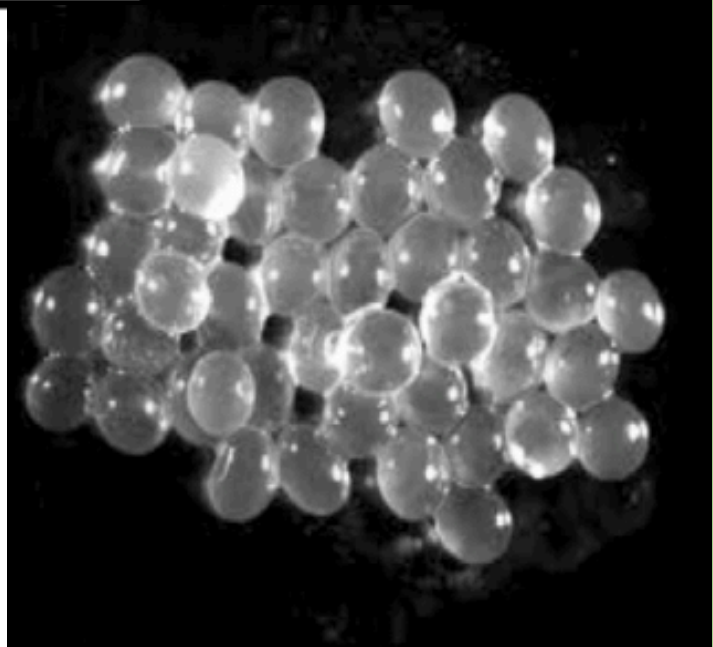


2024-2025

Effets de la température et de la
concentration en charbon actif sur la
cinétique de relargage et d'adsorption du
bleu de méthylène à partir de billes
d'alginate



Nathan FAWER, Davy BLASER

07/06/2025

Résumé

Les biopolymères naturels comme l'alginate de sodium sont largement explorés pour la conception de systèmes de relargage contrôlé. Ce travail étudie l'influence de deux paramètres fondamentaux — la température du milieu de relargage et la concentration en charbon actif — sur la cinétique de diffusion du bleu de méthylène (BM) à partir de billes d'alginate. Les billes ont été formées par gélification ionique dans une solution de chlorure de calcium, puis placées dans de l'eau déionisée à diverses températures. Les courbes de relargage ont été obtenues par spectrophotométrie. Il est observé que la température élevée augmente significativement la vitesse de diffusion, tandis qu'une concentration plus élevée en charbon actif améliore la capacité d'adsorption initiale, retardant le relargage. Ces résultats confirment le potentiel modulable des gels d'alginate pour des applications environnementales ou pharmaceutiques.

Mots-clés: Alginate, charbon actif, bleu de méthylène, relargage contrôlé, hydrogel, diffusion, température

Contenu

Résumé.....	1
Contenu.....	1
I/Introduction.....	2
II/Protocole expérimentale.....	3
Matériel et Méthode.....	3
Conditions générales.....	3
Paramètre n°1: Influence de la concentration en CA dans les billes d'alginate	4
Protocole expérimental.....	4
Répétition de l'expérience.....	4
Paramètre n°2: Influence de la température sur le relargage du BM.....	5
Protocole expérimental.....	5
Étude de l'influence de la température.....	6
Paramètre n°3: Influence combinée de la concentration en BM et de la	
température sur le relargage.....	6
Protocole expérimental.....	6
III/Présentation des résultats.....	7
Paramètre n°1: Influence de la concentration du CA dans les billes d'alginate	7
Paramètre n°2: Influence de la température sur le relargage du BM.....	8
Résultats obtenus par Davy et moi-même pour l'expérience à une	

température de 50°C:.....	8
Paramètre n°3: Influence combinée de la concentration en BM et de la température sur le relargage.....	9
Résultats obtenus par Davy et moi-même pour la condition D (dilué 1x à 64°C):.....	9
IV/Discussions des résultats.....	10
3.1 Effet de la température sur le relargage.....	10
3.2 Effet de la concentration en CA sur la capacité d'absorption.....	10
V/ CONCLUSION.....	11
Perspective critique:.....	11
VI/ BIBLIOGRAPHIE.....	12

I/Introduction

Les biopolymères d'origine naturelle connaissent un regain d'intérêt considérable, tant dans les domaines biomédicaux que environnementaux, en raison de leur biodégradabilité, leur non-toxicité et leur capacité à interagir avec divers composés chimiques. Parmi eux, l'alginate de sodium, un polysaccharide extrait d'algues brunes, occupe une place privilégiée pour la conception de matériaux hydrogels utilisés dans l'encapsulation, la libération contrôlée de molécules ou encore l'adsorption de polluants (Lee & Mooney, 2012).

L'alginate est un polymère linéaire constitué d'unités de β -D-mannuronate (M) et α -L-gulonate (G), organisées en blocs MM, GG ou MG, dont la proportion dépend de la source végétale. Grâce à la présence de groupes carboxylates, l'alginate a la capacité de subir une

gélification ionique en présence de cations divalents tels que le calcium (Ca^{2+}), selon un mécanisme dit de "boîte à œufs" ("egg-box"), formant ainsi un réseau tridimensionnel stable (Rocher et al., 2008). Cette réticulation douce permet de piéger des molécules actives dans une matrice aqueuse, d'où leur utilisation fréquente dans des systèmes de libération contrôlée de principes actifs (Murata et al., 2002).

Sous forme de billes, le gel d'alginate présente une surface et un volume facilement modulables, adaptés aux applications expérimentales. Ces billes sont largement utilisées pour modéliser des systèmes d'encapsulation ou de relargage progressif, par exemple dans le domaine pharmaceutique pour la distribution de médicaments, ou en biotechnologie pour l'immobilisation d'enzymes et de cellules vivantes (Draget et al., 1997).

Le relargage d'une substance active à travers les billes d'alginate dépend de

plusieurs paramètres, notamment la température du milieu extérieur, la structure du gel, ou encore la taille et la charge de la molécule encapsulée. Des travaux antérieurs ont montré que l'élévation de la température accélère la diffusion des solutés en réduisant la viscosité du milieu et en rendant le réseau polymérique plus perméable (Murata et al., 2002). Ainsi, l'étude de l'effet de la température sur la vitesse de relargage constitue un levier fondamental pour comprendre les mécanismes cinétiques sous-jacents.

Par ailleurs, dans un contexte de traitement des eaux polluées, l'alginate peut aussi être utilisé comme support d'adsorption, notamment en y incorporant du charbon actif (CA). Le CA est connu pour sa très grande surface spécifique, sa porosité et sa capacité à adsorber une large gamme de composés organiques. Toutefois, sous forme poudreuse, son utilisation pose des problèmes techniques (dispersion, récupération...). L'encapsulation du CA dans des billes d'alginate permet non seulement de le stabiliser, mais aussi de le combiner à des mécanismes électrostatiques pour cibler des colorants chargés, comme le bleu de méthylène (BM), utilisé ici comme molécule modèle (Rocher et al., 2008).

L'étude de l'effet de la concentration en charbon actif sur la capacité d'adsorption des billes permet donc d'évaluer dans quelle mesure ce couplage améliore ou freine les performances des billes en tant que matériaux filtrants. En particulier, la capacité d'adsorption pourrait dépendre de la quantité de CA disponible mais aussi des interactions ioniques entre le colorant et les groupes carboxylates du polymère (Rocher et al., 2008).

Ainsi, dans le cadre de ce travail expérimental, nous proposons d'étudier deux aspects complémentaires des billes d'alginate:

[1] Quel est l'effet de la température sur la vitesse de relargage du bleu de méthylène à partir de billes d'alginate ?

[2] Quel est l'effet de la concentration en charbon actif sur la capacité d'adsorption des billes d'alginate ?

Ces deux questions seront explorées en conditions de travaux pratiques, avec pour objectif de déterminer si ces phénomènes, bien documentés dans la littérature scientifique, peuvent être mis en évidence de manière reproductible à l'échelle d'un TP.

II/Protocole expérimentale

Matériel et Méthode

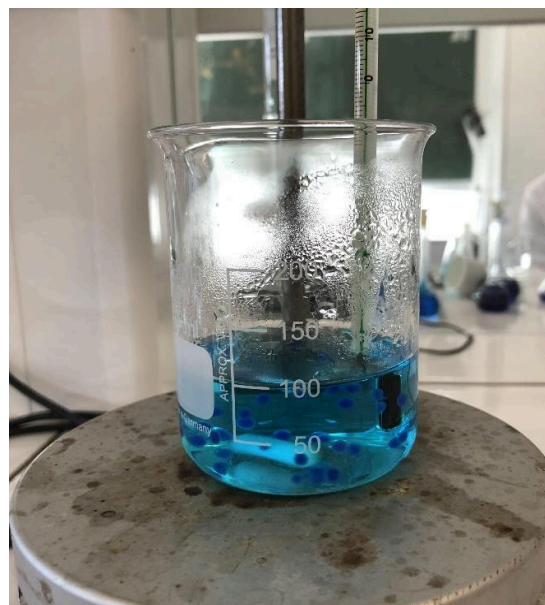


Image 1 : relargage du bleu de méthylène hors des billes d'alginate à 64°C

Conditions générales

Toutes les manipulations ont été réalisées en maintenant des vitesses d'agitation constantes, afin d'assurer une homogénéité des conditions expérimentales et de limiter les biais liés au brassage. Avant l'étude proprement dite, nous avons déterminé le coefficient d'extinction molaire (ϵ) du bleu de méthylène en solution, en utilisant un spectrophotomètre et la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon \times l \times C$), ce qui nous a permis de relier les valeurs d'absorbance mesurées à des concentrations réelles du colorant relargué.

Paramètre n°1: Influence de la concentration en CA dans les billes d'alginate

L'objectif de cette série de manipulations est d'étudier comment la quantité du charbon actif incorporée dans les billes d'alginate influence la cinétique. L'alginate de sodium, un polysaccharide anionique, forme un hydrogel lorsqu'il entre en contact avec des ions calcium, par création de ponts ioniques entre les chaînes de polymère. Ces interactions conduisent à la formation de billes plus ou moins compactes selon le temps de réticulation.

Protocole expérimental

[1] Préparation de la solution S_0 (solution d'encapsulation): Dans un bécher de 100 mL, on prépare une solution contenant:

- 20 mL d'alginate de sodium à 2 % en masse (1 équivalent),
- 1 mL de solution de charbon actif (0,05 équivalent).

Ce mélange forme une solution

suffisamment visqueuse pour permettre la formation de billes stables, manipulables après filtration.

1. **Formation des billes:** À l'aide d'une pipette Pasteur, 2 mL de la solution S_0 sont introduits goutte à goutte dans un bécher contenant la solution de CaCl_2 (désignée ici S_n), de concentration connue. Environ 40 billes se forment par cette méthode.
2. **Temps de réticulation contrôlé:** Les billes sont laissées dans la solution de CaCl_2 pendant 2 minutes, permettant une réticulation partielle de leur surface. Ensuite, elles sont récupérées à l'aide d'une spatule, égouttées et séchées brièvement sur du papier absorbant pendant 2 minutes supplémentaires.
3. **Étude de la libération du colorant:** Les billes sont ensuite transférées dans 30 mL d'eau déionisée (solution S_x), placée sous agitation constante dans un bécher propre.
4. **Mesure de la cinétique de relargage:** À intervalles réguliers de 4 minutes, un échantillon de la solution S_x est prélevé (sans perturber les billes) et l'absorbance est mesurée à l'aide du spectrophotomètre. Cela permet de suivre la libération progressive du colorant dans le milieu aqueux.

Répétition de l'expérience

L'expérience est reproduite deux fois, en faisant varier la concentration

initiale en charbon actif dans la solution d'alginate (S_0), avec les concentrations suivantes:

- 0,05 mol/L
- 0,10 mol/L
- 0,20 mol/L

Cette variation permet d'évaluer si la charge en espèce active influence la vitesse ou la quantité totale de colorant relargué. Une série de courbes absorbance/temps pourra ainsi être tracée pour comparer les cinétiques de diffusion selon la concentration de départ.

Paramètre n°2: Influence de la température sur le relargage du BM

Le gel d'alginate est un hydrogel formé par réticulation ionique entre les groupes carboxylates de l'alginate de sodium et les ions calcium (Ca^{2+}) apportés par une solution de chlorure de calcium ($CaCl_2$). Ce type de gel est capable d'encapsuler des substances actives, puis de les relarguer de manière contrôlée dans un milieu aqueux.

Dans cette série d'expériences, l'objectif est d'étudier l'influence de la température du milieu de relargage sur la cinétique et la quantité totale de bleu de méthylène libérée. Le bleu de méthylène est ici utilisé en solution comme espèce active modèle, encapsulée dans les billes d'alginate. La concentration initiale de bleu est maintenue constante dans toutes les conditions expérimentales, afin d'isoler l'effet de la température sur le phénomène de diffusion.

Protocole expérimental

1. Préparation de la solution d'encapsulation S_0 : Dans un bécher de 100 mL, mélanger à parts égales:
 - 2 mL d'alginate de sodium à 2 % (m/m),
 - 2 mL de solution de bleu de méthylène à une concentration de $1,41E-10$ mol/LCe mélange 50:50 forme la solution S_0 , visqueuse, prête à être gouttée dans la solution de $CaCl_2$.
2. Préparation de la solution de réticulation S'_x : Dans un second bécher de 100 mL, préparer 50 mL de solution de $CaCl_2$ à température ambiante. Cette solution servira à la formation des billes par réticulation ionique.
3. Formation des billes d'alginate: À l'aide d'une pipette Pasteur, déposez au goutte à goutte 2 mL de S_0 dans la solution de $CaCl_2$ (S'_x) et mesurez l'absorbance au spectrophotomètre de S'_x . On obtient environ 37 billes par cette méthode.
4. Temps de réticulation contrôlé: Laisser les billes reposer 2 minutes dans la solution $CaCl_2$ afin de permettre une réticulation homogène, puis les récupérer délicatement à la spatule.
5. Séchage: Déposer les billes sur du papier absorbant pendant 2 minutes, afin d'éliminer l'excès de solution.

6. Relargage du bleu de méthylène:
Transférer les billes dans un bécher contenant 30 mL d'eau déionisée (solution S_x) placée sous agitation constante.
7. Suivi de la cinétique de diffusion:
Mesurer l'absorbance de la solution S_x toutes les 4 minutes à l'aide d'un spectrophotomètre, afin d'évaluer la vitesse et l'intensité du relargage du bleu de méthylène.

Étude de l'influence de la température

Les étapes précédentes sont répétées trois fois, en faisant varier la température de l'eau de relargage (solution S_x) pour observer son effet sur la diffusion du colorant:

- 0 °C (eau glacée)
- 20 °C (température ambiante)
- 50 °C
- 70 °C

Cette variation permettra de déterminer si l'augmentation de la température accélère la diffusion du bleu de méthylène en diminuant la viscosité du milieu ou en augmentant la perméabilité des billes.

Davy et moi-même avons travaillé sur l'expérience avec une température de 50°C.

Paramètre n°3: Influence combinée de la concentration en BM et de la température sur le relargage

Dans cette troisième série d'expériences, nous avons étudié l'effet simultané de la température du milieu de relargage et de la concentration en bleu de méthylène encapsulée dans les billes

d'alginate sur la cinétique de diffusion du colorant.

Le bleu de méthylène, utilisé ici comme molécule modèle, est incorporé à différentes concentrations dans l'alginate de sodium, puis encapsulé sous forme de billes par réticulation dans une solution de CaCl_2 . Les billes sont ensuite placées dans de l'eau déionisée sous agitation à différentes températures. L'objectif est de déterminer dans quelle mesure la température du milieu et la quantité de bleu piégée dans les billes influencent la vitesse et la quantité totale de colorant relargué.

Protocole expérimental

1. **Préparation de la solution S_0 :**
Mélanger dans un bécher de 25 mL:
 - 6 mL d'alginate de sodium à 2 % (m/m),
 - 4 mL de solution de bleu de méthylène dilué (dilution variable selon le cas).
2. **Préparation de la solution de réticulation (S'_x):** Préparer 30 mL de solution de CaCl_2 dans un bécher propre.
3. **Formation des billes:** Introduire 2 mL de S_0 goutte à goutte dans la solution de CaCl_2 à l'aide d'une pipette Pasteur. Environ 40 billes se forment.
4. **Réticulation:** Laisser reposer les billes 2 minutes dans la solution de CaCl_2 , puis les récupérer avec une spatule.
5. **Séchage:** Déposer les billes sur du papier absorbant pendant 2 minutes pour éliminer l'excès de solution.
6. **Transfert dans le milieu de relargage:** Les billes sont ensuite placées dans 30 mL d'eau déionisée (solution S_x) sous

agitation, à une température précise selon les conditions testées.

7. **Mesure de la diffusion:**

L'absorbance de la solution S_x est mesurée toutes les 4 minutes afin de suivre la cinétique de relargage du bleu de méthylène.

Quatre conditions ont été testées pour étudier l'effet combiné de la température et de la concentration en bleu de méthylène:

- Condition A: dilution 1/100 du bleu de méthylène, relargage à 30 °C – faible concentration à température modérée.
- Condition B: dilution 1/10, relargage à 30 °C – concentration élevée, même température.
- Condition C: dilution 1/10, relargage à 64 °C – concentration élevée à température élevée.
- Condition D: dilution 1/1, relargage à 64°C – concentration très élevée à température élevée.

Davy et moi-même avons travaillé sur la condition D.

III/Présentation des résultats

Paramètre n°1: Influence de la concentration du CA dans les billes d'alginate

Les quantités de charbon actif relarguées ont été calculées à chaque temps de mesure grâce à la formule suivante, issue de la loi de Beer-Lambert:

$$n = \frac{A \times V}{\epsilon}$$

A est l'absorbance (sans dimension) ; V le volume (en L) et ϵ le coefficient d'extinction molaire du bleu de méthylène ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Voici ci-dessous (figure 1) l'évolution de l'absorbance du charbon actif relargué dans la solution S_x en fonction du temps pour trois concentrations différentes sous forme de graphique :

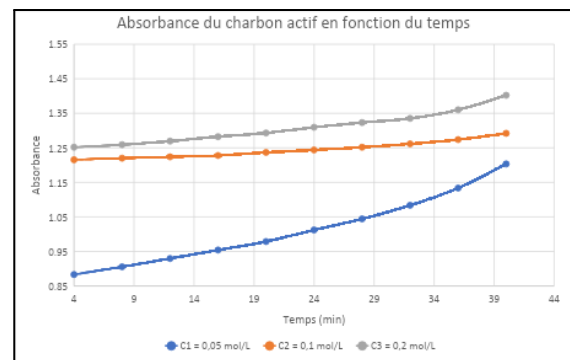


Figure 1

Ensuite, voici ci-dessous (figure 2) la quantité de matière de charbon actif relargué au bout de 40 minutes dans la solution S_x pour chaque temps de formation du gel:

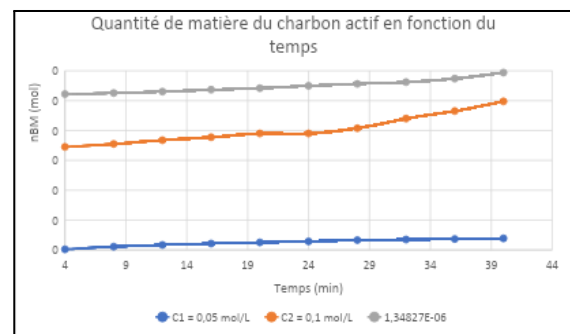


Figure 2

Paramètre n°2: Influence de la température sur le relargage du BM

Dans le but d'évaluer les quantités de bleu de méthylène relarguées par les billes d'alginate, nous avons utilisé la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation linéaire entre l'absorbance (A) d'une solution et sa concentration (C): $A = \epsilon \cdot l \cdot C$ où:

- A est l'absorbance (sans unité),
- ϵ le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),
- l la longueur du trajet optique (en cm),
- C la concentration molaire (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Avant les mesures cinétiques, nous avons déterminé expérimentalement le coefficient d'extinction molaire (ϵ) du bleu de méthylène en construisant une courbe d'étalonnage $A=f(C)$ à partir de solutions étalons de concentration connue. Le coefficient directeur de cette droite nous a permis d'obtenir:

- Longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}): 664 nm
- $\epsilon(664 \text{ nm}) = 53000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Lors des manipulations, nous avons observé que les solutions Sn (bains de CaCl_2) devenaient bleu dès l'introduction des gouttes d'alginate. Cela indique une perte partielle de bleu de méthylène directement dans la solution de réticulation, probablement en raison d'un relargage précoce avant que le gel ne soit totalement formé.

Voici ci-dessous (figure 3) l'évolution de la quantité de matière du bleu de méthylène relargué dans la solution S_x en fonction du

temps à différentes températures sous forme de graphique:

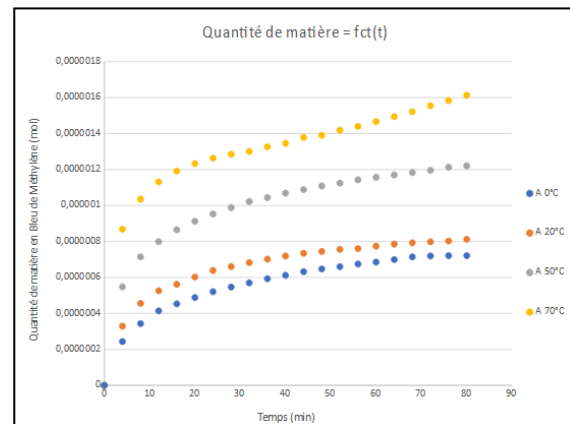


Figure 3

Résultats obtenus par Davy et moi-même pour l'expérience à une température de 50°C:

Après 2 minutes d'immersion, l'absorbance de la solution de CaCl_2 (dans laquelle les billes se sont formées) a été mesurée à 0,3693. En utilisant la loi de Beer-Lambert avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 5,30 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, on a pu calculer la concentration de bleu de méthylène perdue dans la solution de Ca^{2+} , traduisant une diffusion précoce du colorant avant la fin de la gélification.

Voici ci-dessous l'évolution de la vitesse de relargage (figure 4) et de l'absorbance (figure 5) du bleu de méthylène dans la solution S_x en fonction du temps à 50°C:

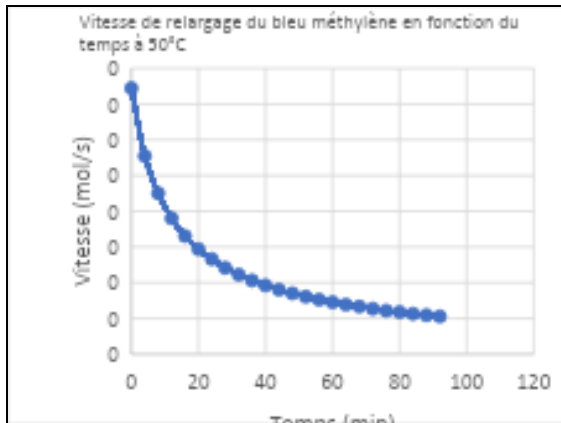


Figure 4

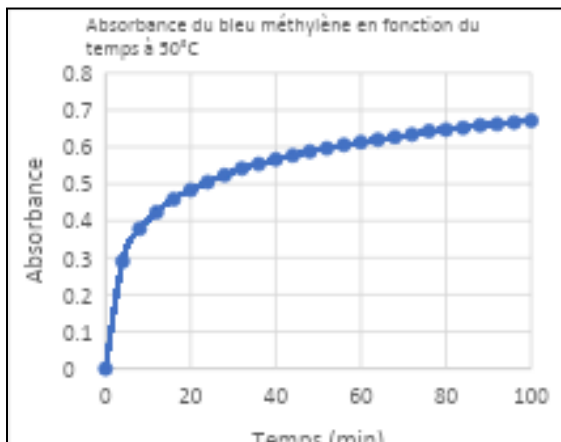


Figure 5

Paramètre n°3: Influence combinée de la concentration en BM et de la température sur le relargage

Voici ci-dessous l'évolution de l'absorbance (figure 6) et la vitesse de relargage (figure 7) du bleu de méthylène plus ou moins dilués à l'intérieur des billes dans la solution S_x en fonction du temps à différentes températures à une concentration constante d'alginate et de bleu (50 : 50).

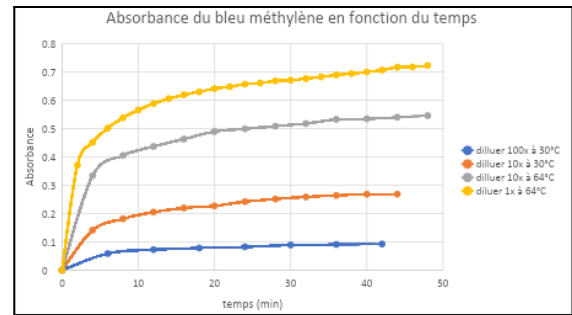


Figure 9

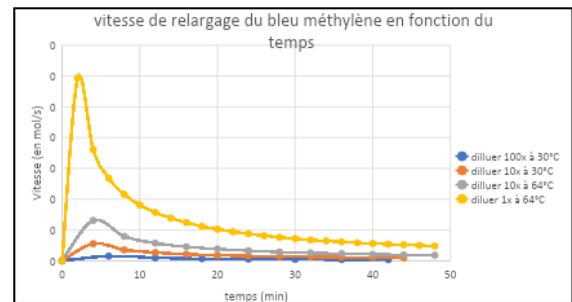


Figure 10

Résultats obtenus par Davy et moi-même pour la condition D (dilué 1x à 64°C):

Au cours de cette manipulation, 37 gouttes de la solution d'alginate contenant le colorant ont été introduites dans la solution de CaCl_2 , formant des billes d'alginate dont la masse totale initiale était estimée à 2,00 g.

Après l'expérience de relargage (immersion dans l'eau déionisée sous agitation), les billes récupérées présentaient une masse réduite de 0,84 g. La perte de masse est donc de 1,16 g, ce qui suggère une dissolution partielle du gel ou une libération importante de colorant et d'eau durant le processus.

Par ailleurs, une absorbance de 0,2 a été mesurée dans un volume de 0,1 mL, ce qui permet d'évaluer, via la loi de Beer-Lambert, la quantité de bleu de méthylène effectivement relarguée dans le milieu.

Voici ci-dessous l'évolution de l'absorbance (figure 11) et la vitesse de relargage (figure 12) du bleu de méthylène plus ou moins dilués à l'intérieur des billes dans la solution S_x en fonction du temps à différentes températures à une concentration constante d'alginate et de bleu (60 : 40).

Figure 11

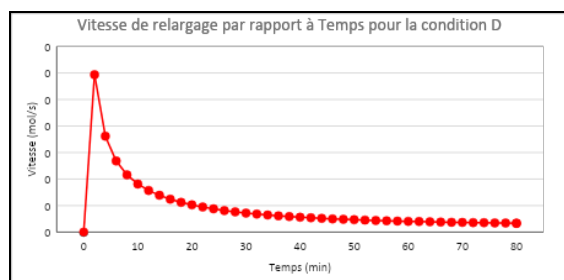
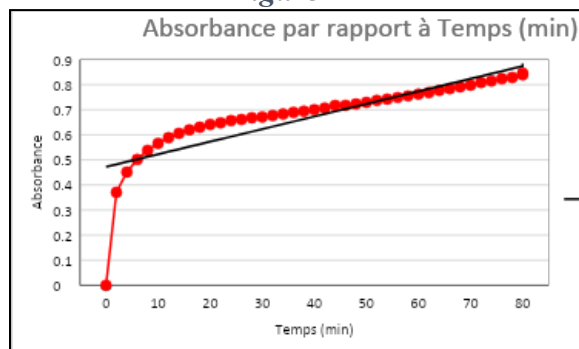


Figure 12

IV/Discussions des résultats

3.1 Effet de la température sur le relargage

Les courbes cinétiques de relargage montrent une nette influence de la température sur la vitesse de diffusion du bleu de méthylène encapsulé dans les billes d'alginate. À 50 °C, la vitesse initiale de relargage atteint $5,9 \times 10^{-9}$ mol/s, tandis qu'à température ambiante ou à 0 °C, les vitesses sont nettement inférieures (voir figure 6 du rapport). On observe également que la quantité totale de colorant relargué est plus importante à

température élevée, atteignant $1,27 \times 10^{-5}$ mol à 100 minutes pour 50 °C.

Ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature: la température augmente la mobilité moléculaire et la perméabilité du réseau d'alginate, facilitant ainsi le relargage de molécules hydrosolubles comme le bleu de méthylène (Murata et al., 2002). En outre, Rocher et al. (2008) montrent également une cinétique rapide d'adsorption des colorants dans les premières minutes, suivie d'un ralentissement dû à la saturation progressive des sites actifs.

Ainsi, dans nos conditions de TP, la température semble être un facteur qui influe directement la vitesse de diffusion.

3.2 Effet de la concentration en CA sur la capacité d'absorption

Les résultats montrent que l'introduction de charbon actif (CA) dans les billes d'alginate modifie significativement leur capacité d'absorption. Trois concentrations de CA ont été testées: 0,05; 0,1 et 0,2 mol/L. Pour la plus forte concentration (C3), la quantité de bleu de méthylène relarguée atteint $1,35 \times 10^{-6}$ mol, contre seulement $2,38 \times 10^{-7}$ mol pour la plus faible (C1), ce qui suggère que la capacité de charge initiale augmente avec la concentration en CA (voir figure 3).

Cela confirme les observations de Rocher et al. (2008), qui ont montré que l'intégration de charbon actif dans les billes d'alginate augmente leur efficacité d'adsorption, en particulier pour les colorants cationiques comme le bleu de méthylène. Le CA agit non seulement comme un adsorbant direct, mais il favorise également un mécanisme

d'échange ionique avec les ions Ca^{2+} de la matrice, améliorant ainsi l'affinité globale du système pour les molécules cibles.

Toutefois, au-delà d'une certaine concentration, la diffusion peut ainsi être influencée par la densité du réseau gélifié

ou la saturation des sites d'interaction, ce qui mérite d'être investigué dans des conditions de TP plus poussées.

V/ CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié deux paramètres influençant les propriétés des billes d'alginate: la température du milieu de relargage et la concentration en charbon actif.

L'effet de la température sur la cinétique de relargage du bleu de méthylène est clairement observable lors de nos séances de TP. Une augmentation de température accélère la diffusion, confirmant les mécanismes de relargage décrits dans la littérature.

L'effet de la concentration du charbon actif sur la capacité d'absorption est également mis en évidence: plus la concentration en CA est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante, ce qui va dans le sens attendu par les résultats de Rocher et al. (2008).

Perspective critique:

Ces expériences étaient simples à mettre en œuvre, mais lorsqu'il s'ensuit un contrôle de synthèse, c'est là que les choses deviennent intéressantes. Elles permettent une approche pédagogique puissante pour illustrer des concepts de diffusion, de réticulation ionique et d'adsorption sélective. Il serait

intéressant de compléter cette étude par une analyse du pH, ou par des tests sur d'autres types de polluants (colorants anioniques ou métaux lourds).

VI/ BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rocher, V., Siaugue, J.-M., Cabuil, V., & Bee, A. (2008). *Removal of organic dyes by magnetic alginate beads*. Water Research, 42(5–6), 1290–1298
- [2] Lee, K. Y., & Mooney, D. J. (2012). *Alginate: Properties and biomedical applications*. Progress in Polymer Science, 37(1), 106–126.
- [3] Murata, Y., Jinno, D., Liu, D., Isobe, T., & Kawashima, S. (2002). *The drug release profile from calcium-induced alginate gel beads coated with chitosan in the presence of various salts*. Drug Development and Industrial Pharmacy, 28(3), 351–359.