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159, 381-393.
- Chen C., Allison S. (2001) Boundary Element Modeling of the Primary Electroviscous Effect of Dilute Sodium Poly (styrenesulfonate) in Monovalent Salt Solutions. *Macromolecules*, 34, 8397- 8398.
- Cheng, H., Wu C., Winnik M. A. (2004) Kinetics of Reversible Aggregation of Soft Polymeric Particles in Dilute Dispersion. *Macromolecules*, 37, 5127-5129.
- Chitanu G. C., Rinaudo M., Desbrieres, J., Milas M., Carpov, A. (1999) Behavior of Nonalternating Maleic Acid Copolymers in Aqueous solution. *Langmuir*; 15, 4150-4156.
- Chitanu G.C., Skouri M., Schosseler F., Munch J.P., Carpov A., Candaua S.J. (2000) Static and dynamic light scattering of maleic acid copolymers. *Polymer*, 41, 3683-3692.
- Ciszkowska M., Kotlyar I. (1999) Conductometric Detection of Coil-to-Helix Transition of Anionic Polysaccharides.  $\kappa$ -Carrageenan. *Analytical chemistry*, 71, 5013-5017.
- Ciszkowska, M.; Osteryoung, J. G. (1999) Counterion Diffusion Reveals Coil-to-Helix Transition in a Polyelectrolyte. *Journal of American Chemical Society*, 121, 1617-1618.
- Cohen J. and Priel Z. (1989) Viscosity of dilute polyelectrolyte solutions: concentration dependence on sodium chloride, magnesium sulfate and lanthanum nitrate. *Macromolecules*, 22, 2356-2358.
- Cuquejo J., Jimenez M. L., Delgado A. V., Arroyo F. J., Carrique F. (2006) Numerical and Analytical Studies of the Electrical Conductivity of a Concentrated Colloidal Suspension. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 6179-6189.

- Dague E., Duval J.F.L., Jorand F., Thomas F., and Gaboriaud F. (2006) Probing Surface Structures of *Shewanella* spp. by Microelectrophoresis. *Biophysical. Journal*, 90, 2612-2621.
- Davis A. T., Volesky B., Mucci A. (2003) A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water research*, 37, 4311-4330.
- De Gennes P.G. (1979) *Scaling concept in polymer physics*. Ed.Cornell University press, Ithaca, New York.
- De Jong G. H., Lyklema J., Van Leeuwen P. H.. (1987) Conductometric analysis of the competition between monovalent and divalent counterions in their interaction with polyelectrolytes. *Biophysical Chemistry*, 27, 173-182.
- De Kruif C. G., Tuinier R. (2001) Polysaccharide protein interactions. *Food Hydrocolloids*, 15, 555-563.
- Derjaguin B., Landeau L. (1941) Theory of the stability of strongly charged lyophilic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta. Phys. Chim.* 14, 633-662.
- Des Cloizeaux J., Jannink G. (1987) *Les polymères en solution : leur modélisation et leur structure*. Les éditions de physique, Paris.
- Desbrieres J., Martinez C., Rinaudo M. (1996) Hydrophobic derivatives of chitosan: Characterization and rheological behaviour. *International Journal of Biological Macromolecules*, 19, 21-28.
- Devore I. D., Manning S. G. (1974) Equivalent conductances of univalent counterions and coions in polyelectrolyte solutions. *Journal of the Physical Chemistry*, 78, 1242-1244.
- Ding M. J., Keh J. H. (2001) The Electrophoretic Mobility and Electric Conductivity of a Concentrated Suspension of Colloidal Spheres with Arbitrary Double-Layer Thickness. *Journal of colloid and interface science*, 236, 180-193.
- Drifford M., Dalbiez J.-P. (1984) Light scattering by dilute solutions of salt-free polyelectrolytes. *Journal of physical chemistry*, 88, 5368-5375.
- Dukhin S.S (1993) Non-equilibrium electric surface phenomena. *Advances in Colloid Interface Science*, 44, 1-134.
- Dukhin S.S., Derjaguin B.V. (1974) *Electrokinetic Phenomena*. In *surface and Colloid Science*, E., Ed.Wiley. New York.
- Dukhin S.S, Semikhin N.M. (1970) Theory of double layer polarization and its effect on the electrokinetic and electrooptical phenomena and the dielectric permeability of dispersed systems. *Kolloid Zh.*, 32, 360-368.

- Dukhin S. S., Zimmermann R. and Werner C. (2007) Electrophoresis of soft particles at high electrolyte concentrations: An interpretation by the Henry theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 676-679.
- Duval J.F.L. (2005) Electrokinetics of diffuse soft interfaces. 2. Analysis based on the nonlinear Poisson-Boltzmann equation. *Langmuir*, 21, 3247–3258.
- Duval J.F.L. (2007) Electrophoresis of soft colloids : Basic principles and applications. *Environmental colloids and particles*. IUPAC
- Duval J. F. L., Busscher H. J., Van de Belt-Gritter B., Dan der Mei H. C., Norde W. (2005a) Analysis of the Interfacial Properties of Fibrillated and Nonfibrillated Oral Streptococcal Strains from Electrophoretic Mobility and Titration Measurements: Evidence for the Shortcomings of the 'Classical Soft-Particle Approach' *Langmuir*, 21, 11268-11282.
- Duval J.F.L., Mieke Kleijn J., Lyklema J., Van Leeuwen H. P.(2002) Double layers at amphifunctionally electrified interfaces in the presence of electrolytes containing specifically adsorbing ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 532, 337-352.
- Duval J. F. L., Ohshima, H. (2006) Electrophoresis of Diffuse Soft Particles. *Langmuir*, 22, 3533-3546.
- Duval J.F.L., Pinheiro J.P., Van Leeuwen H.P. (2008) Metal speciation dynamics in monodisperse soft colloidal ligand suspensions. *Journal of Physical Chemistry A*, 112, 7137-7151.
- Duval J. F. L., Van Leeuwen P. H. (2004) Electrokinetics of diffuse soft interfaces. 1. Limit of low Donnan potentials. *Langmuir*, 20,10324–10336.
- Duval J.F. L., Wilkinson K. J., Van Leeuwen P. H. , Buffle J.(2005b) Humic Substances Are Soft and Permeable: Evidence from Their Electrophoretic Mobilities. *Environmental Science and Technology*, 39, 6435-6445.
- Elbs H., Krausch G. (2004) Ellipsometric determination of Flory-Huggins interaction parameters in solution. *Polymer*, 45, 7935-7942.
- Elimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R. A. (1995) Particle deposition and aggregation: Measurement, modelling and simulation. Butterworth-Heinemann Ltd.: Boston.
- Esquenet C. (2003) Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et sémi-rigides et de polysaccharides associatifs.Thèse de doctorat. Université Joseph Fourier, Grenoble. France
- Eteshola E., Gottlieb M., Arad M. S. (1996) Dilute solution viscosity of red Microalga exopolysaccharide. *Chemical Engineering Science*, 51, 1487-1494.
- Fein B. J., Daughney J. C., Yee N., Davis A. T. (1997) A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3319-3328.

- Fernandez-Nieves A., Fernandez-Barbero A., Vincent B., De las Nieves F. J. (2001) Reversible Aggregation of Soft Particles. *Langmuir*, 17, 1841-1846.
- Forster S., Schmidt M., Antonietti M. (1990) Static and dynamic light scattering by aqueous polyelectrolyte solutions : effect of molecular weight, charge density and added salt. *Polymer*, 31, 781-792.
- Flory P.J., J. L. Ellenson J.L., Eichinger B.E. (1968) Thermodynamics of Mixing of n-Alkanes with Polyisobutylene. *Macromolecules*, 1, 279-284.
- Fontanille M., Gnanou Y. (2002) Chimie et physico-chimie des polymères. Edition Dunod, Paris.
- Fordyce R., Harold H. (1939) Studies on Reactions Relating to Carbohydrates and Polysaccharides. LVII. The Synthesis of 90-Membered Oxyethylene and 186-Membered Oxyethylene Glycols. *Journal of American Chemical Society*, 61, 1910-1911.
- Gaboriaud F., Dague E., Bailet S., Jorand F., Duval J., Thomas F. (2006) Multiscale dynamics of the cell envelope of *Shewanella putrefaciens* in a response to pH change. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 52, 108-116.
- Garcia-Salinas M.J., De Las Nieves F.J. (2003) Influence of counterion type and diffusion on the primary electroviscous effect. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 222, 65-77.
- Garcia-Salinas M.J., De Las Nieves F. J. (2000) Anomalous Trends in the Electroviscous Effect of Polystyrene Latexes: Experimental and Theoretical Study. *Langmuir*, 16, 7150-7155.
- Gernandt R., Wagberg L., Gärdlund L., Dautzenberg H. (2003) Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood Fibres I. Preparation and characterisation of complexes for dry and wet strength improvement of paper. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 213, 15-25.
- Ghimici L., Nichifor M. (2005) Electrical conductivity of some cationic polysaccharides. I. Effects of polyelectrolyte concentration, charge density, substituent at the ionic group, and solvent polarity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 3584-3590.
- Goldstein I.J., Cifonelli J.A., Duke J. (1974) Interaction of concanavalin A with the capsular polysaccharide of pneumococcus type XII and isolation of kojibiose from the polysaccharide. *Biochemistry*, 13, 867-870.
- Gouy M.G. (1917) Sur la fonction électrocapillaire. *Ann. Phys.*, 9, 129.

- Goycoolea M. F., Milas M., Rinaudo M. (2001) Association phenomena in galactomannan-deacetylated xanthan systems. *International Journal of Biological Macromolecules*, 29, 181-192.
- Grare M., Dague E., Mourer M., Regnouf-de-Vains J.-B., Finance C., Duval J.-F.L., Duval R.-E., Gaboriaud F. (2007) Microélectrophorèse et microscopie à force atomique : deux nouveaux outils d'évaluation de l'effet parietal d'antibactériens. *Pathologie Biologie*, 55, 465-471.
- Gravanis G., Milas M., Rinaudo M., Clarke-Sturman A. J. (1990) Rheological behaviour of a succinoglycan polysaccharide in dilute and semi-dilute solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 12, 201-206.
- Guan Y. L., Shao L., Yao K. D. (1996) A study on correlation between water state and swelling kinetics of chitosan-based hydrogels. *Journal of Applied polymer Science*, 61, 2325-2335.
- Guetta O., Mazeau K., Auzely R., Milas M., Rinaudo M. (2003) Structure and Properties of a Bacterial Polysaccharide Named Fucogel. *Biomacromolecules*, 4, 1362-1371.
- Guettari M., Aschi A., Gomati R., Gharbi A. (2008) Structural transition of a homopolymer in solvents mixture. *Materials science and engineering: C*, 28, 811-815.
- Harnsilawat T., Pongsawatmanit R., McClements D.J. (2006) Characterization of  $\beta$ -lactoglobulin-sodium alginate interactions in aqueous solutions: A calorimetry, light scattering, electrophoretic mobility and solubility study. *Food Hydrocolloids*, 20, 577-585.
- Haug A, Smidsrod O. (1970) Selectivity of some anionic polymers for divalent metal ions. *Acta Chem. Scand.*, 24, 843-854.
- Heux L., Brugnerotto J., Desbrieres J., Versali M.-F., Rinaudo M. (2000) Solid State NMR for Determination of Degree of Acetylation of Chitin and Chitosan. *Biomacromolecules*, 1, 746-751.
- Helmutz H. (1879) Studien über elektrische grenzschichten. *Annales der physik und Chemie*, 7, 337.
- Henry D.C. (1931) The cataphoresis of suspended particles. *Proc. Roy. Soc. London A*, 133, 106.
- Hermans J.J., Fujita H. (1955) Electrophoresis of charged polymer molecules with partial free drainage. *Koninkl. Ned. Akademie Wetenschappen. Proc. Ser. B*, 58, 182-187.
- Hermans J.J (1955) sedimentation and electrophoresis of porous spheres. *Journal of Polymer Science*, 18, 527-534.
- Hiemenz P.C., Rajagopalan R. (1997) Principles of colloid and surface chemistry (Third Edition, Revised and Expanded). Edition Marcel Dekker, Inc.

- Hill R. J., Saville D.A., Russel W.B. (2003a) Electrophoresis of spherical polymer-coated colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258, 56-74.
- Hill R. J., Saville D.A., Russel W.B. (2003b) Polarizability and complex conductivity of dilute suspensions of spherical colloidal particles with charged (polyelectrolyte) coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263, 478-497.
- Hill R. J. (2004) Hydrodynamics and electrokinetics of spherical liposomes with coatings of terminally anchored poly(ethylene glycol): Numerically exact electrokinetics with self-consistent mean-field polymer. *Physical Review E* 70,/1- 051406 (16 pages).
- Hogg R., Healy T.W., Fuerstenau D.W. (1966) Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Transactions faraday society*, 62, 1638-1651.
- Holoubek J. (2007) Some applications of light scattering in materials science. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 106, 104-121.
- Holzwarth G. (1978) Conformation of the extracellular polysaccharide of *Xanthomonas campestris*. *Biochemistry*, 15, 4333-4339.
- Hoogendam C. W., De Keizer A., Cohen Stuart M. A., Bijsterbosch B. H., Batelaan, J. G., Van der Horst P. M. (1998) Adsorption Mechanisms of Carboxymethyl Cellulose on Mineral Surfaces. *Langmuir*, 14, 3825-3839.
- Hermans J.J. (1955) sedimentation and electrophoresis of porous spheres. *Journal of Polymer Science*, 18, 527-534.
- Hermans J.J., Fujita H. (1955) Electrophoresis of charged polymer molecules with partial free drainage. *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.*, B58, 182-187.
- Hückel E. (1924) Die kataphorese der kugel. *Phys.Z.*, 25, 204.
- Hsu J.-P., Lin S.-H. (2003) Thermodynamic properties of polymer solutions : effect of free volume fraction of solvent molecules. *Polymer*, 44, 8201-8207.
- Icoz Z. D., Kokini L. J. (2007) Examination of the validity of the Flory-Huggins solution theory in terms of miscibility in dextran systems.. *Carbohydrates Polymers*, 68, 59-67.
- Iglesias A., Lopez R., Fiol S., Antelo J. M., Arce F. (2003) Analysis of copper and calcium-fulvic acid complexation and competition effects. *Water Research*, 37, 3749-3755.
- Ioan C. E., Aberle, T., Burchard W. (2001) Light Scattering and Viscosity Behavior of Dextran in Semidilute Solution. *Macromolecules*, 34, 326-336.
- Israelachvili N. J. (1985) Intermolecular and surface forces. Academic press Limited, London.
- Janssen S., Schwahn D., Mortensen K., Springer T. (1993) Pressure dependence of the Flory-

- Huggins interaction parameter in polymer blends: a SANS study and a comparison to the Flory-Orwoll-Vrij equation of state. *Macromolecules*, 26, 5587-5591.
- Karreman R.J., Dague E., Gaboriaud F., Quiles F., Duval J.F.L., Lindsey G.G. (2007) The stress response protein Hsp 12p increases the flexibility of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* cell wall. *Biochimica et Biophysica Acta-Proteins and Proteomics*, 1774, 131-137.
- Kinniburgh G. D., Van R. H. W., Koopal K. Luuk, Borkovec M., Benedetti F. M., Avena J. M. (1999) Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151, 147-166.
- Koenderink H. G., Philipse P. A. (2000) Rotational and Translational Self-Diffusion in Colloidal Sphere Suspensions and the Applicability of Generalized Stokes-Einstein Relations. *Langmuir*, 16, 5631-5638.
- Kowblansky M., Ander P. (1977) Electric Transport in Polyelectrolyte Solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 81, 2024-2032.
- Kulicke W.-M., Kull A.H., Kull W., Thielking H., Engelhardt J., Pannek J.-B. (1996) Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. *Polymer*, 37, 2723-2731.
- Kurita, K.; Akao, H.; Yang, J.; Shimojoh, M. (2003) Nonnatural Branched Polysaccharides: Synthesis and Properties of Chitin and Chitosan Having Disaccharide Maltose Branches. *Biomacromolecules*, 4, 1264-1268.
- Labille J. (2003) Déstabilisation d'une suspension colloïdale de montmorillonite par coagulation-floculation, en présence de polysaccharides. Thèse de Doctorat, INPL, Nancy-Université. France
- Labille J., Thomas F., Bihannic I., Santaella C. (2003) Destabilization of montmorillonite suspensions by  $\text{Ca}^{2+}$  and succinoglycan. *Clay Minerals*, 38, 173 - 185.
- Labille J., Thomas F., Milas M., Vanhaverbeke C. (2005) Flocculation of colloidal clay by bacterial polysaccharides: effect of macromolecule charge and structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 149-156.
- Langlet J., Gaboriaud F., Duval J.F.L., Gantzer C. (2008a) Aggregation and surfaces properties of F-specific RNA phages: Implication for membrane filtration processes. *Water Research*, 42, 2769-2777.
- Langlet J., Gaboriaud F., Gantzer C., Duval J. F. L. (2008b) Impact of Chemical and Structural Anisotropy on the Electrophoretic Mobility of Spherical Soft Multilayer Particles: The Case of Bacteriophage MS2. *Biophysical Journal*, 94, 3293-3312.

- Leid J. G., Willson C. J., Shirliff M. E., Hassett D. J., Parsek M. R., Jeffers A. K. (2005) The Exopolysaccharide Alginate Protects *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm Bacteria from IFN- $\gamma$ -Mediated Macrophage Killing. *Journal of Immunology*, 175, 7512 - 7518.
- Lester H. A., H. Peter F. (1954) Molecular Weight Distribution and Molecular Size of a Native Dextran. *Journal of Physical Chemistry*, 58, 953-957.
- Lin K.-F., Cheng H.-L (2000) A Simple Method To Estimate Chain Conformations of Polyelectrolytes in the Semidilute Regime. *Macromolecules*, 33, 4961-4965.
- Liu Y.C., Keh H. J. (1998) Electrical conductivity of a dilute suspension of charged composite sphere. *Langmuir*, 14, 1560-1574.
- Lopez-Garcia J.J., Grosse C., Horno J. (2003a) Numerical study of colloidal suspensions of soft spherical particles using the network method1. DC electrophoretic mobility. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 327–340.
- Lopez-Garcia J.J., Grosse C., Horno J. (2003b) Numerical study of colloidal suspensions of soft spherical particles using the network method 2. AC electrokinetic and dielectric properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 341–350.
- Lyklema J. (1991) *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume I: Fundamentals.* Academic Press, New York.
- Lyklema J. (1995) *Fundamentals of Interface and Colloid Science. Volume II: Solid-Liquid Interfaces.* Academic Press, New York.
- Maier E. E., Krause R., Deggelmann M., Hagenbuechle M., Weber R., Fraden Seth (1992) Liquidlike order of charged rodlike particle solutions. *Macromolecules*, 25, 1125-1133.
- Mangas J. J., Moreno J., Rodriguez R., Picinelli A., Suarez B. (1999) Analysis of Polysaccharides in Cider: Their Effect on Sensory Foaming Properties. *Journal of Agric. Food Chemistry*, 47, 152-156.
- Manning S. G. (1967) Molecular Theory of Counterion Conductivity and Self-Diffusion in Polyelectrolyte Solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 47, 2010-2013.
- Manning S. G. (1970) On the interpretation of conductance measurements in salt-free polyelectrolyte solutions with an application to the helix-coil transition of poly (D-glutamic acid) Biopolymers, 9, 1543-1546.
- Manning S. G. (1981) Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions. 7. Electrophoretic mobility and conductance. *Journal of Physical Chemistry*, 85, 1506-1515.
- Martinez-Pedrero F., Tirado-Miranda M., Schmitt A., Callejas-Fernandez J. (2005) Aggregation of magnetic polystyrene particles : A light scattering study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 270-271, 317-322.

- McIntire F.C., Schenck J R. **(1948)** Polysaccharide Acid Esters as Cation Exchange Media. *Journal of American Chemical Society*, 70, 1193-1194.
- Midmore B.R., O'Brien R.W. **(1988)** The conductivity of concentrated suspensions at low frequencies. *Journal of Colloid and Interface Science* 123, 486-493.
- Mikutta C., Mikutta R., Bonneville S., Wagner F., Voegelin A., Christl I., Kretzschmar R. **(2008)** Synthetic coprecipitates of exopolysaccharides and ferrihydrite. Part I: Characterization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1111-1127.
- Milas M., Lindner P., Rinaudo M., Borsali R. **(1996b)** Influence of the Shear Rate on the Small-Angle Neutron Scattering Pattern of Polyelectrolyte Solutions: The Xanthan Example. *Macromolecules*, 29, 473-474.
- Milas M., Rinaudo M. **(1979)** Conformational investigation on the bacterial polysaccharide xanthan. *Carbohydrate Research* 76, 189-196.
- Milas M., Rinaudo M. **(1986)** Properties of xanthan gum in aqueous solutions: Role of the conformational transition. *Carbohydrate Research*, 158, 191-204.
- Milas M., Rinaudo M. **(2005)**, Characterization and properties of hyaluronic acid (hyaluronan), in *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, vol. 22, ed. by Dimitriu S. Marcel Dekker, New York.
- Milas M., Rinaudo M., Duplessix R. Borsali R., Lindner P. **(1995)** Small angle neutron scattering from polyelectrolyte solutions: From disordered to ordered xanthan chain conformation. *Macromolecules*, 28, 3119-3124.
- Milas M., Rinaudo R., Knipper M. Schuppiser J.L. **(1990)** Flow and viscoelastic properties of xanthan gum solutions. *Macromolecules*, 23, 2506-2511.
- Milas M., Roure I., Berry G.C. **(1996a)** Crossover behavior in the viscosity of semiflexible polymers: Solutions of sodium hyaluronate as a function of concentration, molecular weight, and temperature. *Journal of Rheology*, 40, 1155-1166.
- Milas M., Rinaudo M., Roure I. Al-Assaf S., Phillips G.O., Williams P.A. **(2001)** Comparative rheological behavior of hyaluronan from bacterial and animal sources with cross-linked hyaluronan (hylan) in aqueous solution. *Biopolymers*, 59, 191-204.
- Miyoshi K.; Uezu K., Sakurai, K., Shinkai S. **(2005)** Polysaccharide-Polynucleotide Complexes. Part 32. Structural Analysis of the Curdlan/Poly(cytidylic acid) Complex with Semiempirical Molecular Orbital Calculations. *Biomacromolecules*, 2005, 6, 1540-1546.
- Morlay C., Cromer M., Mougnot Y., Vittori O. **(1998)** Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids). *Talanta*, 45, 1177-1188.

- Mylonas Y., S. G. and Ullner M. **(1999)** Chain conformation and intermolecular interaction of partially neutralized poly(acrylic acid) in dilute aqueous solutions. *Polymer*, 40, 6841-6847.
- Natraj V., Chen B. S. **(2002)** Primary electroviscous effect in a suspension of charged porous spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 200-207.
- Nilsson S., Piculell L, Joensson B. **(1989)** Helix-coil transitions of ionic polysaccharides analyzed within the Poisson-Boltzmann cell model. 1. Effects of polyion concentration and counterion valency. *Macromolecules*, 22, 2367-2375.
- Nilsson S., Piculell L. **(1989)** Helix-coil transitions of ionic polysaccharides analyzed within the Poisson-Boltzmann cell model. 2. Effects of salt concentration on the thermal transition. *Macromolecules*,; 22, 3011-3017.
- Nishida K., Kaji K., Kanaya T. **(2001)** Theoretical calculation of reduced viscosity of polyelectrolyte solutions. *Polymer*, 42, 8657-8662.
- Nishida K., Kaji K., Kanaya T., Fanjat N. **(2002)** Determination of intrinsic viscosity of polyelectrolyte solutions. *Polymer*, 43, 1295-1300.
- Nouvel C., Ydens I., Degée P., Dubois P., Delacherie E., Six J.-L. **(2001)** Partial or total silylation of dextran with hexamethyldisilazane. *Polymer*, 43, 1735-1743.
- O'Brien R.W. **(1981)** The electrical conductivity of a dilute suspension of charged particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 81, 234-248.
- O'Brien R.W. **(1983)** The solution of the electrokinetic equations for colloidal particles with thin double layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 92, 204-216.
- O'Brien R.W., White L.R. **(1978)** Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc., Faraday trans. 2*, 74, 1607-1626.
- O'Brien R.W., Hunter R.J. **(1981)** The electrophoretic mobility of large colloidal particles. *Can. J. Chem.*, 59, 1878-1887.
- Odijk T. **(1979)** On the ionic-strength dependence of the intrinsic viscosity of DNA. *Biopolymers*, 18, 3111-3113.
- Ohshima H. **(1994)** Electrophoretic mobility of soft particle. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163, 474-483.
- Ohshima H. **(1995a)** Electrophoretic mobility of soft particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , 103, 249-255.
- Ohshima H. **(1995b)** Electrophoresis of soft particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 62, 189-235.
- Ohshima H. **(2000)** Electrical Conductivity of a Concentrated Suspension of Soft Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229, 307-309.

- Ohshima H. (2006) Primary Electroviscous Effect in a Dilute Suspension of Charged Mercury Drops. *Langmuir*, 22, 2863-2869.
- Ohshima H. (2008) Primary Electroviscous Effect in a Dilute Suspension of Soft Particles. *Langmuir*, 24, 6453-6461.
- Oosawa F. (1971) *Polyelectrolytes*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Ovejero G., Perez P., Romero M.D., Guzman I., Diez E. (2007) Solubility and Flory Huggins parameters of SBES, poly(styrene-*b*-butene/ethylene-*b*-styrene) triblock copolymer, determined by intrinsic viscosity. *European Polymer Journal*, 43, 1444-1449.
- Pavlov G. M., Korneeva E. V., Harding S. E., Vichoreva G. A. (1998) Dilute solution properties of carboxymethylchitins in high ionic-strength solvent. *Polymer*, 39, 6951-6961.
- Peniche C., Argüelles-Monal W. (2001) Chitosan based polyelectrolyte complexes. *Macromolecular Symposia*, 168, 103-116.
- Prélot B. (2002) Mesures et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux. Thèse de doctorat, INPL, Nancy-Unviversité.
- Pu Qing, Ng S., Mok V. and Chen S. B. (2004) Ion Bridging Effects on the Electroviscosity of Flexible Polyelectrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 14124-14129.
- Reed W.F. (1994) A conformational interpretation for the peak of reduced viscosity for polyelectrolytes at low ionic strength. *Journal of chemical Physics*, 101, 2515-2521.
- Renaud M., Belgacem M. N., Rinaudo M. (2005) Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. *Polymer*, 46, 12348-12358.
- Rijnaarts H. M. H., Norde W., Lyklema J., Zehnder J. B. A. (1999) DLVO and steric contributions to bacterial deposition in media of different ionic strengths. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 14, 179-195.
- Rinaudo M. (2004) Role of Substituents on the Properties of Some Polysaccharides. *Biomacromolecules*, 5, 1155-1165.
- Rinaudo M. (2006a) Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 31, 603-632.
- Rinaudo M. (2006b) Characterization and Properties of Some Polysaccharides Used as Biomaterials. *Macromolecular Symposium*, 245-246, 549-557.
- Rinaudo M. (2007) Properties and degradation of selected polysaccharides: Hyaluronan and chitosan. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 42, 324-334.
- Rinaudo M. (2008) Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. *Polymer International*, 57, 397-430.

- Rinaudo M., Auzely R., Vallin C., Mullagaliev I. (2005) Specific Interactions in Modified Chitosan Systems. *Biomacromolecules*, 6, 2396-2407.
- Rinaudo M., Danhelka J., Milas M (1993) A new approach to characterising carboxymethylcelluloses by size exclusion chromatography. *Carbohydrate polymers*, 21, 1-5.
- Rinaudo M., Milas M., Lambert F., Vincendon M. (1983) Proton and carbon-13 NMR investigation of xanthan gum. *Macromolecules*, 16, 816-819.
- Rinaudo M., Roure I., Milas M. (1999) Use of Steric Exclusion Chromatography to Characterize Hyaluronan, a Semirigid Polysaccharide. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 5, 277-287.
- Ross D. P., Scruggs L. R., Manning S. G. (1975) Measurements and Interpretation of the Conductance of DNA in Simple Salt Solutions. *Biopolymers*, 14, 1991-1993.
- Rotureau E. (2005) Dextranes amphiphiles: Adsorption aux interfaces liquide/liquide et application à la stabilisation d'émulsions. Thèse de Doctorat, I.N.P.L., Nancy, France.
- Rotureau E., Thomas F., Duval J. F. L. (2007) Relationship between Swelling and the Electrohydrodynamic Properties of Functionalized Carboxymethyl-dextran Macromolecules. *Langmuir*, 23, 8460-8473.
- Rubio-Hernandez F.J., Gomez-Merino A.I., Ruiz-Reina E., Carnero-Ruiz C. (1998) The primary electroviscous effect of polystyrene latexes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 140, 295-298.
- Rubio-Hernandez F. J., Carrique F., Ruiz-Reina E. (2004) The primary electroviscous effect in colloidal suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 107, 51-60.
- Ruckel E. R., Schuerch C. (1966) Chemical Synthesis of a Stereoregular Linear Polysaccharide. *Journal of American Chemical Society*, 88, 2605-2606.
- Ruiz-Reina E.; Carrique F.; Rubio-Hernandez F. J.; Gomez-Merino A. I.; Garcia-Sanchez P. (2003) Electroviscous Effect of Moderately Concentrated Colloidal Suspensions. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 9528-9534.
- Safronov P.A., Zubarev Y. A. (2002) Flory-Huggins parameter of interaction in polyelectrolyte solutions of chitosan and its alkylated derivative. *Polymer*, 43, 743-748
- Sato T., Norisuye T., Fujita H. (1984) Double-stranded helix of xanthan: dimensional and hydrodynamic properties in 0.1 M aqueous sodium chloride. *Macromolecules*, 17, 2696-2700.
- Saville, D.A. (1979) Electrical conductivity of suspensions of Charged particles in ionic solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71, 477- 490.
- Saville, D.A (2000) Electrokinetic Properties of Fuzzy Colloidal Particles. *Journal of Colloid*

- and Interface Science, **222**, 137–145.
- Schiewer S., Volesky B. (1995) Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption. Environmental science and technology, 29, 3049-3058.
- Schiewer S., Volesky B. (1997) Ionic Strength and Electrostatic Effects in Biosorption of Divalent Metal Ions and Protons. Environmental science and technology, 31, 2478-2485.
- Schoeler B., Delorme N., Doench I., Sukhorukov G. B., Fery A., Glinel K. (2006) Polyelectrolyte Films Based on Polysaccharides of Different Conformations: Effects on Multilayer Structure and Mechanical Properties .Biomacromolecules, 7, 2065-2071.
- Sedlak M. (1993) Domain structure of polyelectrolyte solutions: is it real?. Macromolecules, 26, 1158-1162.
- Sedlak M. (1994) On the possible role of nonelectrostatic interactions in the mechanism of the slow polyelectrolyte mode observed by dynamic light scattering. Journal of Chemical Physics, 101, 10140-10144.
- Sedlak M. (1995) On the "Filterable Aggregates and Other Particles" Interpretation of the Slow Polyelectrolyte Mode. Macromolecules, 28, 793-794.
- Sedlak M., Amis J.E. (1992a) Dynamics of moderately concentrated salt-free polyelectrolyte solutions :Molecular weight dependence. Journal of Chemical Physics, 96, 817-825.
- Sedlak M., Amis J.E. (1992b) Concentration and molecular weight regime diagram of salt-free polyelectrolyte solutions as studied by light scattering. Journal of Chemical Physics, 96, 826-834.
- Sedlak M., Konak C., Stepanek P., Jakes J. (1987) Semidilute solutions of poly(methacrylic acid) in the absence of salt: Dynamic light-scattering study. Polymer 28, 873-880.
- Sharp J. M., Dickinson R. B. (2005) Direct Evaluation of DLVO Theory for Predicting Long-Range Forces between a Yeast Cell and a Surface. Langmuir, 21, 8198-8203.
- Sherwood J. D. (2007) Cell Models for the Primary Electroviscous Effect. Journal of Physical Chemistry B, 111, 3370-3378.
- Shui H., Zhou H. (2005) Kinetic study on the aggregation of coal soluble constituents in Solution. Fuel Processing Technology 86, 661– 671
- Sjoberg M., Bergstrom L., Larsson A. and Sjoström E. (1999) The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 159, 197-208.
- Skvarla J. (2007) Hard versus Soft Particle Electrokinetics of Silica colloids. Langmuir, 23, 5303-5314.

- Smits R.G., Kuil M. E., Mandel M. (1994) Quasi Elastic Light Scattering Study on Solutions of Linear Flexible Polyelectrolytes at Low Ionic Strengths. *Macromolecules*, 27, 5599-5608.
- Southwick J. G., McDonnell M. E., Jamieson A. M., Blackwell J. (1979) Solution Studies of Xanthan Gum Employing Quasielastic Light Scattering. *Macromolecules*, 12, 305-311.
- Spiteri M.-N (1997) Conformation et corrélations spatiales dans les solutions de polyélectrolytes: étude par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles. Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud Orsay, Paris, France.
- Stefansson M., Sudor J., Hong, M., Chmelikova J., Chmelik, J.; Novotny, M. V. (1997) Aminodextran as a Migration Moderator in Capillary Gel Electrophoresis of Charged Polysaccharides. *Analytical chemistry*, 1997, 69, 3846-3850.
- Stern O. (1924) Zur theorie der elektrischen doppelschicht. *Z. Elektrochemie*, 30, 508.
- Tambasco M., Lipson J. E. G., Higgins J. S. (2006) Blend Miscibility and the Flory-Huggins Interaction Parameter: A Critical Examination. *Macromolecules*, 39, 4860-4868.
- Tan H. B., Tam C. K., Lam C. Y., Tan B. C. (2004) Dynamics and microstructure of charged soft nano-colloidal particles. *Polymer*, 45, 5515-5523.
- Tanahatue, J. J. (1997) Dynamic Light Scattering of Flexible Highly Charged Polyelectrolytes at Infinite Dilution. *Journal of Physical Chemistry B*, 10, 10442-10445.
- Tanahatue, J. J., Kuil M. E. (1997a) Light Scattering on Semidilute Polyelectrolyte Solutions: Molar Mass and Polyelectrolyte Concentration Dependence. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 9233-9239.
- Tanahatue J. J., Kuil M. E. (1997b) Polyelectrolyte Aggregates in Solutions of Sodium Poly(styrenesulfonate). *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 5905-5908.
- Thomas F., Prelot B., Duval J.F.L. (2006) Solid-liquid interfaces, Chapter 13. In *Powders and Fibers: Interfacial Science and Applications*. Eds. N. Nardin, E. Papirer, Elsevier, Amsterdam, Vol. 137 Surfactant Science series.
- Tinland B., Rinaudo M. (1989) Dependence of the stiffness of the xanthan chain on the external salt concentration. *Macromolecules*, 22, 1863-1865.
- Topp A., Belkoura L., Woermann D. (1996) Effect of Charge Density on the Dynamic Behavior of Polyelectrolytes in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 29, 5392-5397.
- Tricot M. (1984) Comparison of Experimental and Theoretical Persistence Length of Some Polyelectrolytes at Various Ionic Strengths. *Macromolecules*, 17, 1698-1704.
- Tsuneo O., Kohei k. (1997) Continuous shape transformations of liquid crystal Membrane vesicles. *Journal of Molecular Liquids*, 72, 347-364.

- Turner R. S., Walter F., Voit I. B. and Mourey H. T. (1994) Hyperbranched Aromatic Polyesters with Carboxylic Acid Terminal Groups. *Macromolecules*, 27, 1611-1616.
- UI-Qader S. A., Iqbal L., Rizvi A. H. and Zuberi R. (2001) Production of dextrane from sucrose by a newly isolated strain of leuconostoc mesenteroides (PCSIR-3) with reference to *L. mesenteroides* NRRL B-512F. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 34, 93-97.
- Van O.C. J. (1995) Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. Hydrophobicity of biosurfaces-origin, quantitative determination and interaction energies, 5, 91-110.
- Varga I., Gilanyi T., Meszaros R., Filipcsei G., Zrinyi, M. (2001) Effect of Cross-Link Density on the Internal Structure of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Microgels . *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 9071-9076.
- Verwey E.J.W, Overbeek J.T.G. (1948) Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier, Amsterdam.
- Vieira E. F. S., Cestari A. R., Airoidi C., Loh W. (2008) Polysaccharide-Based Hydrogels: Preparation, Characterization, and Drug Interaction Behaviour. *Biomacromolecules*, 9, 1195-1199.
- Vink H. (1992) Rheology of dilute polyelectrolyte solutions. *Polymer*, 33, 3711-3716.
- Voets J., Bervoets L., Blust R. (2004) Cadmium Bioavailability and Accumulation in the Presence of Humic Acid to the Zebra Mussel, *Dreissena polymorpha*. *Environnement Science and Technology*, 38, 1003-1008.
- Von Smoluchowski (1917) Versuch einer mathematischen theorie der koagulation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie angewandte Mathematik und Physik*, 92, 129-155.
- Wang J., Somasundaran P. (2005) Adsorption and conformation of carboxymethyl cellulose at solid-liquid interfaces using spectroscopic, AFM and allied techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291, 75-83.
- Wassenuis H., Nyden M., Vincent Brian (2003) NMR diffusion studies of translational properties of oil inside core-shell latex particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 538-547.
- Kulicke W.-M., Kull A. H., Kull W., Thielking H. (1996) Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour. *Polymer*, 37, 2723-2731.
- Wingrove E. D., Ander P. (1979) Conductivity of Aqueous Solutions of Ionic Polysaccharides Containing Simple Salts. *Macromolecules*, 12, 135-140.
- Won J., Onyenemezu C., Miller G. Wilmer, Lodge P. T. (1994) Diffusion of Spheres in Entangled Polymer Solutions: A Return to Stokes-Einstein Behavior *Macromolecules*, 27, 7389-7396.

- Yee N., Fein B. J., Daughney J. C. (2000) Experimental study of the pH, ionic strength, and reversibility behaviour of bacteria-mineral adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 609-617.
- Zhang R. (2005) Synthesis, characterization and reversible transport of thermo-sensitive carboxyl methyl dextran/poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel. *Polymer*, 46, 2443-2451.
- Zirkel A., Gruner S. M., Urban V., Thiyagarajan P. (2002) Small-Angle Neutron Scattering Investigation of the  $Q$ -Dependence of the Flory-Huggins Interaction Parameter in a Binary Polymer Blend. *Macromolecules*, 35, 7375-7386.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Marie-Christine RALET, Chargée de Recherche, INRA, Nantes**

**Monsieur Anthony SZYMCZYK, Professeur, Université de Rennes1, Rennes**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur SAGOU Sagou Jean-Pierre**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Influence de cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques de  
carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisé"**

en vue de l'obtention du titre de :

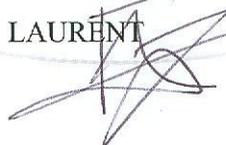
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandoeuvre, le 03 novembre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX