

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

**Etude de l'effet de sel sur le comportement
rhéologique de gels à base de biopolymères**

Présenté par :

BOUKARI Meriem

KEFANE Romaiassa

Encadré par

Dr. M.REBIHA

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

Au terme de la rédaction de ce mémoire, c'est un devoir agréable d'exprimer en quelques lignes la reconnaissance qu'on doit à tous ceux qui ont contribué de loin et de près à l'élaboration de ce travail, qu'ils trouvent nos respects et nos profondes gratitude.

Tout d'abord je rends grâce à Allah, le tout puissant qui m'a donné la santé et la volonté pour arriver à ce stade.

Ensuite, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Dr. REBIHA**, Maître de conférences classe B, au département Génie des Procédés de l'université de Blida1. On la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnelle pour sa patience sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nos plus vifs remerciements vont également à Messieurs les membres de jury, d'avoir jugé le travail et apporter leurs conseils et évaluer cette étude.

Nous remercions également le comité pédagogique de la formation de master de génie des procédés principalement le groupe de polymère plus généralement à tous le personnel enseignant ayant participé à notre formation, précisément le chef d'option Dr. FETTAKA.

Nous n'oublierons pas d'adresser également nos remerciements au personnel du laboratoire de recherche d'Analyse Fonctionnelle et de Procédés chimiques du département de génie des procédés et précisément le directeur de laboratoire professeur HADJ SADOK et l'ingénieure du laboratoire Meriem pour leur précieuse coopération et leur sympathie.

A nos parents, pour leurs soutiens et leurs sacrifices et tout ce qu'ils ont fait pour que nous terminions nos études.

Un grand merci à toutes les personnes parmi nos camarades ou autres qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère et.....a mon père...

A mes chères sœurs: amina, zehor

A mes frères : dadí, walíd et híchem et mohamed

A mes très chers amis d'être toujours à mes cotes

Chaïma, Hiba

A mon binôme romaïssa

A tous les membres de la famille et à toute personne qui

M'ont encouragé ou aidée au long de mes études.

A toutes mes camarades de la promotion 2023.

A tous mes professeurs de ma vie scolaire.

Meriem

Dédicace

Je remercie DIEU pour m'avoir donné la force d'accomplir ce travail

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A toute ma famille.

A mes chères sœurs INESS et MEROUA , pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

A mon frère ABDERAHMANE

À mon mari MOHAMED

A Ma meilleure amie LOUBNA

A mon binôme MERIEM

A tous les membres de la famille et à toute personne qui M'ont encouragé ou aidée au long de mes études.

A toutes la promotion de génie de polymère 2023.

A tous mes professeurs de ma vie scolaire.

ROMAÏSSA

TABLE DES MATIERES

Résumé

Remerciement

Dédicace

Table des matières

Liste des figures

Liste des tables

Liste des symboles et des abréviations

Chapitre 1 : Généralité sur polymères

1.1. Les Polymères	16
1.2. Structure des polymères	16
1.2.1. Polymères linéaire	17
1.2.2. Polymère ramifiés	17
1.2.3. Polymère réticulé	17
1.2.4. Polymères amorphe et polymères cristallisés	18
1.3. Biopolymère	18
1.3.1. Définition d'un biopolymère	19
1.3.2. Classification des biopolymères	19
1.4. Définition des polysaccharides	20
1.4.1. Classification des polysaccharides	20
1.4.2. Propriétés physico-chimiques des polysaccharides	22
1.5. La gomme xanthane	24
1.5.1. Origine du xanthane	24
1.5.2. Structure moléculaire de la XG	25
1.5.3. Propriétés de la gomme xanthane	26
1.5.3.1. Solubilité	26
1.5.3.2. Viscosité	26
1.5.3.3. Rhéologie	27

1.5.4. Les applications de l'xanthane	27
1.6. Carraguénane	28
1.6.1. Origine et définitions	28
1.6.2. Structure de carraghénane	29
1.6.3. Familles de Carraghenane	29
1.6.3.1. Kappa Carraghenane	29
1.6.3.2. La famille lambda	30
1.6.3.3. La famille beta	30
1.6.4. Propriétés Carraguénane	31
1.6.5. Application de Carraghénane	32
1.6.5.1. Application en industrie agroalimentaire	32
1.6.5.2. Application en industrie pharmaceutique	32
1.6.5.3. Application en industrie cosmetique	32
1.6.5.4. Autres applications	32
1.7. Modifications chimiques des polysaccharides	33
1.7.1. Objectifs de la modification des Polysaccharides	33

Chapitre 2 : Généralités sur les gels

2.1. Les types de gel	34
2.1.2 Gels lipophile	34
2.1.3 Gel hydrophile	34
2.2. Mélange de polymères	35
2.2.1. L'importance des mélanges de polymères	35
2.3. Hydrogels	36
2.3.1. Propriétés d'hydrogel	36
2.3.1.1. Propriétés de gonflement	36
2.3.1.2. Propriétés mécaniques	36
2.3.2. Types de Polymères utilisés dans les hydrogels	36
2.3.3. Hydrogels à base de polysaccharides	37
2.3.4. Hydrogels physiques de κ -carraghénane	37
2.3.5. Facteurs influençant la gélification des carraghénanes	38

2.3.5.1	Influence de la température et du pH	38
2.3.5.2	Effet de sels	38
2.3.6.	Gélification de la gomme xanthane	39
2.3.7	Facteurs influençant la gélification Xanthane	39
2.3.7.1	L'effet des sels sur la viscosité	39
2.3.7.2	L'effet du pH sur la viscosité	39
2.4.	Histoire de la rhéologie	40
2.4.1	L'intérêt de la rhéologie	40
2.4.2	La rhéologie des polysaccharides	40
2.4.3	Propriétés rhéologique de Carraghénane	40
2.4.4	Rhéologie des solutions de gomme xanthane	42

Chapitre 3 : Matériels et Méthodes

3.1.	Produits utilisées	43
3.1.1.	kappa Carraghénane	43
3.1.2.	La gomme Xanthane	44
3.2.	Matériels utilisés	45
3.3.	Méthodes de caractérisation	45
3.3.1.	Détermination du poids moléculaire moyen	45
3.3.2.	Préparation des gels à base de kappa carraghénane	46
3.3.3.	Préparation des gels a base Xanthane sans et avec sel	46
3.3.4.	Préparations du mélange de biopolymères à différentes forces ioniques	46
3.4.	Caractérisation rhéologique	46
3.4.1.	Test de viscoélasticité	47
3.4.2.	Test d'écoulement	47

Chapitre 04 : Résultats et Discussion

4.1.	Poids moléculaire des deux polysaccharides	48
4. 2.	Résultats de la caractérisation rhéologique des gels	49
4.2.1.	Viscoélasticité des gels en rampe de déformation	49
4.2.2.	Effet de sels sur la viscoélasticité des gels	51
4.2.3.	Tests d'écoulement des gels	53

4.2.4. Effet de sels sur l'écoulement des gels	55
4.2.5 Viscoélasticité des gels en rampe de température	57
4.2.6. L'effet de sel sur les rampes en température	60
4.2.7. Etude du comportement rhéologique des mélanges xanthane/ κ -carraghénane	63
Conclusion	65
Références bibliographique	67

Liste de Figures

Figure 1.1: polymères linéaires	17
Figure 1.2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)	17
Figure 1.3: polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes	18
Figure 1.4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé	18
Figure 1.5 : Différents types de liaison osidique dans les polysaccharides. (a) liaison de configuration β (b) liaison de configuration α	20
Figure 1.6 : Cystoseira crinita (algue brune)	25
Figure 1.7 : Structure gomme xanthane	26
Figure 1.8: Photos d'algues rouges (carraghénane)	28
Figure 1.9: Structure de kappa carraghénane	30
Figure 1.10 : Structures du κ , ι et λ carraghénane	30
Figure 2.1 : Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère	34
Figure 2.2 : Procédés de gélification du k-carraghénane	37
Figure 2.3 : interaction de l'ion potassiums au sein de kappa carraghénane	41
Figure 3.1: Structure chimique de la sous unité du κ -carraghénane	44
Figure 3.2: Structure chimique de la gomme xanthane	44
Figure 4.1 : Evolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration de (a) xanthane et (b) κ -carraghénane	48
Figure 4.2 : Courbe viscoélasticité en rampe de déformation à $f = 1\text{Hz}$ et $T = 20^\circ\text{C}$ de gel xanthane à 4%	50
Figure 4.3 : Courbe viscoélasticité en rampe de déformation à $f = 1\text{Hz}$ et $T = 20^\circ\text{C}$ de gel k-carraghénane à 1%	50
Figure 4.4: courbe viscoélasticité de gel xanthane et k-carraghénane	51
Figure 4.5 : Courbes viscoélasticités des gels k-carraghénane absence de sels et en présence de 1, 10 et 100 mM de NaCl	52
Figure 4.6 : Courbes viscoélasticités des gels xanthane absence de sels et en présence de 1, 10 et 100 mM de NaCl	52
Figure 4.7 : La variation du module de conservation dans la région linéaire G' des gels de k-carraghénane et de xanthane en fonction de la concentration NaCl à $T = 20^\circ\text{C}$.	53
Figure 4.8 : courbe d'écoulement de gel de xanthane et de k-carraghénane à	54

T = 20°C.

Figure 4.9 : Courbes d'écoulement des gels k-carraghénane absence de sel et en présence de 1, 10 et 100 mM de NaCl. **55**

Figure 4.10 : Courbes d'écoulement des gels xanthane absence de sel et en présence de 1, 10 et 100 mM de NaCl **56**

Figure 4.11 : La variation de la viscosité au repos des gels de xanthane et de κ -carraghénane en fonction de la concentration NaCl **57**

Figure 4.12: Courbes de viscoélasticités en rampe de température des gels de xanthane aller-retour à une fréquence $f = 1\text{Hz}$ et une déformation $\gamma = 1\%$ **58**

Figure 4.13 : Courbes de viscoélasticités en rampe de température des gels de κ -carraghénane aller-retour à $f = 1\text{Hz}$ et $\gamma = 1\%$ **58**

Figure 4.14 : Procédés de gélification de la gomme xanthane **59**

Figure 4.15 : Procédés de gélification du κ -carraghénane (gel thermotropique) **60**

Figure 4.16 : Courbes de viscoélasticités en rampe de température des gels de xanthane aller-retour à $f = 1\text{Hz}$ et $\gamma = 1\%$ en présence de sel : (a) 1mM, (b) 10 mM et (c) 100 mM. **61**

Figure 4.17 : Courbes de viscoélasticités en rampe de température des gels de κ -carraghénane aller-retour à $f = 1\text{Hz}$ et $\gamma = 1\%$ en présence de sel : (a) 1mM, (b) 10 mM et (c) 100 mM **62**

Figure 4.18 : Procédés de gélification du κ -carraghénane (gel ionotropique) **63**

Figure 4.19 : courbes viscoélasticité des mélanges κ -carraghénane-xanthane absence de sels 25/75, 50/50 ,75/25 **63**

Figure 4.20 : courbes d'écoulement des mélanges κ -carraghénane-xanthane absence de sels 25/75, 50/50 ,75/25 **64**

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : formule moléculaire, structure et source de certains polysaccharides important **23**

Tableau 1.2 : l'application alimentaire et non-alimentaire du xanthane **27**

Tableau 1.3. : Propriétés physico-chimique des carraghénanes **31**

Listes des abréviations et des symboles :

α	Coefficients de Marck-Howink	
γ	Déformation	%
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	s^{-1}
η	Viscosité intrinsèque	Cm^3/g
η_{pec}	Viscosité spécifique	
η_0	Viscosité de solvant	Cm^3/g
C	La concentration de la solution	g/ml
DMF	N, N-Diméthylformamide	
DMSO	Diméthyle sulfoxyde	
f	fréquence	
G'	Module élastique de conservation	Pa
G''	Module visqueux de perte	Pa
G'_0	Variation du module de conservation	Pa
k	Coefficients de Marck-Howink	
Kc	Kappa carraghénane	
M	Masse molaire moyenne	$g.mol^{-1}$
NaCl	Chlorure de sodium	
pH	Potentiel hydrogène	
T	Température	$^{\circ}C$
XG	Gomme xanthane	

Résumé

L'objectif de ce présent travail est l'étude de l'effet de sel sur des gels à base des polysaccharides, xanthane et κ -carraghénane. La préparation de ces gels s'est faite par agitation magnétique à 4% de la gomme xanthane et à 1% de κ -carraghénane en absence et en présence de différentes concentrations de NaCl. Leur mélange a été également préparé à différentes proportions. Le poids moléculaire de la gomme xanthane et de κ -carraghénane a été déterminé. La caractérisation rhéologique des gels préparés a été effectuée en deux tests, un test de viscoélasticité en rampe de déformation et en rampe de température et un test d'écoulement.

Les résultats ont montré que le poids moléculaire des deux biopolymères correspond aux intervalles cités dans la bibliographie. Le comportement des deux gels est similaire, ils se comportent tous les deux comme des solides viscoélastiques au repos et ils sont rhéofluidifiants en écoulement. L'adsorption du sel sur les sites anioniques des biopolymères a contribué à l'augmentation de leurs rigidités, traduites par les valeurs de G' et de viscosité. Les gels ont montré une résistance au chauffage, par contre, au refroidissement, la formation d'un réseau tridimensionnel rigide a été constaté par l'augmentation du module de rigidité G' . Aucune incompatibilité entre les deux polymères en mélange n'a été observée. Le comportement rhéologique des mélanges était similaire à celui des polysaccharides seuls.

Mots-clés : Gomme xanthane ; Kappa Carraghénane ; Rhéologie ; Gel ; Mélange ; Sel.

Abstract

The aim of the present work is to study the effect of salt on gels based on the polysaccharides xanthan and κ -carrageenan. These gels were prepared by magnetic stirring at 4% xanthan gum and 1% κ -carrageenan in the absence and presence of different concentrations of NaCl. Their mixture was also prepared in different proportions. The molecular weights of xanthan gum and de κ -carrageenan were determined. Rheological characterization of the gels prepared was carried out in two tests, a strain-ramp and temperature-ramp viscoelasticity test and a flow test.

The results showed that the molecular weights of the two biopolymers corresponded to the ranges quoted in the bibliography. The behavior of the two gels is similar, both behaving as viscoelastic solids at rest and rheofluidizing in flow. Salt adsorption on the anionic sites of the biopolymers contributed to an increase in their rigidities, reflected in G' and viscosity values. The gels showed resistance to heating, but on cooling, the formation of a rigid three-dimensional network was observed through an increase in the G' stiffness modulus. No incompatibilities were observed between the two blended polymers. The rheological behavior of the blends was similar to that of polysaccharides alone.

Key words: Xanthan gum; Kappa Carrageenan; Rheology; Gel; Blend; Salt.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الملح على المواد الهلامية على أساس السكريات المتعددة، الزانثان والكابا-كاراجينان. تم تحضير هذه المواد الهلامية عن طريق التقليب المغناطيسي مع 4% صمغ الزانثان و 1% كابا كاراجينان في غياب وبوجود تراكيز مختلفة من كلوريد الصوديوم. تم تحريكهم أيضاً بنسب مختلفة. تم تحديد الوزن الجزيئي لصمغ الزانثان وكابا كاراجينان. تم إجراء التوصيف الريولوجي للمواد الهلامية المحضرة في اختبارين، منحدر تشوه واختبار لزوجة منحدر درجة الحرارة واختبار التدفق

أظهرت النتائج أن الوزن الجزيئي للبوليمرات الحيوية يتوافق مع الفترات من الزمن المذكورة في قائمة المراجع. يتشابه سلوك الهلامين، فكلاهما يتصرفان مثل المواد الصلبة اللزجة المرنة في حالة السكون ويقلان القص في التدفق. ساهم واللزوجة. أظهرت المواد G' امتزاز الملح على المواقع الأنيونية للبوليمرات الحيوية في زيادة صلابتها، وترجمتها قيم الهلامية مقاومة للتسخين، من ناحية أخرى، للتبريد، وقد لوحظ تكوين شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد من خلال زيادة معامل لم يلاحظ أي تعارض بين البوليمرات المخلوطة. كان السلوك الريولوجي للخلائط مشابهاً السكريات وحدها الصلابة G' لسلوك

الكلمات المفتاحية: صمغ الزانثان؛ كابا كاراجينان. الريولوجيا؛ هلام. مزيج؛ ملح

Introduction générale

Les polysaccharides sont des biopolymères de nature glucidique utilisés dans de nombreux secteurs industriels pour leurs propriétés épaississantes et gélifiantes. Par exemple, les carraghénanes, galactanes sulfatés, sont largement employés pour leur capacité à former des réseaux gélifiés en présence de sels (KCl, NaCl, CaCl₂...). Il est bien connu que le processus de gélification de ces polyélectrolytes s'accompagne d'une transition conformationnelle de type pelote-hélice, thermoréversible, et que la teneur en sel est largement déterminante dans la température de transition [1]. Il existe en fait plusieurs types de carraghénanes qui diffèrent par leur teneur en groupements sulfates et par leurs propriétés

La gomme xanthane est un polysaccharide extracellulaire de haut poids moléculaire obtenu à partir de *Xanthomonas campestris* par processus de fermentation. La gomme xanthane est connue pour ses propriétés épaississantes, elle est souvent ajoutée dans les formulations afin de les stabiliser par augmentation de leurs viscosités. La viscosité des solutions de la gomme xanthane est dépendante du pH, de la température et de la force ionique. Ces paramètres sont à l'origine de la modification et le réarrangement conformationnel de sa structure. La gomme Xanthane est biodégradable et biocompatible et pourrait former un gel dans l'eau [2].

La gomme xanthane est souvent utilisée dans les formulations industrielles comme agent épaississant à faible concentration, rarement où il a été utilisé comme un agent gélifiant. Très peu de chercheurs se sont intéressés au xanthane dans le domaine concentré, c'est la raison pour laquelle, par le biais de ce travail, qu'on se propose d'étudier le comportement rhéologique des gels de xanthane

Les hydrogels sont des réseaux qui peuvent absorber de l'eau ou des solutions aqueuses. De tels types de gels, appelés gels polyélectrolytiques, peuvent absorber plusieurs centaines de fois leur propre poids en solvant [3]. C'est pour cela que ces gels sont utilisés dans des domaines variés tels que l'industrie pharmaceutique et alimentaire, cosmétique et la pollution des eaux.

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [4]. Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluriphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de

transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [5].

La rhéologie des polymères est la science qui traite de la déformation et de l'écoulement des matériaux polymériques. Elle peut nous renseigner sur la structure interne du matériau ainsi que son comportement au repos et sous cisaillement.

On s'intéresse dans ce travail, à l'étude rhéologique de gels à base de deux polysaccharides, à savoir le κ -carraghénane et la gomme xanthane, de comparer leurs comportements par le biais de différents tests, et d'étudier l'effet de sel sur ces gels. Aussi, on se propose de faire le mélange de ces deux biopolymères et de voir leur comportement rhéologique.

Notre mémoire se divise en deux principales parties :

La première présente la partie théorique, elle comporte deux chapitres

- ✚ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la généralité de polymère et des polysaccharides étudiés.
- ✚ le second donne un aperçu sur les gels de polysaccharide et leur mélange et aussi la caractérisation rhéologique des gels.

La deuxième partie comporte également deux chapitres

- ✚ Un chapitre présentant le protocole expérimental qui décrit le mode d'élaboration des différents matériaux ainsi que leur caractérisation.
- ✚ Un dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et à leurs interprétations et discussions.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale, qui regroupe l'essentiel des résultats trouvés et les perspectives envisagées.

Chapitre 01 : Généralité sur les polymères

Les polysaccharides sont largement répandus dans la nature et jouent un rôle important à tous les stades de la vie où il existe dans la nature de nombreuses variétés de polysaccharides répertoriées auxquelles l'intérêt porté est proportionnelle aux propriétés ou applications potentielle.

1.1. Les Polymères

Le polymère est défini comme un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unité répétitives plus communément appelées unités ou (motifs) monomère [6].

Les polymères sont des molécules très grandes, appelées macromolécules et construites à partir de molécules plus petites, les monomères.

Un polymère (ou homopolymère) est composé d'un unique type de monomères.

Lorsqu'on est en présence de différents types de monomères, on parle alors de copolymère.

L'arrangement des différents monomères peut se faire de différentes manières, avec une incidence directe sur leurs propriétés. Ils peuvent être composés selon différentes proportions et disposés en différents blocs qui alternent dans la chaîne.

Le polymère linéaire est le plus simple des arrangements de monomères. Des chaînes linéaires peuvent également présenter des ramifications [7].

Les différentes chaînes de polymères peuvent être liées entre elles, par des liens chimiques (covalents) ou physiques (hydrogènes, ioniques, hydrophobiques). On parle de polymère réticulé [8]

1.2. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [9].

1.2.1. Polymères linéaire

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

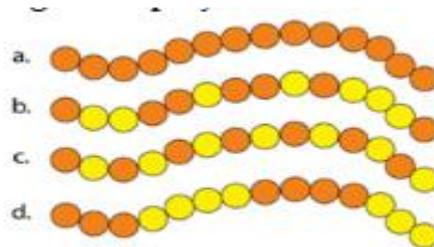


Figure 1.1: polymères linéaires

1.2.2. Polymère ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

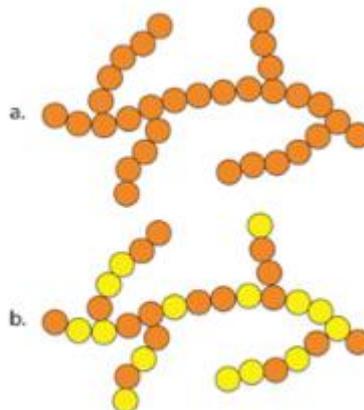


Figure 1.2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

1.2.3. Polymère réticulé

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau

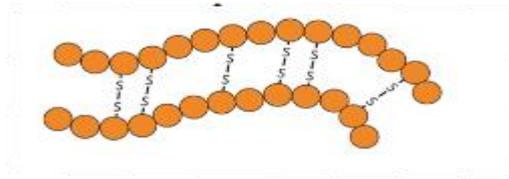


Figure 1.3: polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

1.2.4. Polymères amorphe et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon d'aléatoire dans l'espace et constitué ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

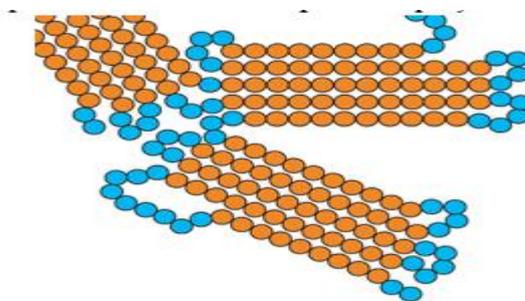


Figure 1.4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

1.3. Biopolymère

Les biopolymères sont des macromolécules synthétisées par des organismes vivants. Ils sont composés de glucides lorsqu'il s'agit de polysaccharides, d'acides aminés dans le cas des protéines ou encore d'alkanoates dans le cas des biopolymères d'origine bactérienne. Une autre famille de biopolymères regroupe des molécules issues de la polymérisation de monomères naturels renouvelables, tels que l'acide lactique ou des triglycérides. Chez les polysaccharides, on distingue deux catégories : les homo polysaccharides, constitués du même ose comme le glucose dans la cellulose ou l'amidon, et les hétéro polysaccharides, formés de différents oses (pectines, hémicelluloses). Ces macromolécules sont les éléments structuraux majeurs des parois cellulaires des végétaux (cellulose, pectines, hémicelluloses), contribuant aux propriétés mécaniques des organes et aux mécanismes de défense contre des agressions biotiques et abiotiques [10]. Les polysaccharides comme l'amidon ont également un rôle essentiel dans le stockage de l'énergie [11]. Ces biopolymères se trouvent généralement sous la forme de composites complexes formés via des interactions avec

différents types de macromolécules (différentes structures de polysaccharides, de protéines ou de polyphénols). La caractérisation structurale de ces macromolécules isolées et l'identification de leurs interactions au sein de ces systèmes végétaux complexes sont essentielles pour une meilleure compréhension de leurs fonctions au sein des plantes. Elles sont également nécessaires pour une meilleure maîtrise de leurs propriétés (propriétés mécaniques ou de texture, susceptibilité à des enzymes par exemple) dans l'objectif de contrôler et d'améliorer leurs usages industriels.

1.3.1. Définition d'un biopolymère

Depuis quelques années, les termes biopolymère, polymère biosourcé ou encore polymère biodégradable sont au cœur de notre société mais il convient de ne pas les confondre. A ce sujet, une publication récente de l'IUPAC permet de clarifier cette terminologie. Ainsi, un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de bio macromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est composé ou issu en partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles [12].

1.3.2. Classification des biopolymères

« Biopolymères » est un terme générique qui regroupe trois grandes catégories sur la base des matières premières d'origine et des caractéristiques de dégradation biologique. On différencie ainsi :

- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables et biodégradables.
- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables non biodégradables.
- Les biopolymères provenant de matières premières fossiles et biodégradables.

Chacune de ces catégories se divise elle-même en plusieurs classes. La catégorie la plus intéressante et par conséquent la plus importante, est celle des plastiques biodégradables provenant de matières premières renouvelables. Du fait qu'ils ne présentent aucune réaction impliquant le CO₂ et qu'ils peuvent être compostés, les produits de cette catégorie sont des « plastiques biologiques » authentiques. On distingue plusieurs groupes à l'intérieur de cette catégorie :

- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables, biodégradables, synthétisées par les micro-organismes
- Les biopolymères biodégradables provenant de matières végétales
- Les biopolymères biodégradables d'origine animale [13].

1.4. Définition des polysaccharides

Les polysaccharides sont composés de longues chaînes linéaires ou ramifiées à glucides simples. La longueur de la chaîne, le nombre, le type d'unités latérales et la charge chimique de la molécule influent sur les propriétés fonctionnelles, comme la viscosité, la capacité de rétention d'eau et la réticulation [14].

Les polysaccharides sont chargés soit négativement, soit positivement ou sont neutres. Ces Hydrocolloïdes sont hautement hydrophiles et flexibles. Conséquemment, ces derniers possèdent une excellente capacité à lier l'eau. Ils ont également la propriété de former des associations avec les protéines. Ces biopolymères être d'origine végétale (gomme arabique, guar et caroube, pectine), animale (gélatine) et microbienne (gomme de xanthane). Ces macromolécules peuvent également provenir des extraits d'algues tels que l'agar-agar, la carraghénane et l'alginate, etc. [15].

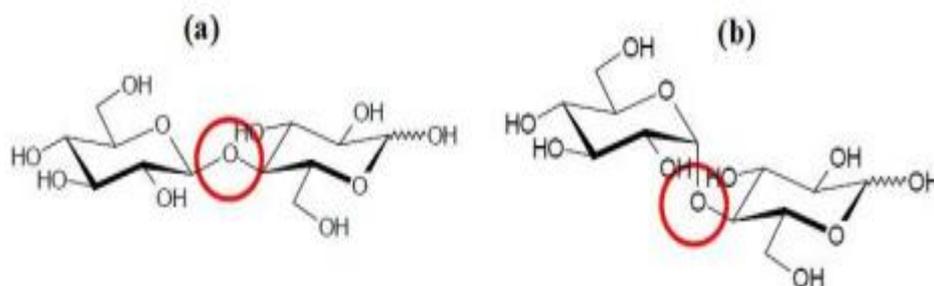


Figure 1.5 : Différents types de liaison osidique dans les polysaccharides.

(a) liaison de configuration β ;(b) liaison de configuration α [16.17].

1.4.1. Classification des polysaccharides

Les systèmes polymères sont très divers et ont été classés dans diverses catégories par les scientifiques et les industriels en fonction de leurs structures, de leurs natures, de leurs applications, de leur charge, de leur structure ou de leur origine.

1. Selon leur origine :

- Marine (Extrait d'algues): Alginates, agar, carraghénane
- Animale: chitine et chitosane.
- Végétale: Amidon et cellulose.
- Microbienne (Bactéries ou champignons): Glycane, pullulane, dextrane, xanthane.

2. Selon leur structure :

- Linéaire : Amylase, pectine...
- Ramifiées, à courte chaîne (Gomme guar...), et à longue chaîne (Gomme karaya...)

3. Selon leur charge on compte:

- Les polysaccharides anioniques : Gomme arabique et pectine.
- Les polysaccharides cationiques : Chitosane.
- Les polysaccharides non-ioniques : Cellulose.

De même, plusieurs types de sont causés par leur complexité structurelle. Les polysaccharides peuvent être classés en trois catégories en fonction de leur composition en monomères, de leur structure et de leur fonction biologique assurée.

D'après leur composition en monomères, les polysaccharides homos et hétéros sont classés en fonction de la présence d'un ou plusieurs types d'unités monosaccharidiques dans leurs structures.

a) Les polysaccharides homogènes peuvent être linéaires (comme l'amylose, la cellulose, la chitine) ou ramifiés (comme l'amylopectine, le glycogène). Ils sont classés en fonction de la nature de l'unité osidique composante. Les glucanes sont des polymères de D-glucose (dextranes), de l'ancien nom de glucose le dextrose, les galactanes sont des polymères de D-galactose et les xylanes sont des polymères de D-xylose ; certains noms sont moins significatifs, comme les chitosanes sont des polymères de D-glucosamine.

b)) Les hétéro polysaccharides sont classés selon la nature des principales unités osidiques qui les composent, les araboxylyanes sont des polymères mixtes d'arabinose et de xylose. Les hétéros polysaccharides ne sont généralement formés que de quelques types de monosaccharides qui se suivent en séquence selon un schéma répétitif. Les

ramifications sont assez communes chez les hétéropolysaccharides, mais elles suivent des schémas simples.

Les polysaccharides peuvent être linéaires (amylose, cellulose, chitine) ou ramifiés (amylopectine, glycogène).

3. En fonction de leurs caractéristiques biologiques : Les polysaccharides principaux de réserve peuvent être trouvés dans les bactéries, les champignons, les cellules animales (glycogène) et les végétaux (amidon). Ces macromolécules sont des homoglycanes 1 4/ 1 6 à l'exception de l'amylose qui n'est pas ou très peu ramifié.

Les fructanes (inuline, levanes), qui ne sont présents que chez certains végétaux (artichaut, dahlia et quelques graminées), sont d'autres polysaccharides de réserve moins courants que les précédents. Les réserves de galactomannanes sont présentes chez les plantes et les champignons, tandis que les laminarines (β 1 3 / β 1 6-homoglycanes) sont exclusivement présentes chez les algues du genre Laminaria.

Les principaux polysaccharides de structure sont la cellulose des parois végétales (β 1 4-homoglycane), la chitine constitutive de la cuticule des arthropodes (β 1 4-chitosane), les hémicelluloses et les pectines (hétéro polysaccharides complexes).

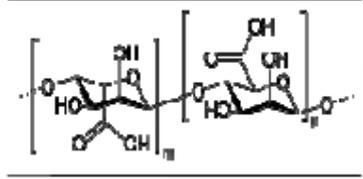
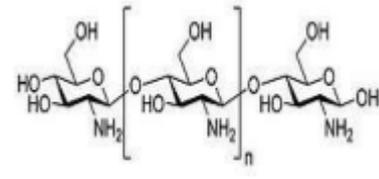
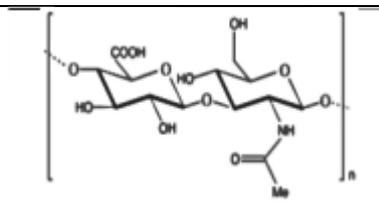
D'autres polysaccharides de structure, moins répandus, sont l'agar-agar formé d'agarose et d'agaropectine et les carraghénates que l'on extrait des algues. Comme les pectines, ces molécules sont capables de former des gels utilisables dans la recherche scientifique et l'industrie (gels d'électrophorèse, agents accélérateurs de prise des confitures, gelées, lubrifiants etc.... [18].

1.4.2. Propriétés physico-chimiques des polysaccharides

En milieux aqueux les molécules linéaires forment généralement des solutions plus visqueuses que les molécules branchées car elles ont un volume hydrodynamique plus important. Les molécules linéaires ont aussi une plus grande tendance à précipiter en milieux concentré car leur conformation favorise les interactions intermoléculaires. Les composés ramifiés sont souvent plus solubles que les composés linéaires et forment plus facilement des gels car les interactions intermoléculaires sont moins fortes. Par contre, les solutions sont souvent plus collantes à cause de l'enchevêtrement des chaînes latérales. La charge des polymères exerce aussi une influence sur leur comportement en fonction du pH ou de la présence de sels.

Concernant la capacité gélifiante des polysaccharides, elle dépend principalement des interactions moléculaires (parfois en présence des ions métalliques) contrôlées par la structure chimique et les conditions thermodynamiques. Au niveau moléculaire, les propriétés développées par les polysaccharides en solution sont dues à la formation de liaisons hydrogènes entre ces macromolécules elles-mêmes, ou encore avec les molécules d'eau du milieu (liaisons inter et intramoléculaires). L'interaction avec l'eau est à l'origine d'une conformation tridimensionnelle des gommés en solution et s'accompagne d'une augmentation de la viscosité du milieu et la formation de gels. Le réseau tridimensionnel formé par les solutions concentrées retarde ou ralentisse les mouvements des solides, des liquides ou de gaz emprisonnés dans le réseau, contribuant ainsi à la stabilisation du milieu [19].

Tableau 1.1 : formule moléculaire, structure et source de certains polysaccharides importants [20].

S.N	polysaccharide	Molecular formula	Structure	Source
1	Alginate	$C_{14}H_{22}O_{13}$		parois cellulaires des algues brunes
2	Chitosan	$C_{18}H_{35}N_3O_{13}$		Cloches de crustacés marins
3	Acide hyaluronique	$C_{28}H_{44}N_2O_{23}$		Ligaments, tendons, cartilages et peau des animaux, poisson et volailles

4	Dextran	$H(C_6H_{10}O_5)$ OH		fermentation de milieux contenant des sources par leuconostoc mesenteroides B512F
5	pullulane	$(C_6H_{12}O_5)_n$		former de l'amidon par le champignon aureobasidium pullulans
6	Cellulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$		cellules primaires des plantes vertes
7	Carraghénane	$(C_{12}H_{17}O_{12}S)_n$ n		Algues rouges comestibles
8	Xanthane	$(C_{35}H_{49}O_{29})_n$		xanthomonas campestris

1.5. La gomme xanthane

1.5.1. Origine du xanthane

Le xanthane est un polysaccharide exocellulaire produit par une bactérie appelée « *Xanthomonas campestris* » intervenant dans le métabolisme de certains végétaux. Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant la cause d'une maladie affectant les végétaux : un produit visqueux (le xanthane), sécrété par ladite bactérie, obstruait les pores respiratoires de ces plantes.

De nombreuses industries exploitent les propriétés rhéologiques remarquables du xanthane. Il est utilisé comme épaississant dans l'agroalimentaire sous la dénomination E415 (assaisonnements, sauces, crèmes, glaces). En cosmétique, il est présent dans les dentifrices, les crèmes ou les gels. Il sert d'excipient pour le relargage contrôlé de principes actifs pharmaceutiques. L'industrie pétrolière l'utilise pour la récupération assistée du pétrole en tant qu'agent viscosant. La liste des applications est encore longue (peintures, vernis, explosifs, etc...) et rend compte de l'importance de ce produit [21].



Figure 1.6 : bactérie « *Xanthomonas campestris* » [22].

1.5.2. Structure moléculaire de la XG

La structure primaire de la XG est composée d'une chaîne principale d'unités de β -Dglucose relié en (1 \rightarrow 4) sur laquelle une chaîne latérale (D-mannose, D-acide glucuronique, D-mannose) apparaît à chaque deux unités de glucose. Environ la moitié des mannoses terminaux portent un groupement pyruvate alors que les mannoses reliés à la chaîne principale portent un groupement acétyl. Les acides glucuroniques et pyruviques sont ionisables et donc responsables de la nature anionique du xanthane. La structure secondaire de la XG a été étudiée par la diffraction des rayons X démontrant que la XG adopte une structure hélicoïdale d'une longueur de 4.7 nm. Les chaînes latérales s'alignent et se déploient autour de la chaîne principale, contribuant à la stabilisation de la structure hélicoïdale du XG [23].

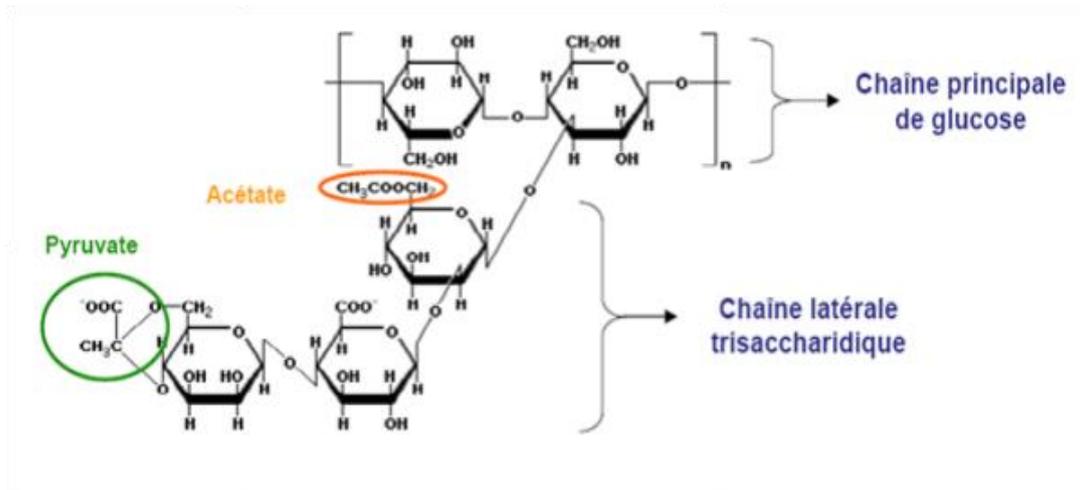


Figure I.6 : Structure gomme xanthane

1.5.3. Propriétés de la gomme xanthane

Les propriétés physico-chimiques principales de la gomme xanthane sont liées aux interactions entre les macromolécules de cette substance et l'eau.

1.5.3.1. Solubilité

La gomme xanthane est soluble dans l'eau à froid mais elle est insoluble dans la plupart des solvants organiques.

1.5.3.2. Viscosité

Les solutions de xanthanes sont très visqueuses, même à de faibles concentrations. La capacité d'épaississement de solutions de xanthane est en relation avec la viscosité; une viscosité élevée résiste à l'écoulement. Les solutions de xanthane sont pseudo-plastique ou rhéofluidifiant, et la viscosité diminue avec un taux de cisaillement croissant. La viscosité dépend également de la température, la concentration en biopolymère, la concentration de sels, et le pH.

La viscosité des solutions de xanthane augmente fortement avec l'augmentation de la concentration du polymère. Ce comportement est attribué à l'interaction intermoléculaire ou d'enchevêtrement, ce qui augmente les dimensions de la macromolécule et le poids moléculaire. La présence de sels en solution influe sur la viscosité du xanthane. À faible concentration en polymère, la viscosité diminue légèrement quand une petite quantité de sel est ajoutée à la solution. Cet effet a été attribué à la réduction des dimensions moléculaires due à la diminution des forces électrostatiques intermoléculaires. La viscosité augmente à une

concentration plus élevée de xanthane ou lorsqu'une grande quantité de sel est ajoutée. Cet effet a été attribué à une interaction accrue entre les molécules de polymère. La viscosité d'une solution de xanthane est indépendante de la concentration en sel lorsque cette dernière est supérieure à 0.1% w/v

1.5.3.3. Rhéologie

La gomme xanthane a une viscosité élevée à des basses concentrations (1g/L). Cette viscosité augmente avec la teneur en gomme et en électrolytes. Les propriétés rhéologiques varient peu avec la température et avec le pH (gamme de 2 à 11). Les solutions xanthane peuvent être caractérisées par les paramètres rhéologiques classiques, tels que la viscosité intrinsèque $[\eta]$. La viscosité intrinsèque correspond au volume hydrodynamique de la chaîne du polymère dans un solvant donné [24].

1.5.4. Les applications de l'xanthane

Xanthane présentent des critères intéressants qui suscitent un grand intérêt pour leur application dans les secteurs variés :

Tableau 1.2 : l'application alimentaire et non-alimentaire du xanthane [25].

Propriétés et domaine d'application	Exemple d'application
Agent stabilisant alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Sauces salades ✓ Dessert multiphasique ou multicouche ✓ Boissons aux fruits ou chocolatés ✓ Potage ✓ Plats cuisinés ✓ Crèmes glacées
Chimie	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Peintures ✓ Vernis ✓ Savon ✓ Teinture de textile ✓ Agrochimie (herbicides, fertilisants)
Agent viscosifiant alimentaire	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Préparation et acheminement de produits alimentaires (potage, sauces

	salades, crèmes glacées, etc.)
Pétrole et BTS	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Récupération assistée du pétrole ✓ Mélange de ciments et mortiers
Cosmétique	✓ Pates dentifrice
Chimie	✓ Agent lavant (lave-glace, gels WC)

1.6. Carraghénane

1.6.1. Origine et définitions

Le terme carraghénane désigne une classe de polysaccharides polysulfatés qui constituent la matrice cellulaire de nombreuses espèces d'algues rouges (Figure I.7). Leur nom dérive de celui du lichen Carageen dont ils furent initialement extraits [26]. Les carraghénanes sont des polysaccharides linéaires constitués de molécules de galactoses et d'anhydro-galactose plus ou moins sulfatés. La chaîne est constituée de sous-unités appelées carrabioses comprenant deux galactoses liés par une liaison α - (1-3). Ces carrabioses sont liés entre eux dans la chaîne par des liaisons β -(1-4). Selon la position et le nombre de groupements sulfates sur le cycle carboné[27]. Ils comportent des longues chaînes galactanes, poly électrolytes anioniques.



Figure 1.7: Photos d'algues rouges (carraghénane)

1.6.2. Structure de carraghénane

Les carraghénanes sont des polysaccharides linéaires constitués de molécules de galactoses plus ou moins substitués. La chaîne est constituée de sous-unités appelées carrabioses comprenant deux galactoses liés par une liaison β (1-4). Ces carrabioses sont liés entre eux dans la chaîne par des liaisons α (1-3). De plus, les galactoses sont soit estérifiés par de l'acide sulfurique, soit porteurs d'un pont oxygène entre les carbones 3 et 6 (anhydrogalactose). La présence d'acide sulfurique confère aux carraghénanes un caractère acide marqué.

Les carraghénanes sont des polymères constitués de plus de 1000 résidus galactoses, la probabilité de variations de structures est énorme.

L'identification de la structure chimique des carraghénanes est réalisée suivant des méthodes classiques : oxydation périodique, méthylation, hydrolyse partielle ou totale. La structure conformation elle est déterminée par : la diffraction des rayons X, la RMN, la spectrométrie de masse et la spectrophotométrie infrarouge. Il est maintenant possible de séparer les différentes formes structurales par électrophorèse ou perméation sur gel. [28]

1.6.3. Familles de Carraghenane

1.6.3.1. Kappa Carraghenane

Elle se caractérise par une sulfatation en position 4 de l'unité G. Elle se compose des carraghénanes kappa (G4S-DA) les précurseurs biosynthétiques respectifs mu (G4S-D6S) et nu (G4S-D2S, 6S) [29]. Les motifs précurseurs μ - et ν -carraghénanes peuvent être convertis en motifs κ - et ι -carraghénanes, lors de la biosynthèse sous l'action de galactose-6-sulfurylases, ou industriellement par un traitement alcalin [30]. Cette transformation s'effectue par la fermeture du pont 3,6-anhydro, concomitante au départ du groupement sulfate en C6

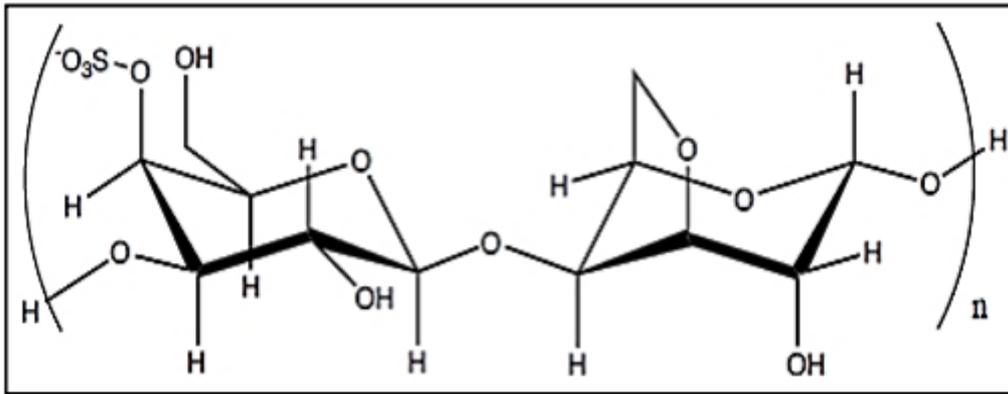


Figure 1.8: Structure de kappa carraghénane [31]

1.6.3.2. La famille lambda

La famille lambda se compose des carraghénanes possédant une sulfatation en position 2 sur l'unité G du motif. Ces carraghénanes se rencontrent dans les parois de tétraspores de certaines espèces de Gigartinaceae et Phyllophoraceae

1.6.3.3. La famille beta

Elle regroupe les carraghénanes qui ne possèdent pas de groupement sulfate sur leur unité G comme le β -carraghénane (G-DA) et son précurseur le γ -carraghénane (G-D6S), [32]

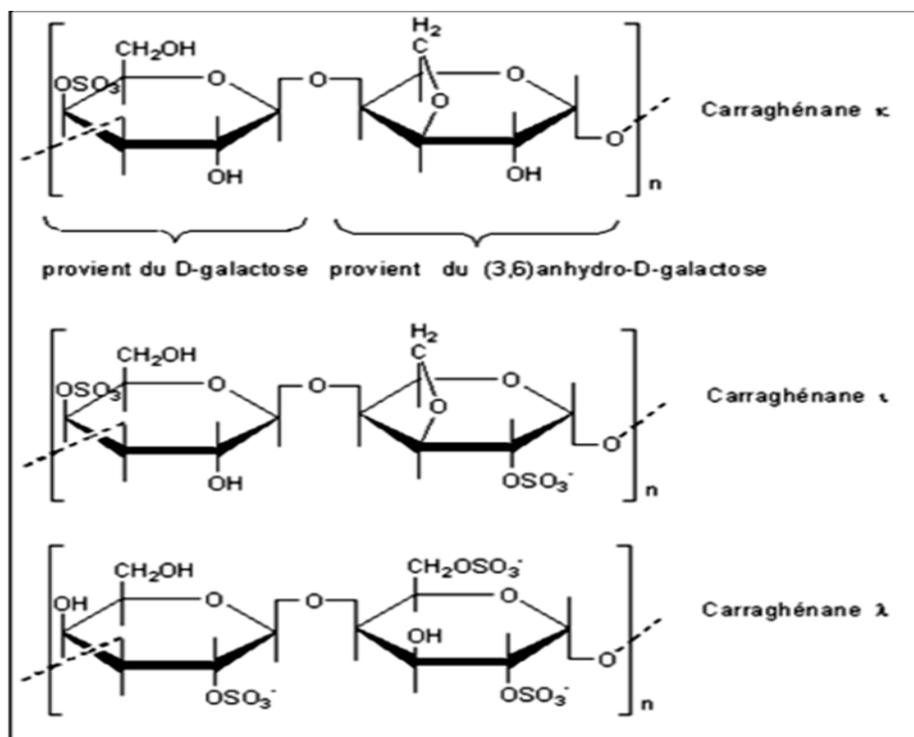


Figure 1.9. Structures du κ , ι et λ carraghénane [33]

1.6.4 Propriétés de Carraguénane

Les carraghénanes sont des colloïdes hydrophiles, solubles dans l'eau mais insolubles dans les solvants organiques tels que les alcools, les éthers et les huiles. Cependant, la solubilité dans l'eau dépend du type de carraghénane, elle est également dépendante de plusieurs facteurs tels que le pH, la température, la présence d'autres solutés notamment les sels.

La propriété hydrophile est liée à la présence des groupements sulfates et des groupements hydroxyles alors qu'au contraire il a été démontré que la présence de résidus 3,6 AG apporte un caractère plus hydrophobe [34] Ceci a été confirmé par l'étude de la solubilité des trois types de carraghénanes λ -, ι - et κ -. Les λ -carraghénanes sont très solubles dans l'eau du fait de l'absence de résidus 3,6 AG et d'une sulfatation plus importante. Au contraire, les κ -carraghénanes sont plus insolubles du fait de leur faible sulfatation et de la présence de pont 3,6 AG alors que les ι -carraghénanes présentent un caractère plus hydrophile malgré la présence de 3,6 AG. Le caractère hydrophobe apporté par le 3,6 AG serait neutralisé par la présence des deux groupements sulfatés (Cunta et Grenha, 2016). Cependant, la solubilité des carraghénanes peut également être affectée par la forme saline du groupement ester sulfate. De manière générale, la forme sodium du carraghénanes est plus soluble que la forme potassium. La forme potassium des ι - et κ -carraghénanes est insoluble en milieu aqueux à basse température et nécessite le chauffage de la solution afin d'entraîner leur solubilisation, au contraire la forme sodium reste très soluble à basse température.

Tableau 1.3. :propriétés physico-chimique des carraghénanes [35]

	k-carraghénane	ι -carraghenane	λ -Carraghénane
Solubilité dans leau	A chaud 60°C	A chaud 60°C	A froid
Formation du gel	En refroidissement thermoreversible ionereversibl en présence de K^+ Gel rigide,élastique En présence Ca^{+2} Gel ferme ,cassant	En présence ca^{+2} Gel mou elastique	-
synérise	Oui	non	non
Thixotropie	Non	oui	non
Stabilité congélation-	Non	oui	Oui

décongelation			
Interaction proteines	Gel cassant	Gel elastique	Gel mou

1.6.5.Application de Carraghénane

1.6.5.1.Application en industrie agro alimentaire

En ce qui concerne les produits lactés,les carraghénanes sont incorporés a de nombreux produits tels que les laits aromatisés ou chocolatés,les crèmes épaissies,les glaces industrielles,les flans ou encore les yaourts.Ils jouents principalement soits un role de stabilisant,permettant le maintient en suspension de fruits ou le maintient d'une émulsion,soit un role gélifiant/épaississant dans le cas des gels a base de lait (flans,crème..)

1.6.5.2.Application en industrie pharmaceutique

Les carraghénanes sont employés de manière courante comme excipient dans les médicaments.Les complexes susceptibles de se former entre certains carraghénanes et certains molecules active peuvent etre utilisé dans le but de relarguage controlé et progressif du médicament.

Les carraghénanes peuvent etre utilisé simplement comme agent d'enrobage des composition pharmaceutique.

1.6.5.3.Application en industrie cosmetique

Les carraghénanes peuvent être inclus dans la formulation de gels désodorisants. Une solution aqueuse contenant une forte teneur en parfum est gélifiée à l'aide d'un K-carraghénane, en mélange avec d'autres gommes et des sels de potassium (jusqu'à 2,5% p/p).

Une des principales applications non alimentaire des carraghénanes est son emploi en tant qu'épaississant dans les pâtes dentifrices, les shampooings, ou encore les lotions et les crèmes.

1.6.5.4.Autres applications

Les carraghénanes peuvent être utilisés à des fins techniques, dans l'industrie des peintures ou des encres par exemple. Employés comme agents stabilisants et épaississants à raison de 0,15 à 0,25% p/p, les K ou 1-carraghénanes permettent d'éviter la sédimentation des pigment.

Les K-carraghénanes sont quant à eux utilisés dans les clarifications de breuvages tels que la bière, ou peuvent encore avoir des utilisations en biotechnologie, où ils sont employés pour immobiliser des cellules ou des enzymes dans les cultures in vitro [36].

1.7. Modifications chimiques des polysaccharides

Les polysaccharides offrent un ensemble impressionnant de structures primaires et de conformations. Leurs omniprésences et leurs divers rôles dans les systèmes biologiques témoignent du large spectre de leurs fonctionnalités. Il est connu depuis longtemps que les caractéristiques et les utilisations des polysaccharides natifs peuvent être considérablement élargies par des modifications de sa structure primaire et la présence de charge anionique ou cationique. Ces transformations vont influencer directement sur la conformation du polymère, son hydrophobie, sa solubilité, voire sa stabilité. Toutes ces modifications auront donc un impact conséquent sur les propriétés biologiques, chimiques et physiques.

De nombreuses connaissances sont disponibles concernant la modification de polysaccharides. Les techniques de modification des polysaccharides peuvent être classées en deux catégories selon qu'elles soient sélectives ou non.

- ✓ Les méthodes non sélectives introduisent les substituants de façon plus ou au moins aléatoire.
- ✓ Les méthodes sélectives exploitent les différences de réactivités chimiques des groupements fonctionnels disponibles tels que les fonctions carboxyles, hydroxyles ou amines. En absence de tels sites, la sélectivité de la réaction dépend d'activations sélectives ou de l'introduction des fonctions réactives appropriées par des méthodes chimiques ou enzymatiques [37].

1.7.1. Objectifs de la modification des Polysaccharides

Les différents types de modification a pour but de :

- ✓ Créer une nouvelle famille des polymères avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Améliorer les propriétés physico-chimiques des dérivés obtenus.
- ✓ Fabriquer des polymères dont les monomères n'existent pas ou sont peu stables.
- ✓ Elargir les domaines d'applications [38].

Chapitre 02 : Généralités sur les gels

Un gel est un réseau de macromolécules formant une matrice de polymères gonflée dans un solvant. Les macromolécules sont reliées par des liens stables appelés ‘nœuds de réticulation’, pour former un réseau tridimensionnel. Les gels peuvent être de nature « physique » ou « chimique » selon le type de ‘nœuds de réticulation’ existant entre les chaînes de polymères [39].

Les gels sont doux et humides, ils ressemblent à des matériaux solides mais ils sont capables de subir de grandes déformations, ce qui est en contraste avec la plupart des matériaux industriels, tels que les métaux, les céramiques et les matières plastiques qui sont secs et durs. [40].

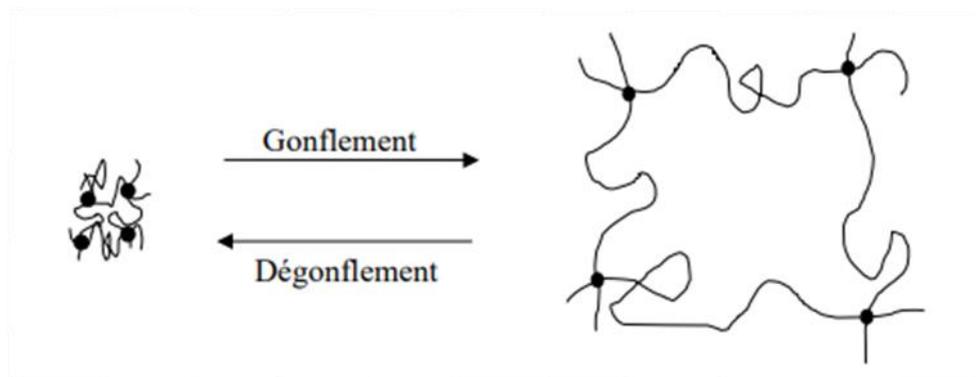


Figure 2.1 : Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère

2.1 Les types de gel

Selon la pharmacopée européenne, les gels sont des liquides gélifiés à l'aide d'agent gélifiants.

2.1.2 Gels lipophile

Habituellement leurs excipients sont la paraffine liquide additionnée de polyéthylène ou des huiles grasses gélifiées par de la silice colloïdale ou des savons d'aluminium ou de zinc.

2.1.3 Gel hydrophile

Habituellement l'excipient est de l'eau ou du polyéthylène glycol gélifié par des polaxamère, de l'amidon.

On parle d'hydrogel si la phase liquide est l'eau et d'oléogel si elle est huileuse.

2.2. Mélange de polymères

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées.

L'optimisation des propriétés difficiles à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés. La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, il est important de porter une attention particulière au développement de la morphologie au cours du procédé de mise en œuvre car c'est de celle-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau. D'une manière générale, deux polymères de natures chimiques différentes sont non miscibles entre eux. La miscibilité entre deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique [41].

2.2.1. L'importance des mélanges de polymères

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant de bonnes propriétés mécaniques électriques et thermique, offre également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés. Il offre aussi des bénéfices économiques; c'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc.

Les objectifs essentiels des matériaux obtenus par l'intermédiaire des mélanges de polymères sont de répondre à plusieurs exigences nécessaires pouvant être liées soit aux produits soit aux producteurs [42].

Les raisons liées à la préparation d'un mélange bien déterminé consistent en:

- ✓ Développement d'un matériau répondant à des exigences précises
- ✓ Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher
- ✓ L'amélioration d'une propriété spécifique
- ✓ Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client
- ✓ Recyclage des rebuts industriels.

2.3. Hydrogels

Les hydrogels sont des réseaux de polymères qui absorbent et conservent d'énormes quantités d'eau. Le réseau polymère comporte des groupes hydrophiles dans le réseau polymère qui s'hydratent en milieu aqueux, formant ainsi la structure de l'hydrogel [43]. Une autre définition est qu'il s'agit d'un matériau polymère qui montre sa capacité à gonfler et à retenir une fraction significative d'eau dans sa structure, mais qui ne se dissout pas dans l'eau.

Ils possèdent un degré de flexibilité très similaire à celui des tissus naturels en raison de leur forte teneur en eau.

La capacité de l'hydrogel à absorber l'eau est due au groupement fonctionnel hydrophile attaché au squelette polymérique, tandis que sa structure est très souple à l'épave dorsale du polymère, tandis que leur résistance à la dissolution est due aux liaisons croisées entre les chaînes du réseau [44].

2.3.1. Propriétés d'hydrogel

2.3.1.1. Propriétés de gonflement: Un petit changement dans les conditions environnementales peut déclencher des changements rapides et réversibles dans l'hydrogel.

L'altération des paramètres environnementaux tels que la force ionique, le pH, la température et la présence d'enzymes ou d'autres espèces ioniques peut entraîner un gonflement et une modification de la texture physique de l'hydrogel [45].

2.3.1.2. Propriétés mécaniques : Les propriétés mécaniques peuvent varier et être adaptées en fonction de l'utilisation du matériau. Il est possible d'obtenir un gel plus rigide en augmentant le degré de réticulation ou en l'abaissant en chauffant le matériau.

Les changements dans les propriétés mécaniques sont liés à un large éventail de variables et de causes, et différentes analyses doivent être effectuées en fonction du matériau [46].

2.3.2. Types de Polymères utilisés dans les hydrogels : Les hydrogels sont préparés à partir de polymères naturels et synthétiques.

- **Polymères naturels :** sont des polymères issus de produits naturels par extraction ou autre mécanismes, comme le chitosane, gélatine, alginates, fibrine...
- **Polymères synthétiques :** sont des polymères issus de réactions de synthèse chimiques,

2.3.3. Hydrogels à base de polysaccharides

Les hydrogels à base de polysaccharides se forment suite à la réticulation physique et/ou chimique de leurs dérivés avec plusieurs molécules de fonction, comme les structures poreuses en réseau ou les nanofibrillaires. Cette analyse traite des différentes utilisations biomédicales des hydrogels à base de polysaccharides contenant des polysaccharides natifs, des dérivés de polysaccharides et des hydrogels complexes de polysaccharides [47].

2.3.4. Hydrogels physiques de κ -carraghénane

Le κ -carraghénane a la capacité de former des gels physiques, par des liaisons non covalentes. Il est ainsi possible d'obtenir des gels thermotropiques ou ionotropiques. Dans le cas d'un gel thermotropique, du κ -carraghénane en présence d'eau est chauffé au maximum à 70°C pour obtenir un milieu homogène. Lorsque la température du milieu revient à température ambiante, un gel se forme. Les macromolécules de κ -carraghénane s'organisent en hélices par des interactions hydrophobes. La formation d'un gel ionotropique est provoquée par la présence d'un cation. Un gel ionotropique ne permet pas aux macromolécules de revenir à l'état pelote si on augmente la température. Le procédé de gélification ionotropique est décrit par deux mécanismes différents [48].

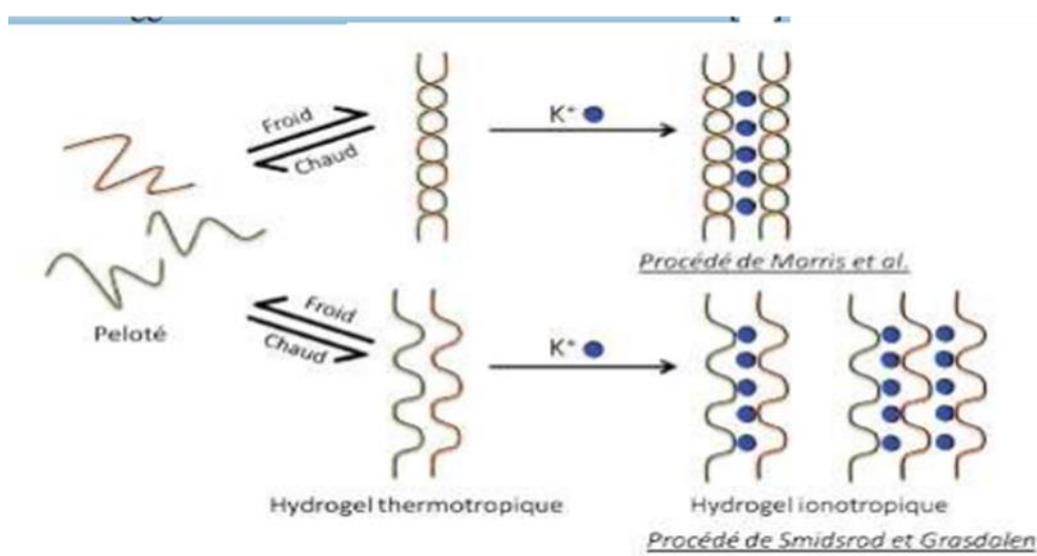


Figure II.2 : Procédés de gélification du κ -carraghénane [48].

2.3.5. Facteurs influençant la gélification des carraghénanes

La dépendance des propriétés rhéologiques des carraghénanes vis-à-vis des facteurs externes, tels que la température, le contre-ion et la concentration des polysaccharides, permet de contrôler la manière dont la fonctionnalité du polysaccharide est souhaitée pour un produit donné.

2.3.5.1 Influence de la température et du pH

La viscosité des solutions de carraghénanes décroît progressivement et de façon exponentielle quand la température augmente. Le phénomène est réversible si l'on opère à un pH proche de 9, et si le chauffage n'est pas prolongé jusqu'à atteindre une dégradation thermique du carraghénane. On considère alors, les gels de carraghénanes comme thermoréversibles, les changements de température modulant le niveau d'organisation des carraghénanes sont dans un ι - et de κ gels. A température élevée et en solution, les chaînes d'état désordonné sous la forme de bâtonnets semi-rigides. Cet état désordonné est dû à l'agitation thermique. Lorsque la température est abaissée, la transition sol/gel se produit et les carraghénanes passent à un état ordonné. A pH acide, les solutions de carraghénanes sont fragiles, c'est-à-dire que le polymère s'autohydrolyse. La viscosité étant proportionnelle au poids moléculaire, il est donc important de rester à un pH neutre ou alcalin pour obtenir une gélification des carraghénanes [49].

2.3.5.2 Effet de sels

La présence des ions en solution est l'un des facteurs clés qui affectent la gélification des carraghénanes. Par exemple, lorsque le κ -carraghénane est incorporé dans une solution contenant les ions potassium, ces derniers stabilisent les zones de jonction dans le gel fragile. De même, lorsque le ι -carraghénane est incorporé dans une solution contenant les ions calcium, ces derniers induisent la formation d'un pont entre les chaînes adjacentes pour donner des gels typiquement mous et élastiques. Des combinaisons de carraghénanes κ - et ι -donnent des résistances et des textures de gel intermédiaires entre les deux extrêmes dépendamment du rapport utilisé. Cependant, les cations n'ont aucun effet sur les propriétés non gélifiantes du (2)-carraghénane, mais ce dernier peut se gélifier à des concentrations très élevées en sel.

L'interaction du κ -carraghénane avec divers contre-ions, en particulier avec le potassium, a été étudiée par diffraction des rayons X. Le κ -carraghénane interagit spécifiquement avec le

K^+ , Rb et Cs. Le (1)-carraghénane gélifie fortement avec quelques ions divalents couramment utilisés (Ca). Aucune des formes ne gélifie avec des ions Na^+ .

2.3.6. Gélification de la gomme xanthane

La gomme xanthane forme des gels synergiques et thermoréversibles en mélange avec d'autres polysaccharides non gélifiants comme les galactomannanes ou certaines glucomannanes.

En présence d'ions divalents ou trivalents ou des anions de borate, la gomme xanthane peut aussi former des gels. Plusieurs chercheurs ont considéré ces ions comme des agents de réticulation liant les chaînes de gomme xanthane pour former le réseau du gel.

Récemment, certains auteurs ont rapporté la formation d'hydrogels par le chauffage à 40°C pendant plusieurs heures suivi par le refroidissement de la solution de xanthane à 5°C ou 10°C et par cryo-gélification (cryogelation). Ces auteurs ont interprété la gélification du xanthane comme étant le résultat d'interactions intermoléculaires au cours du traitement. Au cours de la congélation, les chaînes de la gomme xanthane sont forcées de s'aligner et de s'associer par la conversion de solvant (eau) en cristaux de glace. Les associations forcées restent encore après la décongélation pour donner le réseau de cryo-gels. L'addition d'ions de calcium réduit ou élimine la formation de réseau en limitant la conversion de l'eau [50].

2.3.7 Facteurs influençant la gélification xanthane

2.3.7.1 L'effet des sels sur la viscosité

L'effet des sels sur la viscosité d'une solution de gomme xanthane dépend de sa concentration. A des concentrations inférieures à 0.25%, les sels monovalents, tels que le NaCl, baissent légèrement la viscosité. A des concentrations supérieures la viscosité augmente en fonction de la concentration en sels, mais au-delà d'une concentration en sel > 0.1%, un Plateau est atteint et donc il serait inutile d'utiliser de plus fortes concentrations en sel.

2.3.7.2 L'effet du pH sur la viscosité

Généralement, la viscosité de la gomme xanthane n'est que peu influençable par le pH. Le xanthane est généralement stable à des pH compris entre 2 et 12. Cela dépend aussi de la concentration. Pour de faibles concentrations, la viscosité diminue au-delà d'un certain pH, selon les résultats de Yousfi et al. [25].

2.4. Histoire de la rhéologie

Le terme rhéologie a été inventé par Eugene « C. Bingham », professeur au Collège Lafayette, en 1920, à partir d'une suggestion d'un collègue, « Markus Reiner ». Le terme a été inspiré par l'aphorisme de Simplicius (souvent attribuée à Héraclite), « **tout coule**», et a été d'abord utilisé pour décrire l'écoulement des liquides et la déformation des solides. Elle s'applique aux substances qui ont une microstructure complexe, telles que les boues, les suspensions, les polymères et autres formes de verre (par exemple, les silicates), ainsi que de nombreux aliments et additifs, les fluides corporels (par exemple, le sang) et autres matériaux biologiques, et d'autres matériaux qui appartiennent à la classe des matières molles telles que les aliments [51.52].

2.4.1 L'intérêt de la rhéologie

Elle joue un rôle très important dans les procédés puisqu'elle fournit une caractérisation complète et précise du comportement structural étudié, elle permet des corrélations et des interprétations moléculaires ainsi qu'une identification et un suivi de stabilité [53].

2.4.2 La rhéologie des polysaccharides

La rhéologie est la science qui étudie et décrit l'écoulement, la déformation et la rupture des corps sous l'effet d'une contrainte. Elle a été considérée comme un domaine majeur dans les sciences des polymères. Les techniques rhéologiques ont été utilisées pour la détermination de la taille moléculaire, la forme, la stabilité et la structure des matériaux et des propriétés d'écoulement des fluides dans des conditions variées. La rhéologie est régie par la relation entre la force, la déformation et le temps. Elle peut être fonction de certains facteurs tels que la température et d'autres facteurs liés au milieu comme la nature physico-chimique du produit ou du polymère, la force ionique [19].

2.4.3 Propriétés rhéologique de Carraghénane

La présence de groupements sulfate et de ponts 3,6-anhydro sur les résidus galactose est à l'origine des propriétés physico-chimiques des carraghénanes, de leur aptitude à former des hélices, et donc de leurs propriétés rhéologiques et de leurs applications.

L'association en double hélice à l'origine du phénomène de gélification était possible grâce à la présence dans les chaînes de 3,6- anhydro galactoses. En effet, la présence d'un pont entre les carbones 3 et 6 génère un changement de conformation des unités qui impose alors au

squelette moléculaire une rotation autour de son axe, une torsion, qui donne à la séquence une disposition en hélice.

Seuls les κ et ι -carraghénanes, ils sont capables de former des gels, puisque les autres carraghénanes ne possèdent pas la conformation 'C, nécessaire, résultant de la présence de ponts 3,6-anhydro. Ces deux carraghénanes existent principalement sous deux formes. A haute température, ils sont présents sous forme de pelote statistique, alors que, par refroidissement, ils adoptent une conformation plus structurée de double hélice.

Le point de gel: la densité d'hélices est un paramètre important pour les propriétés fonctionnelles des carraghénanes et dépend de facteurs intrinsèques de la molécule (polydispersité, distribution des groupements sulfate, etc...), comme de facteur extrinsèque (nature et concentration des sels, pH, ...).

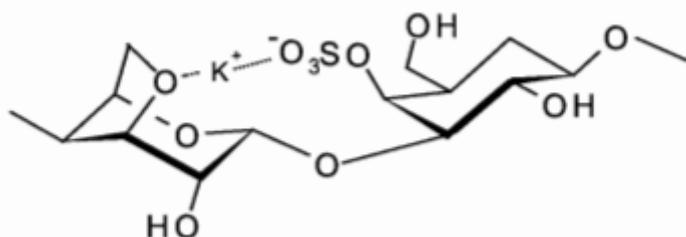


Figure II.3 : interaction de l'ion potassium au sein de kappa carraghénane

Le κ -carraghénane, en raison de sa structure riche en 3,6-anhydrogalactoses, génère des gels rigides, cassants, qui exsudent l'eau : c'est le phénomène de synérèse.

Les gels de κ et ι -carraghénanes sont thermoréversibles, c'est à dire qu'à une température supérieure au point de gélification l'agitation thermique domine sur l'arrangement en double hélice, et le polysaccharide existe en solution sous la conformation de pelote statistique.

La gélification du κ -carraghénane est facilitée surtout par des cations monovalents (K^+ , Rb, Cs, NH_4), qui favorisent l'agrégation des doubles hélices entre elles pour former des domaines d'agrégats. Ces cations jouent le rôle de «<lien> intramoléculaire, formant des interactions électrostatiques entre les esters sulfates et les atomes d'oxygène des ponts 3,6-anhydro 26)

Cette aptitude des doubles hélices à former des réseaux tridimensionnels d'agrégats cristallins chez les κ -carraghénanes permettrait d'expliquer le phénomène d'hystérèse rencontré chez ses

gels. Ce phénomène d'hystérèse thermique se traduit par une température de fusion du gel qui est toujours supérieure à la température de gélification, et aurait pour origine le fait que les jonctions entre les doubles hélices au sein des agrégats soient cinétiquement stables et résistent aux variations de températures [36]

2.4.4 Rhéologie des solutions de gomme xanthane

Les connaissances actuelles sur la structure et la conformation de la gomme de xanthane expliquent beaucoup de ses propriétés uniques en solution. Lorsque le cisaillement augmente, La viscosité est progressivement réduite. Suite à la suppression du cisaillement, la viscosité initiale est récupérée presque instantanément. Ce résultat renseigne sur la capacité des molécules de xanthane à former des agrégats en solution [54].

La conformation adoptée par la molécule de XG influence ses diverses propriétés physico-chimiques. Lorsque la XG est sous la forme d'hélice, les chaînes latérales se trouvent rapprochées de la chaîne de glucose alors que sous la forme désordonnée, les chaînes latérales sont éloignées de la chaîne principale (Pelletier et al.2001). Sa conformation subit une transition de la forme d'hélice (ordonnée) à pelote (désordonnée) à de faibles forces ioniques ($< 10^{-3}$ M NaCl) où lors d'un chauffage au-delà d'une température nommée température de transition (T_m). Cette transition est dépendante de la force ionique, de la concentration et de la structure primaire de la XG (contenu en pyruvate ou degré de substitution du pyruvate DSp et en acétate) [55].

Chapitre 03 : Matériels et méthodes

La partie expérimentale a été réalisée au niveau du laboratoire de recherche d'Analyse Fonctionnelle et de Procédés chimiques du département de génie des procédés à l'université Saad Dahleb Blida.

Notre objectif est d'étudier l'effet de sel sur le comportement rhéologique des gels à base de κ -Carraghénane, de gomme xanthane et de leur mélange à des proportions variées. Avant d'entreprendre l'objectif visé, on a procédé d'abord à la caractérisation des deux biopolymères ainsi que la détermination de leurs poids moléculaires

Dans ce chapitre, nous allons présenter les biopolymères étudiés, les méthodes de préparation ainsi que les protocoles expérimentaux de caractérisation.

3.1. Produits utilisés

Les biopolymères utilisés dans cette étude sont κ -carraghénane et la gomme xanthane commercialisés.

3.1.1. κ - Carraghénane

C'est un polysaccharide anionique, poudre grossière à fine dont la couleur varie de jaunâtre à blanchâtre pratiquement inodore. Il porte le code E407 dans la classification des additifs alimentaires.

Il est soluble dans l'eau chaude à une température maximale de 70°C, donnant lieu à un gel en revenant à la température ambiante et cela pour une concentration au-delà de 1%.

Il est pratiquement insoluble dans les solvants organiques.

Sa structure chimique est composée d'une chaîne principale constituée de sous-unités appelées carrabioses comprenant deux galactoses liées par une liaison α – (1-3), ces carrabioses sont liées entre eux par des liaisons β – (1-4), elle est présentée sur la figure (3.1).

Elle comporte un groupement sulfate sur position 4 de l'unité G.

Sa masse molaire varie entre 10^3 et 10^6 g/mol.

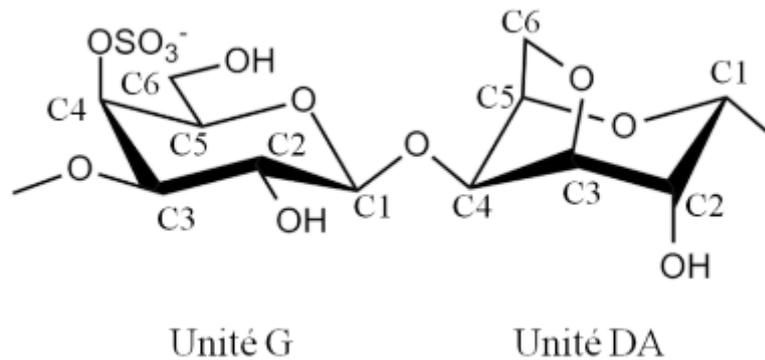


Figure 3.1: Structure chimique de la sous unité du kappa-carraghénane

3.1.2. La gomme Xanthane

La gomme xanthane est un polysaccharide anionique naturel, Il est soluble dans l'eau chaude et froide et utilisé comme additif alimentaire sous le code de E415 pour ses propriétés épaississantes et gélifiantes afin de modifier la consistance des aliments et améliorer leur stabilité. Il se présente sous forme d'une poudre blanchâtre inodore.

Il est Facilement soluble dans les solutions acides, insoluble dans les solvants organiques (DMF, DMSO).

Sa structure chimique est composée d'une chaîne principale d'unités de β -D glucose relié en (1 \rightarrow 4) sur laquelle une chaîne latérale (D-mannose, D-acide glucuronique, D-mannose) apparaît à chaque deux unités de glucose. Elle est présentée sur la figure (3.2)

Masse molaire varie entre $2 \cdot 10^6$ et $20 \cdot 10^6$ g/mol.

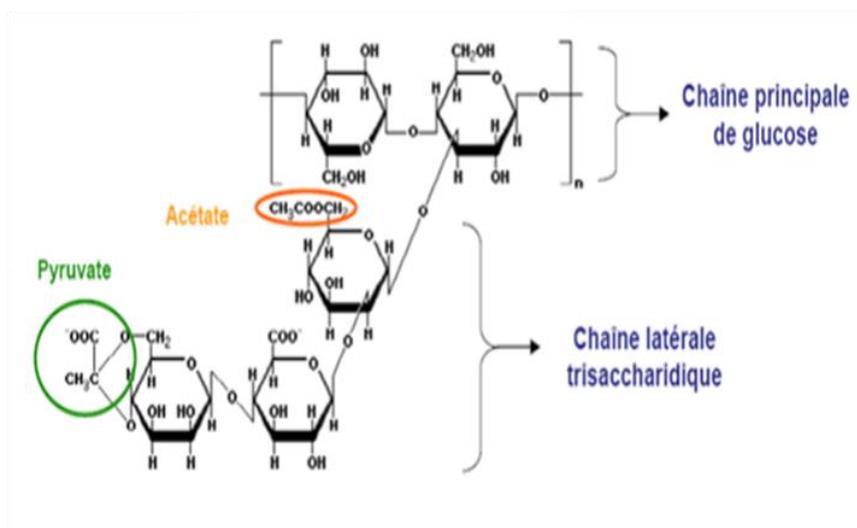


Figure 3.2: Structure chimique de la gomme xanthane

3.2. Matériels utilisés :

Afin de préparer les différentes solutions et gels, on a utilisé les ustensiles de laboratoire usuels :

- Balance électronique de marque iso lab avec une précision de 0,01.
- Verreries courante de laboratoire (Bécher 100 ml, Fiole jugée de 250 ml, spatule...)
- Agitateur magnétique muni d'une plaque chauffante de marque VELP Scientifica.
- Thermomètre.

Pour la caractérisation rhéologique et la détermination du poids moléculaire, un rhéomètre rotatif de marque ANTON PAAR PHYSICA RHEOLAB, MCR 302 a été utilisé, avec une géométrie cone plan de diamètre de 60 mm, avec un entrefer de 0.121 mm.

3.3. Méthodes de caractérisation

3.3.1. Détermination du poids moléculaire moyen

Le poids moléculaire moyen du κ -carraghénane et du xanthane a été déterminé par la méthode de la viscosité intrinsèque en utilisant l'équation de Mark-Howink-Sakurada [56]

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3.1)$$

Où

$[\eta]$: est la viscosité intrinsèque. (cm³/g)

M : le poids moléculaire moyen du polysaccharide. (g.mol⁻¹)

K et α : sont des constantes pour un système soluté-solvant à une température donnée.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est défini par l'équation (3.2) [57].

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (3.2)$$

Où :

C : est la concentration de la solution du polymère en g/ml

η_{sp} est la viscosité spécifique calculée à partir de la relation (3.3)

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta \quad (3.3)$$

Avec :

η_0 : Viscosité de solvant (Cm^3/g)

η : Viscosité de la solution contenant une concentration de polymère dissout. (Cm^3/g)

L'unité de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est cm^3/g .

Les viscosités du solvant et des différentes solutions à base de biopolymères à différentes concentrations ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre équipé d'un dispositif cone-plan qui convient aux solutions très diluées. Des concentrations de 8.10^{-5} à 5.10^{-4} g/ml des deux biopolymères ont été préparées dans de l'eau distillée.

3.3.2. Préparation des gels à base de κ -carraghénane sans et avec sel

On prépare tout d'abord le gel de κ -carraghénane exempt de sel à 1% sous une agitation magnétique à 40°C pendant 45mn.

On prépare ensuite 3 gels à la même concentration et à différentes forces ioniques (1, 10 et 100 mM) de NaCl.

3.3.3. Préparation des gels à base Xanthane sans et avec sel

On prépare aussi le gel de xanthane à 4% sous agitation magnétique pendant 24h à température ambiante.

Ensuite, les 3 gels de xanthane à la même concentration en présence de NaCl (1, 10 et 100 mM) sont aussi faits dans les mêmes conditions.

3.3.4. Préparations du mélange de biopolymères à différentes forces ioniques

On a préparé le mélange de gels en mélangeant les deux gels déjà préparés à différentes proportions (50/50) ; (25/75) et (75/25) de xanthane (4%)/ κ -carraghénane (1%), sous agitation de 20 min sans chauffage, et à différentes forces ioniques (0, 1, 10 et 100 mM).

3.4. Caractérisation rhéologique

La rhéologie joue un rôle très important dans les procédés puisqu'elle fournit une caractérisation complète et précise du comportement structural étudié, elle permet de trouver des corrélations et des interprétations moléculaires ainsi qu'une identification et un suivi de stabilité.

Dans l'objectif de caractériser et de déterminer le comportement structural des gels formulés, une étude rhéologique dans le domaine linéaire et sous écoulement. Pour se faire, deux tests ont été effectués :

3.4.1 Test de viscoélasticité

- **Rampe en déformation**

Un balayage croissant en déformation de 0.01 à 1000% a été effectué à une fréquence constante de 1Hz à une température de 20°C. On obtient de cette mesure les valeurs des modules viscoélastiques G' et G'' dans le domaine linéaire viscoélasticité.

G' : Module élastique de conservation, exprimant la partie solide du fluide.

G'' : Module visqueux de perte, exprimant la partie liquide du fluide.

- **Rampe de température**

On effectue une rampe de température aller-retour dans le domaine linéaire LVE (Linear ViscoElastic), où G' et G'' demeurent constants, de chauffage de 20°C à 80°C et de refroidissement de 80°C à 20°C à une fréquence constante de 1Hz, et une déformation constante de 1%.

On obtient de cette mesure G' et G'' en fonction de la température.

3.4.2 Test d'écoulement

Les courbes d'écoulement en régime continu sous cisaillement variable, traduisant la viscosité apparente η (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement (s^{-1}) en échelle log/log.

Les tests d'écoulement ont été réalisés à température de 20°C, en variant la vitesse de cisaillement en rampe logarithmique de 0.001 à 1000 s^{-1} .

Chapitre 04 : Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous allons résumer l'essentiel de nos résultats et tenter de les interpréter, à savoir les poids moléculaires des deux polysaccharides ainsi que le comportement rhéologique des gels, afin de discerner l'effet de sel et de la température sur le changement conformationnel pouvant avoir lieu sur la structure de la gomme xanthane et du κ -carraghénane. Egalement, nous allons présenter les résultats du comportement rhéologique des mélanges des deux biopolymères.

4.1 Poids moléculaire des deux polysaccharides :

À partir des mesures des viscosités apparentes des solutions diluées des deux biopolymères, on peut déterminer la masse moléculaire moyenne de κ -carraghénane et xanthane.

Globalement, la viscosité réduite des solutions de différentes concentrations est calculée à partir de la viscosité spécifique, selon la formule (1):

$$\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{sp}}/C \quad (1)$$

Le graphe de l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration est tracé et une régression linéaire permet d'obtenir la valeur de l'ordonnée à l'origine correspondant à la viscosité intrinsèque, présenté sur la figure (4.1).

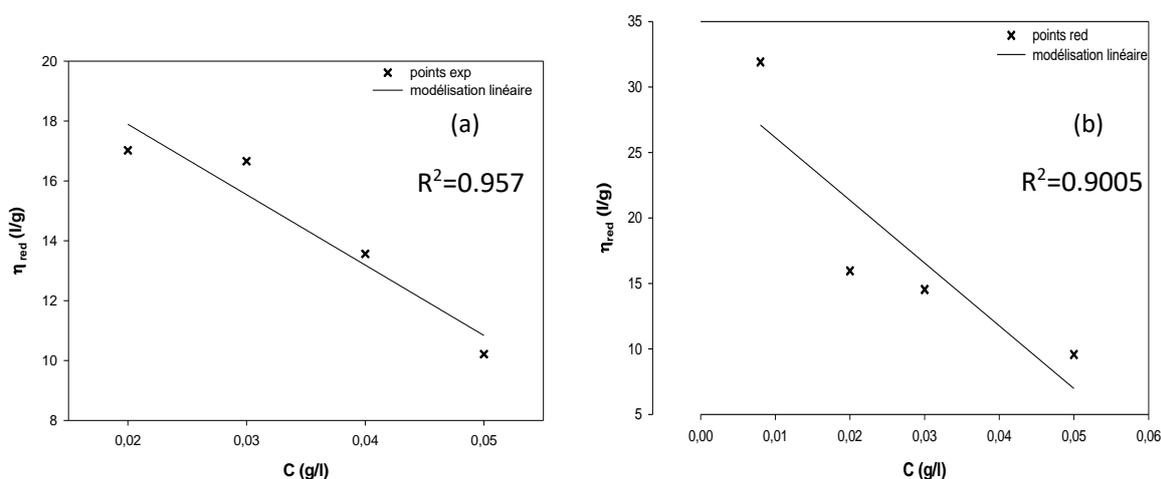


Figure 4.1 : Evolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration de (a) xanthane et (b) κ -carraghénane

En théorie, la viscosité réduite et la concentration ne sont pas linéairement dépendantes, mais cette approximation est acceptable pour les faibles valeurs de concentration. Finalement, la masse moléculaire moyenne est estimée à partir de la viscosité intrinsèque

Selon les courbes de la figure (4.1), on a :

$$[\eta]_{\text{k-carr}} = [\eta] = 8.84.10^{-3} M^{0.86} \quad (2)$$

$$[\eta]_{\text{xth}} = [\eta] = 2.79 \cdot 10^{-3} M^{1.2754} \quad (3)$$

Selon la bibliographie, les valeurs de K et α correspondant à l'équation de Mark Howink sont :

$K = 8.84.10^{-4} \text{ l.g}^{-1}$ et $\alpha = 0.86$ pour le κ - carraghénane [58].

Et : $K = 2.79.10^{-4} \text{ l.g}^{-1}$ et $\alpha = 1.2754$ pour le xanthane [59].

	$[\eta]$ (cm ³ /g)	K (cm ³ /g)	α	M (Da)
κ -carraghénane	30.93	$8.84.10^{-3}$	0.86	192148.415
Xanthane	22.59	$2.79.10^{-3}$	1.2754	1587275.694

Les résultats des masses moléculaires trouvés pour les deux biopolymères correspondent aux intervalles théoriques, à savoir, $10^3 - 10^6$ g/mol pour le κ -carraghénane, et $2.10^6 - 20.10^6$ g/mol pour la gomme xanthane.

4. 2. Résultats de la caractérisation rhéologique des gels

Les gels à base de polysaccharides ont une structure lisse de couleur blanchâtre, ne coulant pas. Le gel de κ -carraghénane est plus ferme que celui du xanthane.

Les résultats de la caractérisation rhéologique sont discutés dans ce qui suit.

• 4.2.1 Viscoélasticité des gels en rampe de déformation

Les résultats de la viscoélasticité des gels à 4% de xanthane et à 1% de κ -carraghénane en rampe de déformation sont présentés sur les figures (4.2) et (4.3). Ces résultats montrent le comportement viscoélastique des gels.

Dans la région linéaire, où les valeurs des modules viscoélastiques demeurent constantes, exprimant ainsi l'état de repos du gel, le module de rigidité G' est plus important que le

module visqueux G'' , ce qui confère au gel un comportement de solide viscoélastique au repos.

Ce comportement est valable aussi bien pour les gels de κ -carraghénane que les gels de xanthane, tel que le montre les deux graphes.

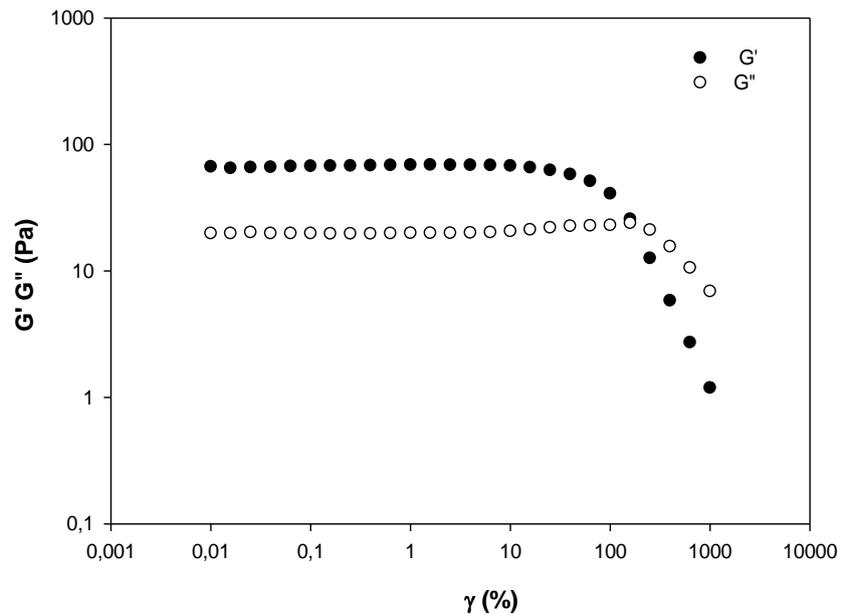


Figure 4.2 : Courbe viscoélasticité en rampe de déformation à $f = 1\text{ Hz}$ et $T = 20^\circ\text{C}$ de gel xanthane à 4%

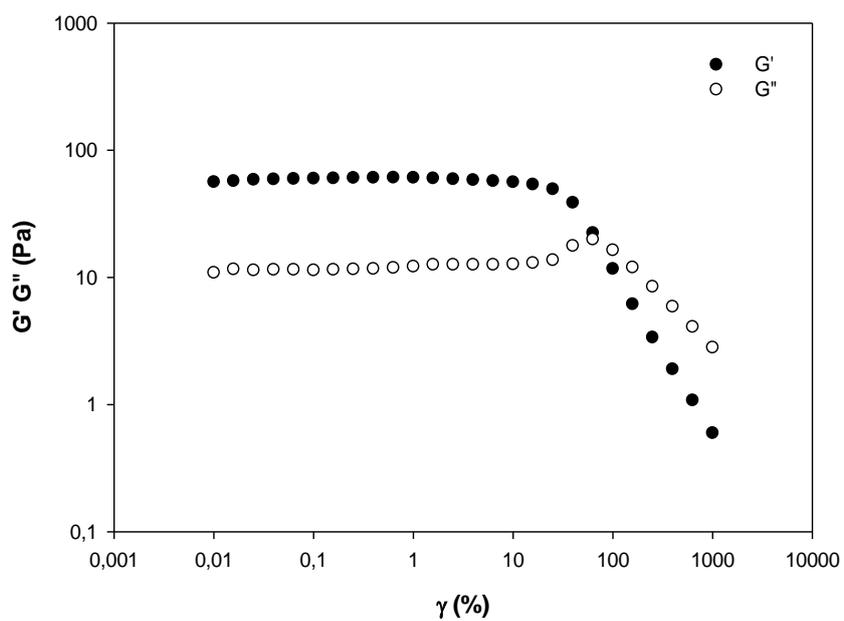


Figure 4.3 : Courbe viscoélasticité en rampe de déformation à $f = 1\text{Hz}$ et $T = 20^\circ\text{C}$ de gel

κ -carraghénane à 1%

Toutefois, les gels de xanthane sont légèrement plus rigides que les gels de κ -carraghénane, tel que le montre la figure (4.4). A noter que le κ -carraghénane se gélifie à des concentrations plus faibles que le xanthane. Visuellement, la consistance des deux gels paraît similaire.

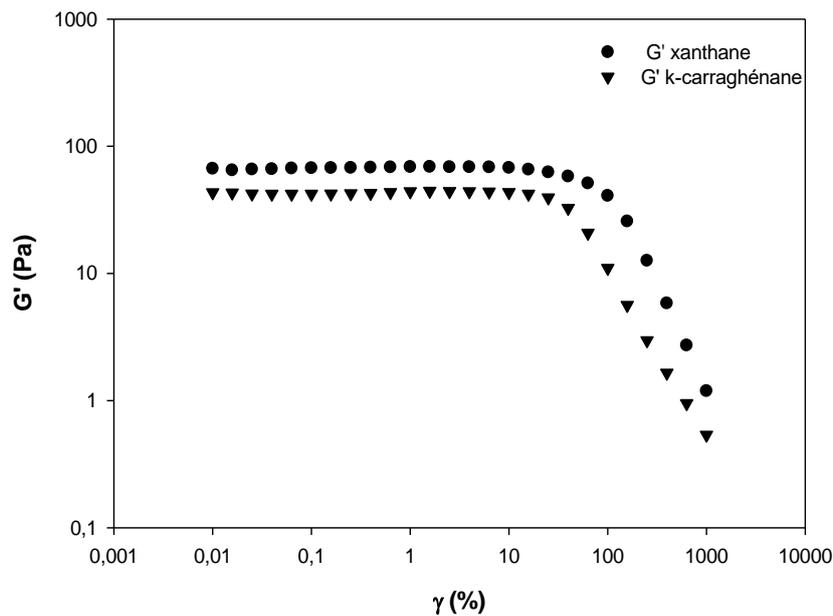


Figure 4.4: Courbe viscoélasticité de gel xanthane et κ -carraghénane

4.2.2. Effet de sels sur la viscoélasticité des gels

Dans l'objectif de voir l'effet de la force ionique sur le comportement rhéologique des gels, on a rajouté un sel monovalent, à savoir le NaCl à différentes concentrations aux gels de polysaccharides déjà préparés et on a effectué les mêmes tests rhéologiques.

La variation de la force ionique n'a pas changé le comportement viscoélastique des gels déjà observé. Le module de conservation est toujours supérieur au module de perte dans la région linéaire, ce qui attribue aux gels un caractère solide viscoélastique.

Sur la figure (4.5) les valeurs du module élastique G' des gels de κ -carraghénane sont regroupés à différentes concentrations de NaCl.

Au vu de ces courbes, on remarque que l'ajout du sel fait augmenter la rigidité des gels, exprimés en G' , néanmoins, cette modification n'est pas considérable.

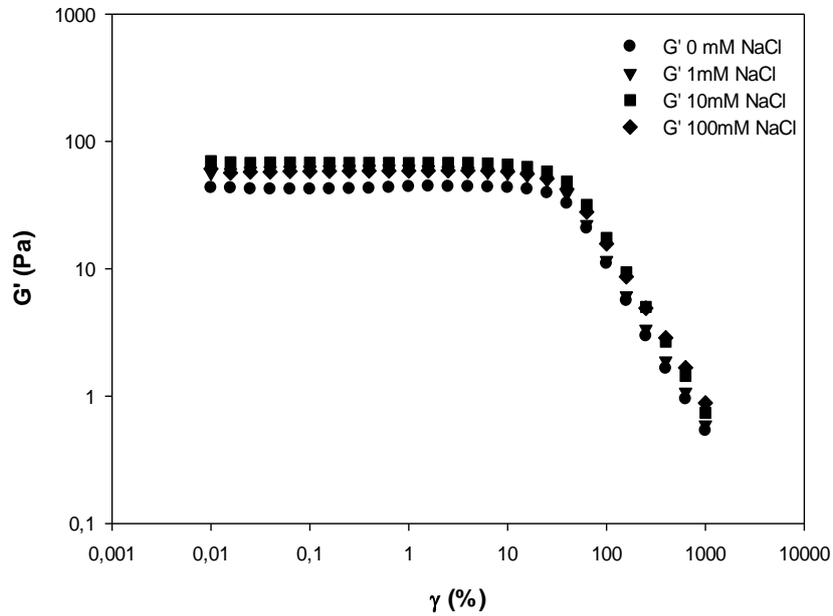


Figure 4.5 : Courbes viscoélasticités des gels κ -carraghénane absence de sels et en présence de 1, 10 et 100 mM de NaCl

Aussi bien pour les gels de xanthane, le comportement viscoélastique n'a pas été affecté par la force ionique. Seulement, la rigidité a beaucoup augmenté, surtout à 100 mM de NaCl.

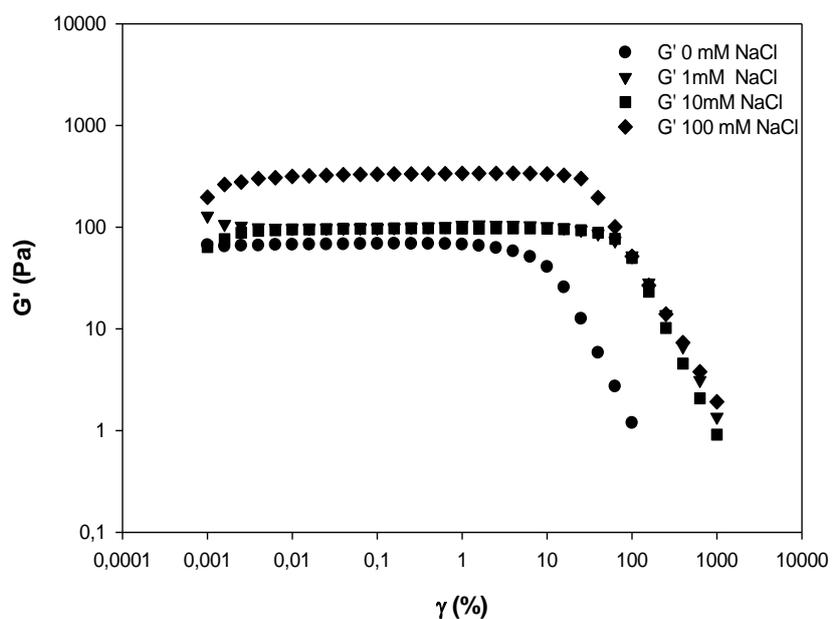


Figure 4.6 : Courbes viscoélasticités des gels xanthane absence de sels et en présence de 1, 10 et 100 mM de NaCl

Les courbes présentées sur la figure (4.7) résument l'effet de la concentration du sel sur le module de conservation au repos G'_{0} . Ces courbes montrent que l'effet du sel est négligeable pour le κ -carraghénane et il est important à 100 mM pour le xanthane.

Pour bien expliquer ces résultats, il faut avoir des informations supplémentaires sur le positionnement des cations Na^{+} sur les structures des deux macromolécules étudiées. Le κ -carraghénane comporte un groupement sulfate anionique SO_3^{-2} qu'on suppose récepteur des ions Na^{+} , la question qui se pose, est-ce que ce positionnement pourrait influencer la rigidité du gel ? Selon les résultats trouvés, le sel n'a pas changé la conformation structurale du gel et la rigidité n'a pas beaucoup changé. Contrairement à la gomme xanthane qui contient les groupements pyruvate et acétate anioniques sur le squelette latéral de sa structure chimique, à une certaine concentration de sel, égale à 100 mM, la rigidité augmente d'un seul coup, ceci peut être expliqué par la formation d'un réseau tridimensionnel dû à la naissance d'interactions attractives entre le Na^{+} et les sites anioniques du xanthane.

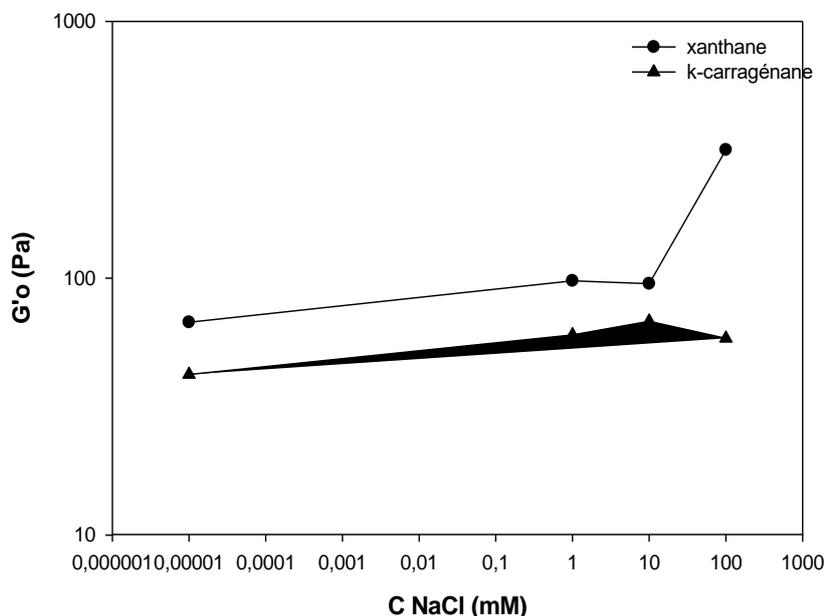


Figure 4.7 : La variation du module de conservation dans la région linéaire G'_{0} des gels de κ -carraghénane et de xanthane en fonction de la concentration NaCl à $T = 20^{\circ}\text{C}$.

4.2.3. Tests d'écoulement des gels

A l'issu des tests d'écoulement effectués sur les gels de biopolymères préparés, on a obtenues les courbes présentées sur la figure (4.8)

L'analyse de cette courbe montre que les gels ont un comportement non Newtonien. Il s'agit d'un fluide rhéofluidifiant avec une région newtonienne à faibles vitesses de cisaillement.

En régime permanent, à faible vitesse de cisaillement, les gels de k-carraghénane et de xanthane ont une viscosité constante, nommée viscosité du premier plateau newtonien η_0 , au-delà d'une vitesse de cisaillement critique le système adopte un comportement rhéofluidifiant.

Dans le domaine de cisaillement la viscosité diminue en fonction de la vitesse de cisaillement ce qui laisse supposer les forces de répulsion de cisaillement deviennent importante si bien que les macromolécules se dispersent et s'alignent partiellement suivant le sens de l'écoulement affaiblissant par la même leur résistance à cet écoulement donc le fluide est rhéofluidifiant.

Cette diminution de la viscosité étant attribuée au désenchevêtrement progressif des chaînes macromoléculaires des polysaccharides. À l'échelle microscopique, les molécules, sous l'effet de la vitesse de cisaillement ont tendance à s'aligner progressivement le long des couches ce qui favorise leur glissement relatif. Il est établi dans littérature [60.61] qu'il consiste à envisager une modification de la structure du réseau sous l'effet du gradient de vitesse (déstructuration par rupture de liaison)

A noter que les gels de xanthane sont légèrement plus visqueux, malgré l'aspect macroscopique plus ou moins coulant.

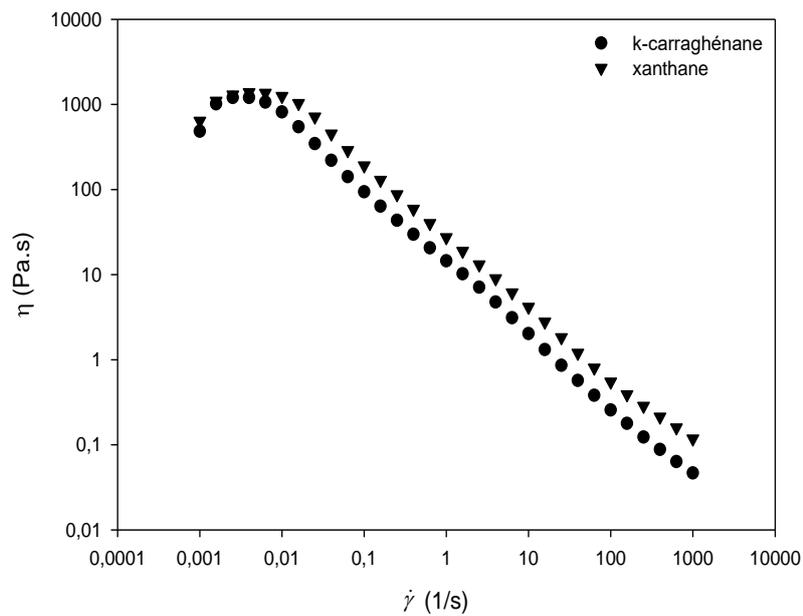


Figure 4.8 : Courbe d'écoulement de gel de xanthane et de κ -carragénane à $T = 20^\circ\text{C}$.

4.2.2. Effet de sels sur l'écoulement des gels

L'effet de la variation de la concentration du NaCl sur l'écoulement des gels de κ -carragénane et de xanthane est montré sur les courbes des figures (4.9) et (4.10).

Au vu de ces courbes, on constate que la présence du sel dans les gels n'affecte pas leurs comportements rhéofluidifiants avec la présence du premier plateau newtonien, déjà décrit.

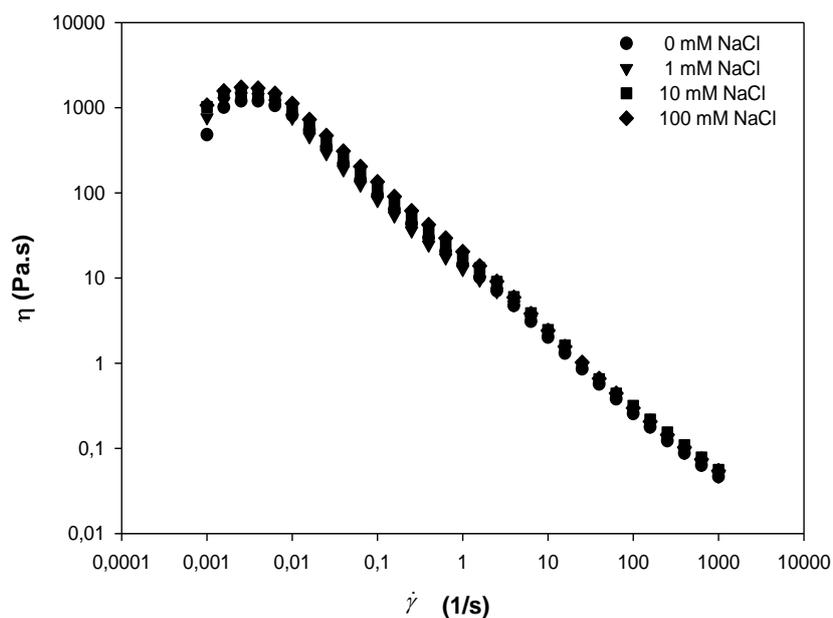


Figure 4.9 : Courbes d'écoulement des gels κ -carraghénane absence de sel et en présence de 1, 10 et 100 mM de NaCl.

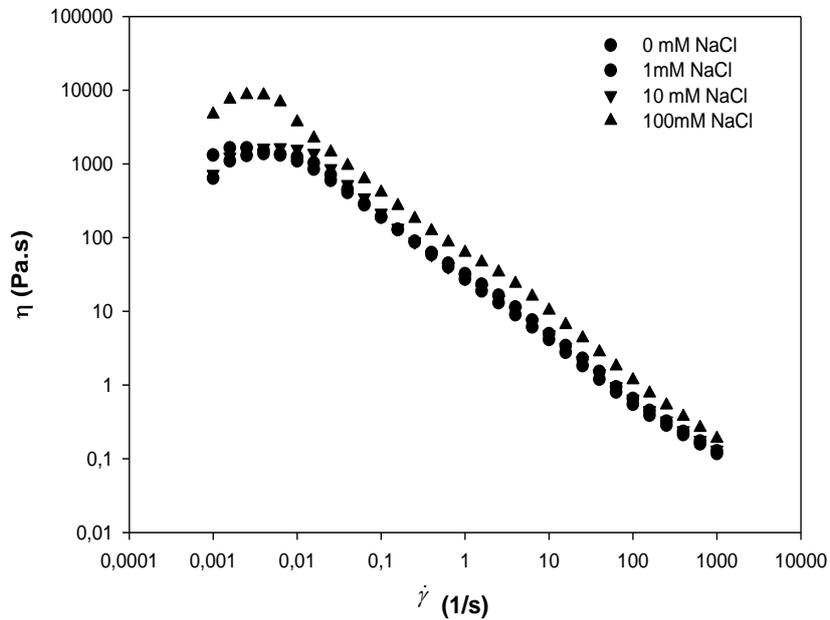


Figure 4.10 : Courbes d'écoulement des gels xanthane absence de sel et en présence de 1, 10 et 100 mM de NaCl.

Par contre, comme ça a été déjà observé dans les résultats de la viscoélasticité, à 100 mM de NaCl, la viscosité des gels de xanthane augmente considérablement. Néanmoins, la viscosité des gels du κ -carraghénane ne reste pas insensible au sel, et elle augmente légèrement avec son augmentation.

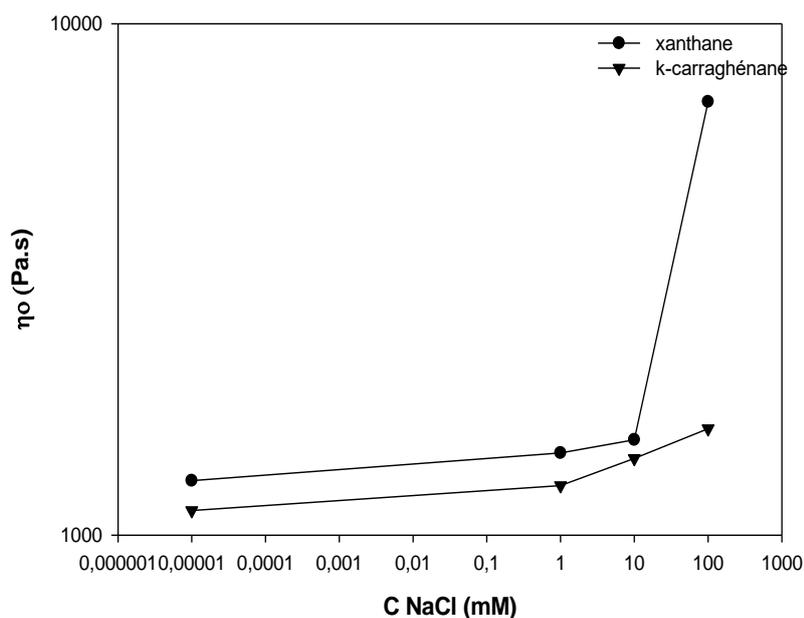


Figure 4.11 : La variation de la viscosité au repos des gels de xanthane et de κ -carraghénane en fonction de la concentration NaCl.

4.2.5 Viscoélasticité des gels en rampe de température

Les résultats des tests de viscoélasticité en rampe de température aller-retour de 20 à 80°C puis de 80 à 20°C sont présentés sur les figures ci-dessous. Le chauffage cause la dénaturation des gels de polymères, quant au refroidissement correspond à leur renaturation. Ce traitement peut causer un changement dans la conformation structurale polymérique.

L'explication de ces résultats est délicate, on va essayer de les résumer sous forme de constatations :

- G' est supérieur au G'' dans tout le domaine de température, ça veut dire que le gel n'a pas fondu à haute température.
- Les valeurs de G' et G'' sont restés quasiment constants pendant la dénaturation, elles augmentent légèrement à partir de 70°C pour le xanthane, et brusquement et d'une manière importante pour le κ -carraghénane à 75°C.
- Pendant le refroidissement, la renaturation du xanthane est accompagnée par une augmentation considérable de G' et G'' suivi d'une diminution sans récupération de l'état natif. Quant au κ -carraghénane, les valeurs de G' et G'' , restent élevées et stables.

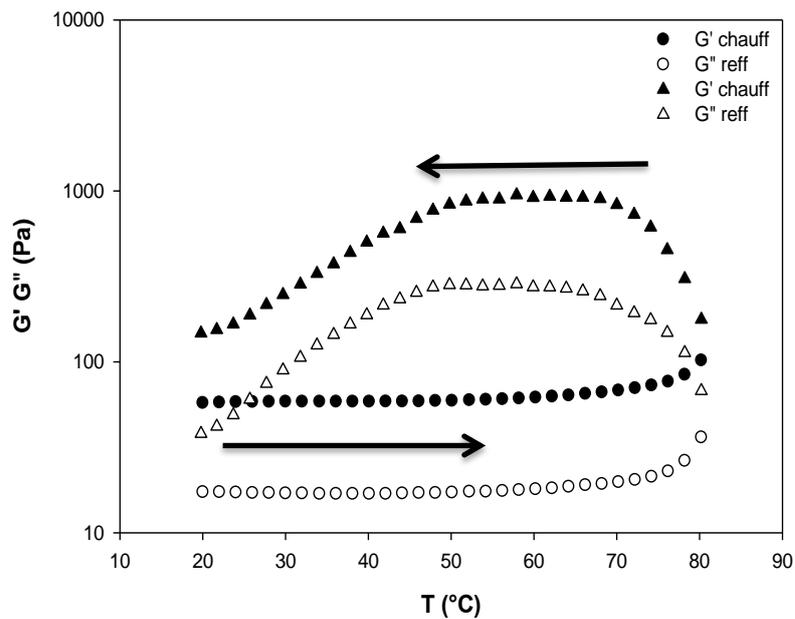


Figure 4.12: Courbes de viscoélasticités en rampe de température des gels de xanthane aller-retour à une fréquence $f = 1\text{Hz}$ et une déformation $\gamma = 1\%$

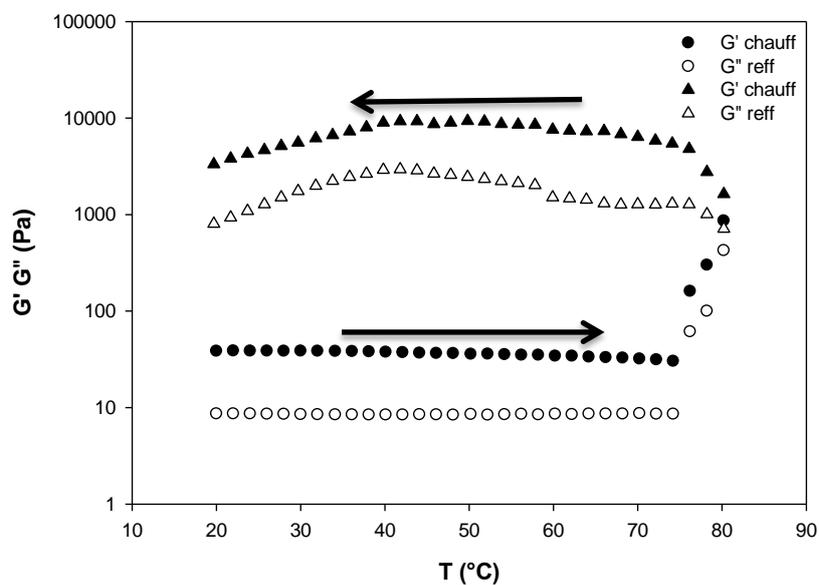


Figure 4.13 : Courbes de viscoélasticités en rampe de température des gels de κ -carraghénane aller-retour à $f = 1\text{Hz}$ et $\gamma = 1\%$

La concentration en polymère lors de la dénaturation du xanthane joue un rôle important sur sa conformation finale en solution. [62] ont ainsi noté que, pour des concentrations en polysaccharide supérieures à 10 g/L dans $0,1\text{ M NaCl}$, la dénaturation thermique d'un

xanthane natif s'accompagne d'une augmentation de la masse molaire, et non pas d'une diminution comme observée à de plus faibles concentrations. Le xanthane renaturé obtenu se caractérise également par une viscosité plus élevée que celle de la forme native, et par des propriétés viscoélastiques plus rigides. En milieu concentré, la double hélice native ne peut se dissocier que partiellement, du fait des contraintes stériques générées par les chaînes voisines. [63] ont également observé cette augmentation de masse molaire avec la concentration lors de la transition conformationnelle, et que le traitement thermique favorise les phénomènes d'agrégation. [64].

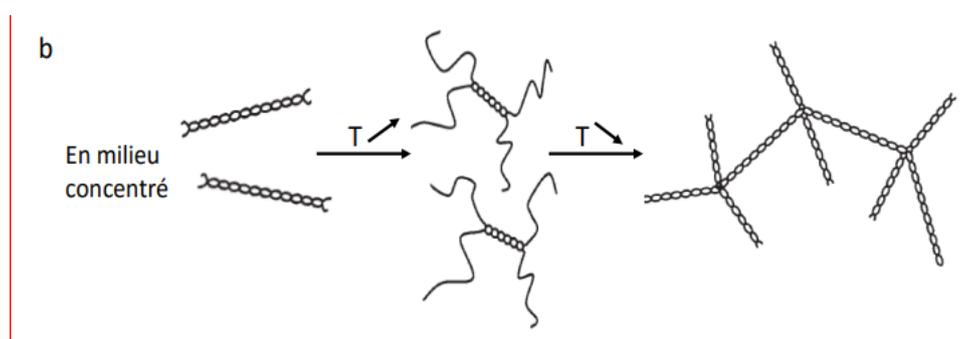


Figure 4.14 : Procédés de gélification de la gomme xanthane

Il a été trouvé dans la bibliographie que le κ -carraghénane forme des gels physiques par des liaisons non covalentes, qu'on appelle des gels thermotropiques [65]. Dans un gel thermotropique, les macromolécules de κ -carraghénane se trouvant sous forme de pelote, s'organisent en hélice par des interactions hydrophobes en refroidissant, comme c'est schématisé sur la figure (4.15). C'est la raison pour laquelle la rigidité du gel augmente en refroidissant.

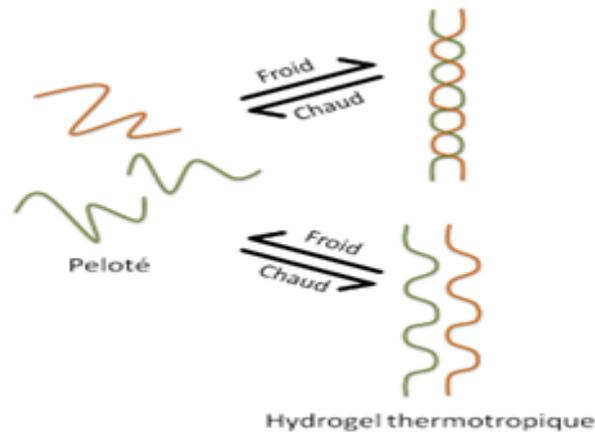


Figure 4.15 : Procédés de gélification du κ -carraghénane (gel thermotropique)

4.2.6L'effet de sel sur les rampes en température

a. Les gels de gomme xanthane

Les résultats des tests de viscoélasticité en rampe de température des gels de xanthane à différentes forces ioniques sont présentés sur les courbes de la figure (4.16).

Le comportement des gels en présence de différentes concentrations de NaCl est pratiquement le même qu'en son absence, c'est-à-dire que les gels ne fondent pas pendant le chauffage, G' reste supérieur à G'' et pendant le refroidissement, une augmentation remarquable de la rigidité est enregistrée. Il faut noter que les valeurs du module de conservation sont d'autant plus élevées que la force ionique est élevée.

La salinité favorise la création des ponts intermoléculaires lors de l'augmentation de la température et à forte concentration de sel, la forme ordonnée peut même être conservée, le sel diminue l'activité des molécules d'eau, donc leur potentiel de coordination par liaison H aux groupements latéraux.

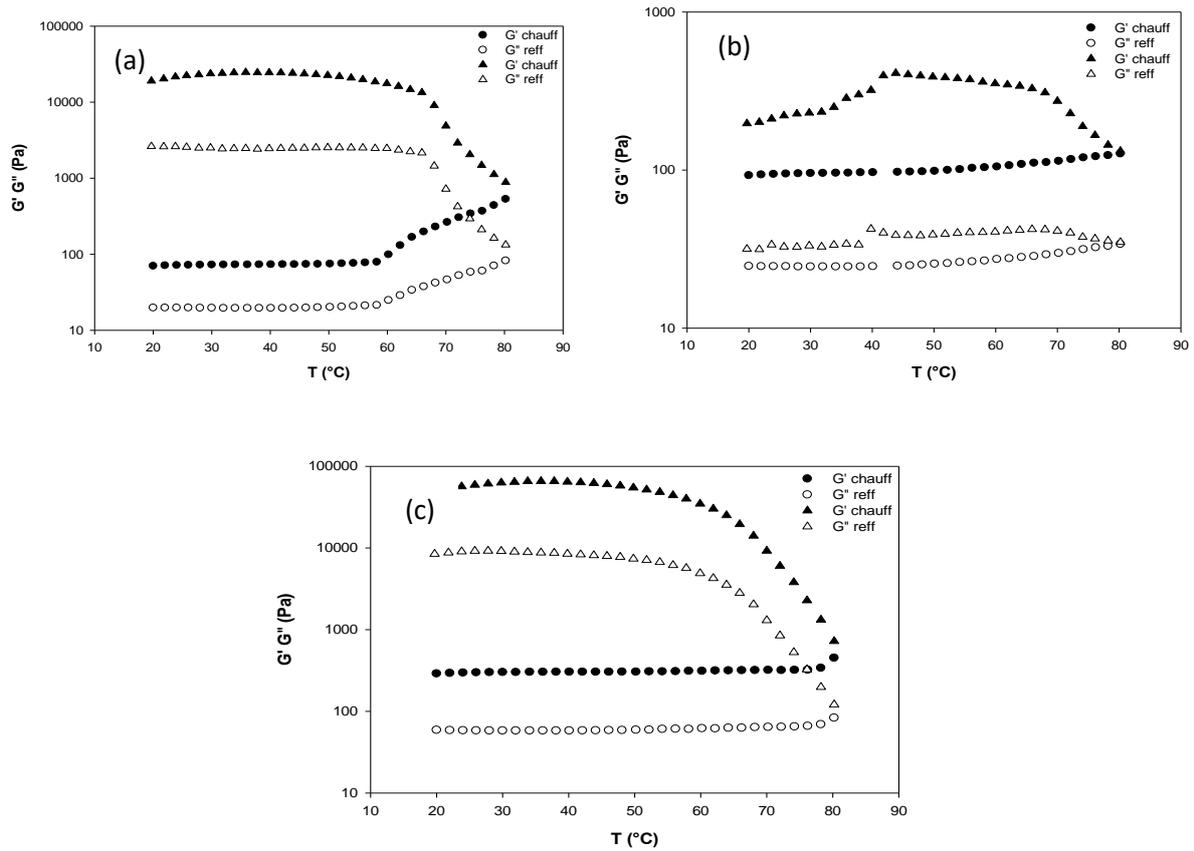


Figure 4.16 : Courbes de viscoélasticités en rampe de température des gels de xanthane aller-retour à $f = 1\text{Hz}$ et $\gamma = 1\%$ en présence de sel : (a) 1mM, (b) 10 mM et (c) 100 mM.

b- Les gels de κ -carraghénanes

Les résultats des tests de viscoélasticité en rampe de température des gels de κ -carraghénane à différentes forces ioniques sont présentés sur les courbes de la figure (4.17)

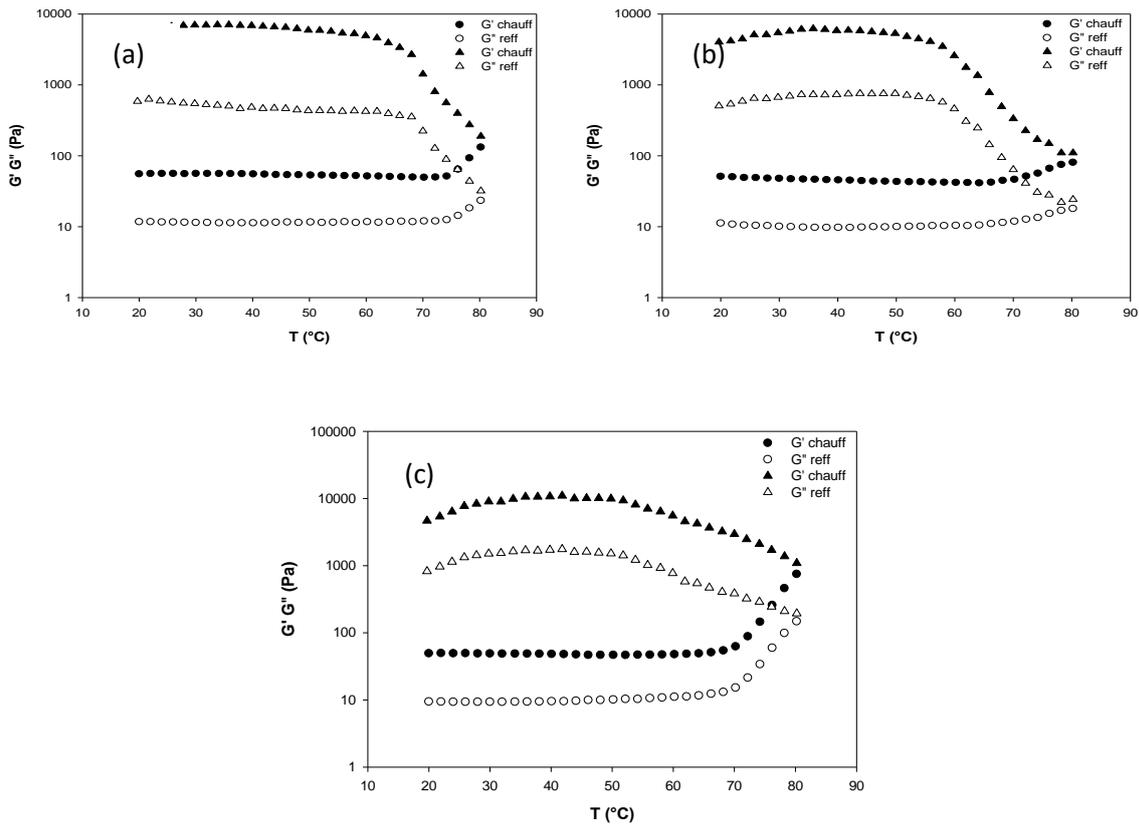


Figure 4.17 : Courbes de viscoélasticités en rampe de température des gels de κ -carraghénane aller-retour à $f = 1\text{Hz}$ et $\gamma = 1\%$ en présence de sel : (a) 1mM, (b) 10 mM et (c) 100 mM

Les gels de κ -carraghénane ionotropique, ne permettent pas aux macromolécules de revenir à l'état pilote si on augmente la température, ce procédé est décrit par deux mécanismes et il est présenté sur la figure (4.18) : le premier procédé, soumis par Morris et al [66], suggère que les ions Na^+ agglomèrent plusieurs doubles hélices ensemble et s'interagissant avec les fonctions sulfate du κ -carraghénane. Le second procédé, proposé par Smirod et Grasdalen [67], établit que les hélices simple se forment, puis les cations Na^+ s'agglomèrent les hélices en dimères ou trimères.

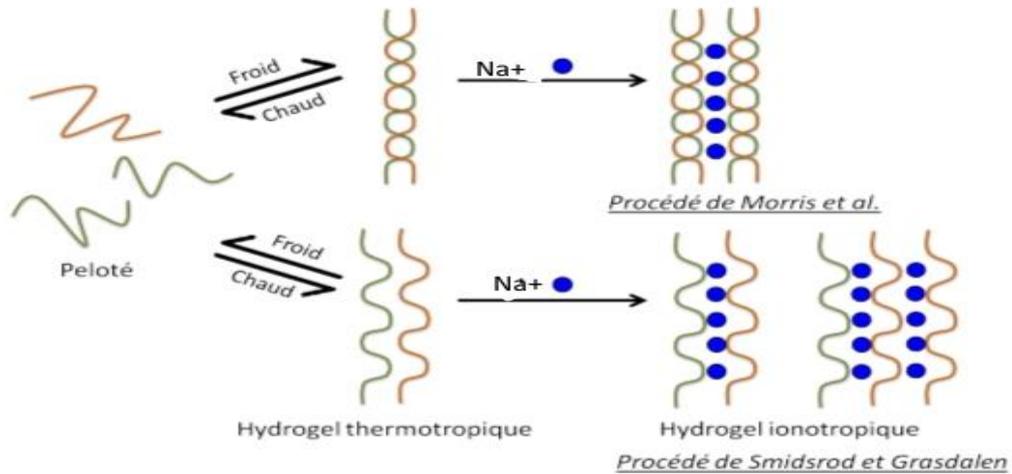


Figure 4.18 : Procédés de gélification du κ -carraghénane (gel ionotropique)

4.2.7. Etude du comportement rhéologique des mélanges xanthane/ κ -carraghénane

Les gels formés à partir des mélanges des deux biopolymères à différentes proportions présentent un comportement de solide viscoélastique, tels c'est illustré sur la figure (4.19).

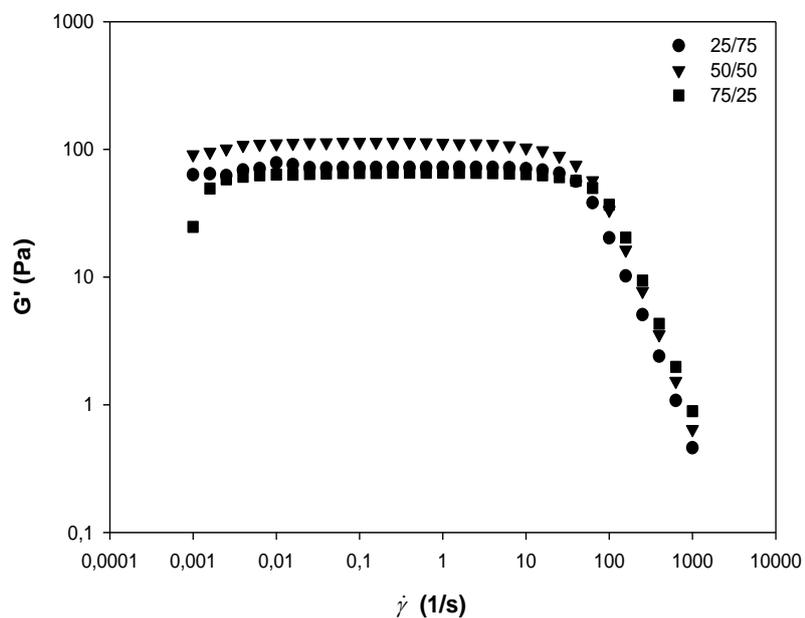


Figure 4.19 : Courbes viscoélasticité des mélanges κ -carraghénane-xanthane absence de sels
25/75, 50/50, 75/25

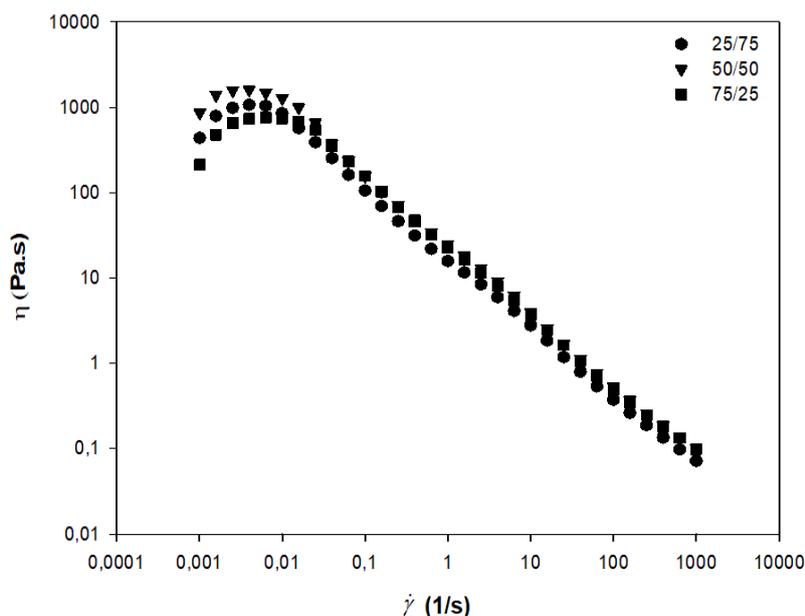


Figure 4.20 : Courbes d'écoulement des mélanges κ -carraghénane-xanthane absence de sels
25/75, 50/50, 75/25

La figure (4.20) montre que le comportement des mélanges sous écoulement est rhéofluidifiant avec un plateau pseudo newtonien à faibles vitesses de cisaillement et ce, quel que soit la proportion des deux polysaccharides.

Les deux biopolymères en mélange ont montré une parfaite synergie, leur mélange a été fait aisément, par simple agitation magnétique, et aucune ségrégation ou séparation de phases n'a été observé, même après un certain temps de conservation.

Vu, d'une part la complexation des structures conformationnelles des deux polymères, et d'autre part la ressemblance entre eux en terme de charge (anioniques tous les deux) et en structure (motif répétitif gluconique), ils sont de nature chimique similaire, il est difficile de tirer des conclusions.

L'effet de sel sur les mélanges à différentes proportion a été étudié, ainsi que les rampes en températures aller-retour, mais aucun renseignement n'a pu être tiré de cette étude.

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement des gels à base de gomme xanthane et de κ -carraghénane par différents tests rhéologique et l'étude de l'effet de sel sur ces gels, ainsi que le mélange des deux polysaccharides.

Au terme de cette étude, on a pu déterminer le poids moléculaire des deux biopolymères par une méthode expérimentale basée sur la mesure de la viscosité des solutions diluées. Les résultats trouvés par l'équation de Mark Houwink Sakurada correspondent aux intervalles théoriques.

D'après la caractérisation rhéologique des gels de ces deux biopolymères par deux tests, à savoir la viscoélasticité des gels et les tests d'écoulement, plusieurs informations ont été discernées.

Le comportement des gels au repos de κ -carraghénane et de xanthane en rampe de déformation était celui d'un solide viscoélastique, les gels du xanthane sont légèrement plus rigides que ceux du κ -carraghénane.

La variation de la force ionique a affecté le comportement rhéologique des gels. Une concentration de 100 mM de NaCl a fait augmenter la rigidité des gels par l'augmentation de G' .

Les tests d'écoulements ont montré que les gels sont quasi newtoniens à faible vitesse de cisaillement, et au de-là d'une certaine vitesse de cisaillement leur comportement est rhéofluidifiant. L'adsorption de sel sur les sites anionique des deux biopolymères a fait augmenter la viscosité des gels.

Les tests de viscoélasticité en rampe de température aller-retour de 20 °C à 80°C dans la région linéaire ont montrés une résistance au chauffage, lorsque la température augment, les valeurs de G' restent presque constantes pour tous les gels étudiés. Au refroidissement, une modification de la conformation structurale a été observée, par l'augmentation du module de rigidité G' . Cette modification a été expliquée, selon la bibliographie, par la formation d'un réseau tridimensionnelle rigide décrit par différents mécanismes.

Les tests de la viscoélasticité en rampe de déformation et en rampe de température ainsi que les tests de l'écoulement des mélanges de gels des deux polysaccharides ont montré que le

comportement des mélanges est similaire à celui de xanthane et k-carraghénane seul. Aucune information n'a pu être tirée de cette partie de l'étude, elle nécessite d'être exploitée par d'autres moyens de caractérisation.

Ce travail est loin d'être achevé, la connaissance du comportement des gels à base de polysaccharides n'est pas une tâche aisée, il faut faire plusieurs tests pour confirmer les hypothèses trouvées dans la bibliographie.

En perspectives, on recommande de déterminer d'abord les concentrations seuils définissant un système dilué, semi dilué et concentré des polymères étudiés. L'effet de la force ionique pourrait se faire avec différents sels, monovalent, divalents ou autres. Il pourrait aussi être poursuivi par l'effet de pH. Une étude zétamétrique semble être indispensable, elle pourrait nous renseigner sur les devenir des cations des sels.

Reference bibliographies

- [1] Piculell, L., Gelling carrageenans, in : Food Polysaccharides and their Applications (2nd edition), Stephen, A.M., Phillips, G.O., Williams, P. A. Eds., CRC Taylor & Francis, Boca Raton (USA), pp. 239-287 (2006)
- [2] Charlot Aurelia. Assemblages supramoléculaires à base de hyaluronane modifié chimiquement : synthèse et caractérisation physico-chimique. These de doctorat. Sciences des polymeres. Université Joseph Fourier-Grenoble (2005).
- [3] F. Gheorghe et al. Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticules produced with different methods. Biomaterials. Romania, (1999)
- [4]: https://www.polyacrylamidechina.com/fr/products/partially-hydrolyzed-polyacrylamide-ppha-for-drilling-muds.html?fbclid=iwar3niel3-s7rrw8vqktq16godj3nazqn2ejlfpimyy-cdmxnr5u7t_uuxta
- [5]: Nizar mnif : élaboration et caractérisation de mélanges complexes à base de polypropylène en vue de son écoconception et de son recyclage dans les véhicules hors d'usage, lyon (insa) (2008).
- [6] Fantanille, M., et Gnanou, Y., « Chimie et physico chimie des polymères ». Edit 2, DUNOD, Paris.546p. (2010)
- [7] Lapointe, J., « Fabrication et caractérisation d'hydrogels thermosensibles pour des applications de livraison ciblée de médicament et d'embolisation ». Ecole Olytechnique de Montréal. (2012).
- [8] Bounouira, F., Les gels, « aspects théoriques et applications faculté de médecine et de pharmacie – rabat ». Thèse du doctorat en pharmacie (2015).
- [9] Weiss P. La chimie des polymères. Société Francophone de Biomateriaux Dentaires (2009-2010).
- [10] N.C. Carpita, D.M. Gibeaut, Plant J. 3 (1993).
- [11] A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, Int. J. Biol. Macro-mol. 23 (1998)

- [12] M.GARIN, Thèse de doctorat « Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly (butylène succinate) s linéaire et branché », Université de Reims CHAMPAGNEARDENNE, (2012)
- [13] N. Jarroux, Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. Traité AM 3 580 Éditions Techniques de l'Ingénieur (2008).
- [14] Domène. S. les emballages biodégradables, fiche technique emballage, Mémoire d'ingénieur, février (2009).
- [15] Aronson. M.P, Petko. M.F, Highly. Concentrated water-in-oil emulsions: Influence of electrolyte on their properties and stability. Journal of Colloid and Interface Science. (1993).
- [16] N. Kumar, Neeraj, Polysaccharide-based component and their relevance in edible film/coating: a review, Nutr. Food Sci. 49 793–823. (2019).
- [17] Y. Zheng, W. Ren, L. Zhang, Y. Zhang, D. Liu, Y. Liu, A Review of the Pharmacological Action of Astragalus Polysaccharide, Front. Pharmacol. 11 1–15. <https://doi.org/10.3389/fphar.2020.00349>. (2020)
- [18] Rohit, R.B., Riyaz , A.M ., Osmani, A M.,. Review on Natural Polysaccharide Based Particulate Drug Delivery Systems: An Inimitable Tactic in Novel Drug Delivery Systems. International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research. 5(4), 138-155,(2014).
- [19] CHAMI Souheyla, Thèse Doctorat « : Étude des propriétés et comportement rhéologiques de mélanges à base de polysaccharides, utilisés comme additifs dans l'industrie pétrolière » (2021)
- [20] Yugandhar Parepalli1, Murthy Chavali, Polysaccharides as Nano Drug Carriers, Division of Chemistry, Department of Sciences and Humanities, Vignan University (VFSTR), Vadlamudi, Guntur 522 213 Andhra Pradesh, INDIA (2013).
- [21] Emmanuel Rouy, THÈSE «formulation d'un gel oxydant à matrice organique applicable à la décontamination nucléaire propriétés rhéologique, acido-basique et ozonolyse de la matrice » page 27, (2003).
- [22] <https://www.insectimages.org/collections/viewcollection.cfm?&coll=72336>.

[23] Morris, E.R., Rees, D.A., Young, G., Walkinshaw, M.D., Darke, A. Order-disorder transition for a bacterial polysaccharide in solution. A role for polysaccharide conformation in recognition between *Xanthomonas* pathogen and its plant host. *Journal of Molecular Biology*, 110(1), 1-16. (1977).

[24] ABDELDAIM Anfel ,BOUKHEDIMI Amina, master «Mise en place d'un hydrogel thermosensible pour la libération prolongée d'un principe actif » p 15-16, (2015/2016) .

[25] YOUSFI Selma RAHAL ;Dalila Master . «formulation et caractérisons d'un emulgel a base l'hile de noyau de daties» p35. (2015)

[26] Person J. " Algues", filières du future, livre turquoise. (2010).

[27] Merveille C, Djamen N. Etude structurale et rhéologique des systèmes mixtes caséinates/carraghénanes. Autre. Université du Maine. (2011).

[28] Cécile AMARGIER-HUIN.These de doctorat. « Contribution à la mise au point d'un biomatériau de comblement à base de hyaluronate pour la réparation du cartilage » (2015).

[29] N. S. Anderson, T. C. Dolan, and D. A. Rees, "Carrageenans. Part VII. Polysaccharides from *Eucheuma spinosum* and *Eucheuma cottonii*. The covalent structure of ι -carrageenan," *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, pp. 2173–2176, (1973).

[30] C. Bellion, G. Brigand, J.-C. Prome, D. Welti, and S. Bociek, "Identification et caractérisation des précurseurs biologiques des carraghénanes par spectroscopie de RMN¹³C," *Carbohydrate research*, vol. 119, pp. 31–48, (1983).

[31]L. Carraghénanes, "Les carraghénanes." [Online]. Available: <http://tpegelification.emonsite.com/pages/les-carraghenanes.html>. (Accessed: 07-Mar-2020).

[32] Marion Guibet. « Analyse structurale des carraghénanes par hydrolyse enzymatique ». *Biochimie, Biologie Moléculaire*. Université de Bretagne Occidentale, (2007). Français.

[33] H. Tsoetzo. "Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de nanocomposites et synthèse de graphène dopé"(2017).

[34] Jiao, G., Yu, G., Zhang, J., & Ewart, H. S. Chemical structures et bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae. *Marine drugs*, 9(2), 196-223. (2011).

[35] Marion Guibet. Analyse structurale des carraghénanes par hydrolyse enzymatique. Biochimie, Biologie Moléculaire. thèse doctorat, Université de Bretagne Occidentale. Français, (2007)

[36] Sandrine GARON-LARDIERE « Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales) » (2004)

[37] Anne-cécile PETT Ingénieur ENSCR « Modification d'un exo polysaccharide bio synthétisé par une bactérie issue des écosystèmes hydrothermaux profonds », thèse doctorat, université de RENNES1, Ecole Nationale Supérieure de chimie de rennes (ENSCR), p 137 (16/12/2005)

[38] MEKIDECHE Rim, KADI Meriem Master. « Modification chimique de la gomme Agar et son utilisation comme excipient pharmaceutiques » P 12. (2020).

[39] Mohand Chalal. Structure multi-échelle et propriétés physico-chimiques des gels de polymères thermosensibles. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, (2011).

[40] Bounouira.F, les gels, aspects théoriques et applications, thèse doctorat, faculté de médecine et de pharmacie, université Mohammed V - RABAT, (2015).

[41] Bernstein, R. E., Cruz, C. A., Paul, D. R., & Barlow, J. W. LCST behavior in polymer blends. *Macromolecules*, 10(3), 681-686. (1977).

[42] M. M. Coleman, J.F.Graf, P.Painter." Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends". Paris: Technomic, p20-46,(1991).

[43] Akhtar MF, Hanif M, Ranjha NM. Methods of Synthesis of hydrogels: A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*; 24: 554-559, (2016)

[44] Ahmed EM. Hydrogel: Preparation, characterization and applications: A review. *Journal of Advance Research*; 6: 105-121, (2015).

[45]. Das N. Preparation Methods and Properties: a review. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*; 5(3):0975-1491,(2013).

- [46]. Chirani N, Yahia LH, Gritsch L. et al. History and Applications of Hydrogels. Journal of Biomedical Science; 4:2, (2016)
- [47] Zhu T et al. Recent Progress of Polysaccharide-Based Hydrogel Interfaces For Wound Healing and Tissue Engineering. Advanced Materials Interfaces. (2019)
- [48]Honore T..Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de anocomposites et synthèse de graphène dopé. Chimie organique. Normandie Université. Français. <NNT 2017NORMC216>(2017)
- [49] Kobayashi T., Uchimura K., Koide O., Deguchi S. and Horikoshi K. Genetic and Biochemical Characterization of the Pseudoalteromonas tetradonis Alkaline kappaCarrageenase. Bioscience Biotechnology and Biochemistry 76, 506-511 ,(2012).
- [50] XUAN THANG LE, thèse « Étude du mécanisme de gélification du gel couplé β lactoglobuline/gomme xanthane et des propriétés du gel »p 22-23, 2014
- [51].James Freeman Steffe Méthodes rhéologiques en génie des procédés alimentaires. Freeman Press. ISBN 978-0-9632036-1-8(1er janvier 1996).
- [52]. Beris, AN; Giacomini, "πάντα ῥεῖ: Tout coule". Rhéologie appliquée. 24 52918. doi : 10.3933 / ApplRheol-24-52918 . S2CID 195789095 AJ (2014).
- [53] Touzouirt.S, Formulation d'un gel anti-inflammatoire et bactéricide à base d'Alkylphénol, thèse magister, faculté de Génie des procédés chimiques et pharmaceutiques, Université M'hamed Bougara Boumerdes. (2009).
- [54] Oviatt H.W, and BRANT. D., "AThermal treatment of semi-dilutexanthan solutions yieldsweakgels withpropertiesresemblinghyaluronicacid ".Int, J, of Biol, Macromol, 15, 3–10, (1993)
- [55] XUAN THANG LE THESE DOCTORAT en sciences et technologie des aliments université Laval « Étude du mécanisme de gélification du gel couplé β lactoglobuline/gomme xanthane et des propriétés du gel » Canada (2014).

- [56] Rudin, A. and P. Choi. *The Elements of Polymer Science And Engineering* 3 ed. Waltham, MA. Academic press. (2012).
- [57] Martin Alberto Masuelli. Mark-Houwink Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperature, *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry* (2014).
- [58] L. Fan et al., "Synthesis, characterization and properties of carboxymethyl kappacarrageenan," *Carbohydrate polymers*, vol. 86, no. 3, pp. 1167–1174, (2011).
- [59] Tinland, B.; Rinaudo, M. Dependence of the Stiffness of the Xanthan Chain on the External Salt Concentration. *Macromolecules* (1989, 22, 1863–1865).
- [60] F. Belalia et N.E.Djelali. Synthèse, caractérisation, et application d'un biopolymère à base d'alginate. Thèse de magister, 63-73, (2011)
- [61] I. Marzouk Trifi. Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, (2012).
- [62] Capron, I.; Brigand, G.; Muller, G., Thermal denaturation and renaturation of a fermentation broth of xanthan: rheological consequences. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 215-225, (1998).
- [63] Matsuda, Y.; Biyajima, Y.; Sato, T., Thermal denaturation, renaturation, and aggregation of a double-helical polysaccharide xanthan in aqueous solution. *Polymer Journal*, 41, 526-532. (2009)
- [64] Audrey ROY., Synthèse et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane. Thèse docteur de l'université du haver, (2015).
- [65] Honore T. Valorisation des polysaccharides marins : élaboration de anocomposites et synthèse de graphène dopé. *Chimie organique. Normandie Université. Français. <NNT 2017NORMC216>* (2017)
- [66]. Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, C. J. *Mol. Biol.* 138, 349, (1980).
- [67]. Te Nijenhuis, K. *Adv. Polym. Sci.* 130, 1, (1997).

