

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 GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

**Elaboration des biopolymères fonctionnalisés
en vue de leur application en nanotechnologie**

Présenté par :

BOUCENA Manel

CHAILI Hind

Encadré par :

Dr SKENDER Abdelhak

Année universitaire 2017/2018

RESUMÉ

Cette étude concerne la modification chimique de trois polysaccharides pour leurs conférer des propriétés amphiphiles par le biais d'une substitution nucléophile en greffant ainsi des groupements hydrophobes (noyau aromatique), où une caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge et UV-visible a mis en évidence les groupements benzyliques introduits au niveau de la chaîne polysaccharidique. Cependant, l'application des biopolymères ainsi obtenus semblent avoir une aptitude à stabiliser les systèmes dispersés notamment les nanotubes de carbone (NTCs) qui présentent une solvophobie remarquable. Nous avons donc choisi pour une substitution nucléophile sur la chaîne latérale macromoléculaire des trois polysaccharides par des groupements hydrophobes ayant un noyau aromatique (anhydride phtalique, diphenyle anhydride maléique et epichloridrine/phénol) pour disperser les NTCs en phase aqueuse. Il semble admis que le noyau aromatique interagit fortement avec la surface des nanotubes par des interactions hydrophobiques, ce qui empêche donc leur agglomération.

Mots clés : polysaccharides, hydrocolloïdes, modification chimique, interactions.

ABSTRACT

This study concerns the chemical modification of three polysaccharides to give them amphiphilic properties by means of a nucleophilic substitution, thus grafting hydrophobic groups (aromatic nucleus), where a structural characterization by infrared and UV-visible spectroscopy revealed the benzyl groups introduced at the level of the polysaccharide chain. However, the application of the biopolymers thus obtained may have an ability to stabilize the dispersed systems including carbon nanotubes (NTCs) which exhibit remarkable solvophobia. We therefore chose for nucleophilic substitution on the macromolecular side chain of the three polysaccharides by hydrophobic groups having an aromatic ring (phthalic anhydride, diphenyl maleic anhydride and epichloridin / phenol) to disperse the NTCs in aqueous phase. It seems accepted that the aromatic nucleus interacts strongly with the surface of the nanotubes by hydrophobic interactions, which thus prevents their agglomeration.

Key words: polysaccharides, hydrocolloids, chemical modification, interactions.

ملخص

تتعلق هذه الدراسة بالتعديل الكيميائي لثلاثة أنواع من السكريات لإعطائهم خصائص محبة للجهتين من خلال إحلال نيوكليوفيلي ، وبالتالي تطعيم مجموعات مسعورة (نواة أروماتية) ، حيث كشف التوصيف الهيكلي بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية المرئية إلى مجموعات البنزيل التي أدخلت على مستوى سلسلة عديد السكاريد. ومع ذلك ، فإن استخدام البوليمرات الحيوية التي تم الحصول عليها وبالتالي قد يكون له القدرة على تثبيت الأنظمة المشتتة بما في ذلك الأنابيب النانوية الكربونية التي تحمل رهاب الميل.

لذلك اخترنا إحلال نواة نيوكليوفيلية على السلسلة الجانبية الجزئية للعديد السكريات الثلاثة بواسطة مجموعات مسعور لها نواة عطرية (أنهيدريدفتاليك ، أنهيدريد ماليك ثنائي فينيل وبيكلوروهيدرين/فينول) لتفريق الأنابيب النانوية الكربونية في المرحلة المائية. يبدو من المقبول أن النواة العطرية تتفاعل بقوة مع سطح الأنابيب النانوية عن طريق تفاعلات مسعور ، مما يمنع بالتالي تكتلها.

الكلمات المفتاحية: عديد السكريات ، غرواني مائي، التعديل الكيميائي ، التفاعلات.

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et le très miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur le monsieur qui a su créer entre nous une alchimie surprenante, le monsieur qui a su être patient et positif Dr A. SKENDER. Ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail ont été déterminants.

En particulier nous lui sommes profondément reconnaissant pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené à bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs critiques et remarques constructives.

Au monsieur avec qui nous avons passé un bon semestre d'études, le monsieur qui nous a éclairé le chemin, le monsieur qui n'a jamais douté de nos capacités Mr M. FETTAKA.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

MANEL et HIND.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier. Vous m'avez accordé la liberté d'action et la patience nécessaires pour réaliser ce travail.

A mes sœurs et mon frère pour leur encouragement.

A tous les professeurs qui m'ont enseigné et qui par leurs compétences m'ont soutenu dans la poursuite de mes études.

A mes camarades de formation pour tous ces agréables moments passés ensemble.

A tous mes Ami(e)s que j'aime tant, Pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

HIND.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi une source de courage et de générosité.

Mes amies pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.

MANEL.

TABLE DES MATIÈRES

RESUMÉ	
REMERCIEMENTS	
DÉDICACES	
TABLE DES MATIÈRES	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LES POLYSCCHARIDES	4
I.1.Introduction	4
I.2.Définition :	4
I.3.Description Structurale des polysaccharides :	4
I.3.1. Les polysaccharides de structure :	5
I.3.2.Les polysaccharides de réserve :	5
I.4.Les cyclodextrines :	6
I.5. Propriétésphysico-chimiques des polysaccharides :	6
I.6. Les polysaccharides hydrosolubles (hydrocolloïdes) :	7
I.7. Classification des gommés suivant leur origine	8
I.8. Propriétés fonctionnelles des gommés	9
I.9. Structure et conformations des gommés polysaccharidiques.	12
I.10. Relation structure-fonctionnalités des gommés	13
I.11. La gomme de xanthane :	14
I.12. Gomme arabeque :	15
I.13. Le dextrane	16
CHAPITRE II : FONCTIONNALISATION DES POLYSACCARIDES	18
II.1. Introduction :	18
II.2. Principales méthodes de fonctionnalisation des polysaccharides :	18
II.2.1. Modification chimique :	19
II.2.2. Modification physique	22
II.3. Effet de la fonctionnalisation sur les propriétés polysaccharides	23
II.3.1. Effet de la fonctionnalisation sur la bioactivités des polysaccharides	23
II.4. Conclusion	23

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	25
III.1.Introduction	25
III.2.Matériel et méthodes	25
III.2.1. les polysaccharides.	25
III. 2.2. Fonctionnalisation chimique en phase organique	27
III.2.3. Modification chimique en phase aqueuse	31
III.4. Caractérisation des trois polysaccharides xanthane modifiée :	31
III.4.1. Par spectroscopie infrarouge (FT-IR) :	31
III.4.2. Par spectroscopie UV-Visible :	31
III.4.3.Le potentiel Zeta :	32
III.5.L'application	32
CHAPITRE IV RESULTATS ET DISCUSSIONS	33
IV.1. Spectres infrarouges des dérivés fonctionnalisés :	33
IV.2.La spectroscopie ultraviolet-visible	38
IV.3 Application des dérivés fonctionnalisés pour la dispersion des NTCs	45
CONCLUSION	50
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. :Différents types de liaison osidique dans les polysaccharides (a) liaison de configuration β (b) liaison de configuration	4
Figure I.2. : Structure de l' α -amylose (a) et de l'amylopectine(b).	5
Figure I.3. :Structure chimique des cyclodextrines naturelles [12,13]	6
Figure I.4. :Relation entre l'orientation relative des liaisons et des résidus demonosaccharides et la nature des structures des polysaccharides à l'état solide.	12
Figure I.5. :Gomme xanthane	14
Figure I.6. :Gomme arabique	15
Figure I.7. : Structure de base du dextrane	16
Figure II.1. : Modification physique : Chaînes moléculaires dégradées depolysaccharides.	22
Figure II.2 : Amélioration de la solubilité en greffant des groupements hydrophiles (HG).	23
Figure III.1. : Structure chimique de la gomme de xanthane.	26
Figure III.2. :Structure chimique de la gomme arabique	26
Figure III.3. :Structure chimique de dextrane.	27
Figure III.4. :Structure chimique de l'anhydride phtalique.	27
Figure III.5 : Structure de L'anhydride diphényle maléique.	28
Figure III.6. :structure de L'Épichlorohydrine :	28
Figure III.7. : Dispersion des trois biopolymères	29
Figure III.8. : modification chimique des polysaccharides en phase organique.	30
Figure III.9. : La solution (biopolymère dispersé) et le réactif sous la même température	30
Figure III.10. :séparation de phases	30
Figure III.11. : produit filtré et modifié	31
Figure IV.1. :Spectre FTIR du Xnt natif /XntAPH	33
Figure IV.2. : Spectre FTIR du Xnt natif/XntAPHM	34
Figure IV.3. :Spectre FTIR de Xnt natif/ XntEPH	34
Figure IV.4. :Spectre FTIR de GA natif /GAAPH	35
Figure IV.5. : Spectre FTIR de la GA natif/GAAPHM.	35

Figure IV.6. :Spectre FTIR de la GA Natif/GA EPH.	36
Figure IV.7. :Spectre FTIR du Dex natif/DEXAPH.	36
Figure IV.8. : Spectre FTIR du Dex natif/DEXAPHM.	37
Figure IV.9. :Spectre FTIR de Dex natif/ DEXEPH.	37
Figure IV.10. :La dispersion des NTCs par les polysaccharides fonctionnalisés.	38
Figure IV.11. :Dispersion des NTCs par le xanthane natifs et fonctionnalisé par les trois réactifs	39
Figure IV.12. :Dispersion des NTCs par la gomme arabique native et fonctionnalisé par les trois réactifs	41
Figure IV.13. :Dispersion des NTCs par le dextrane natifs et fonctionnalisé par les trois réactifs	42
Figure IV.14. :Exemple sur un graphe de distribution de taille des NTCs.	43
Figure IV.15. : Spectre UV/Visible de Xnt Natif/Xnt EPH.	44
Figure VI 16. : Dispersion des NTCs avec le Xnt fonctionnalisé par les trois recatifs.	46
Figure VI.17. : Dispersion des NTCs avec la GA fonctionnalisée par les trois réactifs.	46
Figure VI.18. : Dispersion des NTCs avec le Dext fonctionnalisée par les trois réactifs.	47
Figure VI.19. : Dispersion des NTCs avec les biopolymères par l'APH.	47
Figure VI.20. : Dispersion des NTCs avec les biopolymères par l'APHM.	48
Figure VI.21. : Dispersion des NTCs avec les biopolymères par l'EPH.	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Classification des gommés selon leur origine et leur composition en monomères constitutifs.	9
Tableau II.1. La partie de la modification chimique des polysaccharides.	20
Tableau IV.1. La longueur d'onde et l'absorbance de la GA native.	40
Tableau IV.2. : La longueur d'onde et l'absorbance de la GA fonctionnalisés avec l'APHM.	40
Tableau IV.3 : La longueur d'onde et l'absorbance de GA fonctionnalisée avec l'APH.	40
Tableau IV.4. : La longueur d'onde et l'absorbance du dextrane natif.	41
Tableau IV.5. : La longueur d'onde et l'absorbance du Dext fonctionnalisés avec l'APH.	41
Tableau IV.6. : La longueur d'onde et l'absorbance du Dext fonctionnalisés avec l'APHM.	42
Tableau IV.7. : La longueur d'onde et l'absorbance du GA fonctionnalisés avec l'EPH	43
Tableau IV.8. : La longueur d'onde et l'absorbance du Xnt fonctionnalisés avec l'EPH	44
Tableau IV 9. : Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% de dérivé de Xnt et 0,02% la concentration initiale des NTCs .	46
Tableau IV.10. : Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% de dérivé de GA et 0,02% la concentration initiale des NTCs .	46
Tableau IV .11. : Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% de dérivé de Dext et 0,02% la concentration initiale des NTCs.	47
Tableau IV.12 : Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% des biopolymères fonctionnalisés avec APH et 0,02% la concentration initiale des NTCs .	48
Tableau IV.13. : Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% des biopolymères fonctionnalisés avec APHM et 0,02% la concentration initiale des NTCs .l'EPH.	48
Tableau IV.14. : Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% des biopolymères fonctionnalisés avec EPH et 0,02% la concentration initiale des NTCs.	49

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

°C : Degré Celsius

DMF : N,N-Diméthylformamide

d : Diamètre des NTCs

E : Eau

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

g : Gramme

h : Heure

M : Molaire

m : Masse

MHz : Mégahertz

min : Minutes

ml : Millilitre

nm : Nanomètre

ppm : Partie par million

T_m : Température de fusion

XA : Xanthane natif

XAPH : Xanthane fonctionnalisé par l'anhydride phtalique.

G.A : La gomme arabique.

GAPH : la gomme arabique fonctionnalisé par l'anhydride phtalique.

Dex : le dextrane .

DexPH : le dextrane fonctionnalisé par l'anhydride phtalique.

NTCs : les nanotubes de carbones.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement des nanotechnologies recèle un potentiel considérable d'avancées des connaissances et de transformations positives dans notre vie quotidienne : nouveaux outils de diagnostic médical, médicaments mieux ciblés notamment pour combattre les tumeurs cancéreuses ou d'autres maladies graves comme le Sida, saut technologique porteur de percées nouvelles dans les technologies de l'information et de la communication, matériaux à la fois plus solides, plus résistants et mieux formables ou déformables, ouverture à des progrès substantiels dans le domaine des économies d'énergie et des énergies nouvelles qui conditionnent notre futur, etc., sont quelques exemples des bienfaits qu'elles peuvent apporter.

D'ores et déjà, des produits issus des nanotechnologies commencent à peupler notre présent : textiles antitaches ou à imperméabilité renforcée, crèmes solaires protectrices, huiles anticholestérols, etc., la liste, déjà conséquente, de leurs premières applications ne cesse de s'allonger.

Elles s'ouvrent sur un monde où les frontières traditionnelles entre la physique, la chimie, la biologie et l'ingénierie s'estompent voire disparaissent, où l'inerte et le vivant se rejoignent, où les lois de la physique quantique deviennent, en quelque sorte perceptibles immédiatement. D'un côté, chacun peut déceler dans le développement des nanotechnologies le moteur d'un progrès dont nous n'entrevoions probablement que les balbutiements. Mais, de l'autre elles suscitent des craintes et portent à s'interroger. Ainsi, des inquiétudes que nous ne devons pas passer sous silence, s'expriment dans le débat public. Si toutes les grandes avancées scientifiques et technologiques sont porteuses de conséquences ambivalentes, les nanotechnologies ne font pas exception à cette règle. Il est néanmoins indispensable, puisque des craintes s'expriment à propos des nano objets ou des nanoparticules industrielles, démontrer qu'elles sont prises en compte :

- en leur apportant les réponses scientifiques permettant de ne pas laisser se développer des peurs infondées ;
- en démontrant, tout au long de la chaîne décisionnelle, la volonté de prendre l'ensemble des précautions, sécurités et mesures préventives nécessaires pour minimiser les risques éventuels ;

- en développant au maximum l'information du public, la transparence et le débat citoyen.

En effet, pour comprendre ces nouvelles propriétés de la matière et fabriquer des nanocomposants de manière fiable, il est nécessaire de pouvoir observer le nano-monde. L'appareil qui permet cette fascinante exploration parmi les atomes, c'est la microscopie à effet tunnel, inventé par Gerd Binnig et Heinrich Rohrer en 1981. Ensuite est apparu le microscope à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy). Celui-ci est généralement préféré à son prédécesseur, notamment parce qu'il offre la possibilité d'observer des surfaces non conductrices. Cela est particulièrement intéressant pour l'analyse des polymères et des matériaux biologiques (ADN).

A cette échelle, une forme remarquable de nouveaux matériaux a fait l'objet de recherches dans plusieurs domaines compte tenu de leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles : les nanotubes de carbone (NTCs) ont été mis à l'épreuve dans plusieurs domaines et pour des applications variées, de par leur structure particulière, un nanotube de carbone présente un espace interne pouvant contenir des molécules de taille importantes. Les chercheurs ont donc pensé à se servir des nanotubes comme d'une boîte dans laquelle seraient placés des médicaments ou des toxines. A l'extérieur du tube se trouveraient des molécules qui réagiraient avec certaines cellules précises (ici les cellules malades) afin de déposer directement les médicaments en contact avec les cellules ciblées, cela a permis de développer une chimie de greffage et c'est notre objectif et sont intrinsèquement insolubles, s'agglomèrent et sédimentent rapidement dans l'eau et la plupart des solvants organiques.

Dans ce contexte précis et afin de contribuer à cette problématique, cette présente étude consiste à mettre au point de nouveaux polymères d'origine naturelle afin de faire disperser les NTCs ; À noter que très peu d'études s'est intéressées aux polymères naturels en raison de leur prix relativement élevé et leur mode de fonctionnalisation qui semble difficile à réaliser due à plusieurs critères, notamment, la poly-fonctionnalité et les effets physiques comme la transition de conformation de ces macromolécules.

Dans ce travail, nous avons choisi trois biopolymères de la famille des polysaccharides qui sont comme suit : la gomme de xanthane, la gomme arabique et le dextrane ayant de différentes propriétés physico-chimiques, où leurs comportements en phase aqueuse sont très différents et semblent parmi les meilleurs candidats pouvant accomplir cette tâche, où leur modification chimique peut améliorer leurs caractéristiques intrinsèques des systèmes dispersés. Par

ailleurs, ils peuvent ainsi combiner les propriétés des contreparties synthétiques ajoutées avec leur biocompatibilité intrinsèque afin de leur conférer des propriétés amphiphiles très particulières

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de fonctionnaliser hydrophobiquement avec trois dérivés (anhydride diphénylmaléique, anhydride phtalique, épichlorhydrine/phénol), certains paramètres très spécifiques ont été pris en considération dans cette modification chimique et qui peuvent ainsi induire des propriétés physico-chimiques importantes aux systèmes dispersés.

Ce mémoire est structuré en deux parties : une partie bibliographique et une autre expérimentale.

La première partie théorique comprend deux chapitres sur les polysaccharides, leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que leurs modes de fonctionnalisation, des généralités sur les gommes (hydrocolloïdes). Dans le deuxième chapitre nous nous sommes concentrés en particulier sur la modification et la fonctionnalisation des polysaccharides (les mécanismes d'action, les propriétés ainsi induites par certains types de réactions)

La deuxième partie expérimentale est constituée par le matériel utilisé et les méthodes pour la mise en œuvre de ces nouveaux biopolymères, et les principaux résultats obtenus. Enfin, une conclusion générale est présentée, où elle résume les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire et donnera les différentes perspectives pour des futures études.

CHAPITRE I
LES POLYSCCHARIDES

CHAPITRE I : LES POLYSACCHARIDES

I.1.Introduction

L'étude de la physico-chimie des polysaccharides connaît un intérêt croissant depuis plusieurs décennies, notamment en France au CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales) de Grenoble [1,2] en raison de la multiplicité de leurs origines, de leurs propriétés et applications. Récemment, leur potentiel d'application s'est encore accru dans un contexte de limitation des réserves mondiales de pétrole pour la production de polymères synthétiques. Le comportement des polysaccharides en solution est largement déterminé par leur structure et les conditions du milieu, ainsi que leur aptitude à être modifié constitue un atout majeur pour optimiser leur application.

I.2.Définition :

Les polysaccharides, encore appelés polyholosides ou glycanes, constitués d'enchaînements linéaires ou ramifiés d'unités saccharides, connectées par liaison dite liaison glycosidique, qui libèrent par hydrolyse un très grand nombre d'oses (sucres). On distingue :

- Les polysaccharides homogènes ou les homo-polysaccharides (ou homoglycanes) résultant de la condensation d'un grand nombre d'un même ose.
- Les polysaccharides hétérogènes ou les hétéro-polysaccharides (ou hétéroglycanes), qui résultent de la condensation de divers types d'oses (jusqu'à cinq à six types d'oses différents).

I.3. Description Structurale des polysaccharides :

La connaissance de la structure primaire des polysaccharides comporte essentiellement :

- La détermination de la nature des oses.
- La détermination de la configuration α ou β de la liaison osidique (**Figure.I.1**).

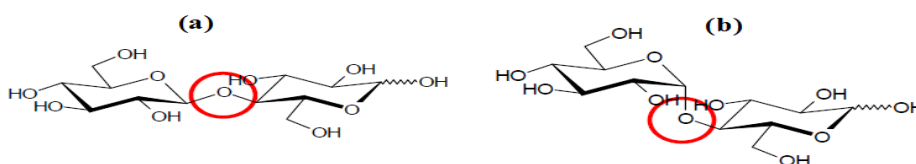


Figure.I.1. Différents types de liaison osidique dans les polysaccharides : **(a)** liaison de configuration β ; **(b)** liaison de configuration α [3,4].

Cependant, la chaîne saccharidique constituée d'enchaînements linéaires ou ramifiés d'unités saccharides, avec une diversité fonctionnelle polyvalente, les polysaccharides peuvent être classés selon leurs activités ainsi que leurs propriétés physico-chimiques comme suit.

I.3.1. Les polysaccharides de structure :

Ce sont ceux qui confèrent aux cellules (végétales ou animales), aux organes ou aux organismes une stabilité mécanique. La cellulose est la substance organique la plus abondante sur la terre, c'est un homo polysaccharide avec un poids moléculaire de l'ordre de $2 \cdot 10^5$ Daltons, qui résulte de la condensation de plus de 10.000 unités de D-glucose unies par des liaisons osidiques β (1 \rightarrow 4). Ainsi, cette jonction rigide confère à cette macromolécule une structure secondaire en feuillet permettant l'établissement de réseaux de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire, où les liaisons hydrogènes combinées avec des forces de Vander-Waals entraînent une cristallisation des chaînes polymériques pour former des fibres tridimensionnelles [5,6].

I.3.2. Les polysaccharides de réserve :

La deuxième classe de polysaccharides est la réserve énergétique en raison de leur nature d'enchaînement moléculaire. Parmi ces polysaccharides : l'amidon, produit par les plantes et constitué essentiellement par une combinaison de deux polymères primaires : l' α -amylose et l'amylopectine. L'amylose et l'amylopectine se produisent dans des proportions variables en fonction de l'espèce végétale, de ce fait, la masse moléculaire de la teneur en amylose est 5 dans la gamme de 10^5 à 10^6 , alors que l'amylopectine donne des valeurs significativement plus élevées de 10^7 à 10^8 Da [7].

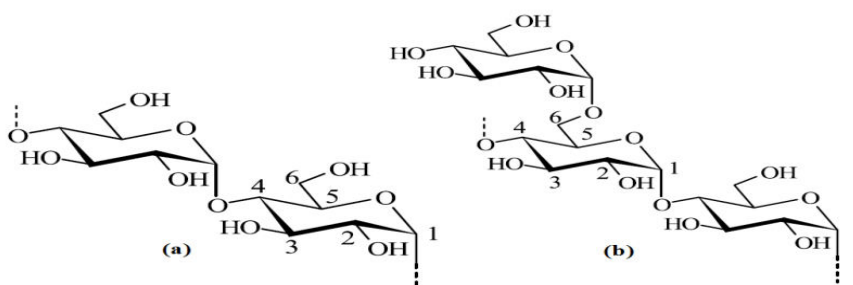


Figure. I.2. Structure de l' α -amylose (a) et de l'amylopectine (b).

I.4. Les cyclodextrines :

Une des formes structurales des polysaccharides : Les cyclodextrines, leur nom l'indique sont des oligosaccharides cycliques provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon. Les trois cyclodextrines naturelles les plus communément rencontrées se composent de 6, 7 ou 8 unités d' α -D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons osidiques de configuration α (1 \rightarrow 4), et dénommées respectivement : α , β ou γ -cyclodextrine (**Figure I.3**). Leur structure en trois dimensions apparaît sous la forme d'un cône tronqué à l'extérieur duquel se trouvent les groupements hydroxyle, ce qui leur confère donc à leur partie extérieure un caractère hautement hydrophile, et une cavité intérieure hydrophobe [10,11].

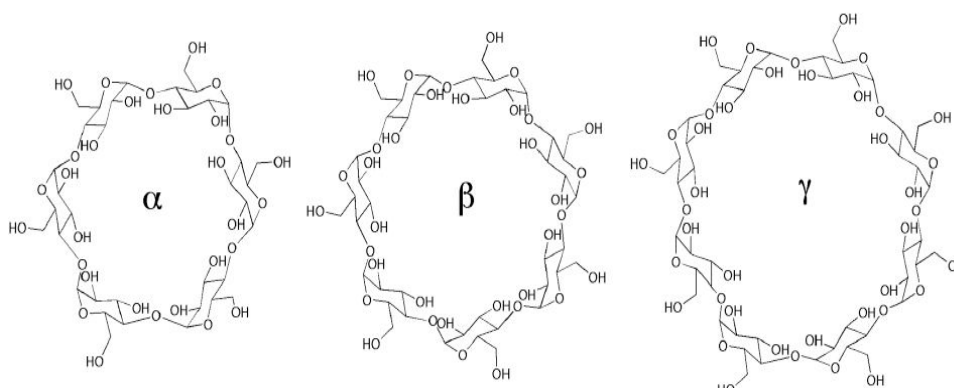


Figure I.3. Structure chimique des cyclodextrines naturelles [12,13]

I.5. Propriétés physico-chimiques des polysaccharides :

Les propriétés seront mises en exergue en fonction de leur utilisation dans le domaine alimentaire. La nature des polysaccharides influence fortement leurs propriétés physiques. Dans le domaine alimentaire, ce sont les propriétés en solution qui revêtent le plus d'importance. 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 par ailleurs une plus grande tendance à précipiter en milieux concentré car leur conformation favorise les interactions intermoléculaires, ce qui peut induire un état plus ou moins cristallin ; comme pour l'amidon lors de la rétrogradation certains homo-glycannes, comme la cellulose insolubles car les ponts hydrogène intra et intermoléculaires sont très stable et forment un réseau cristallin hautement organisé empêchant la pénétration de l'eau. 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. Par exemple, la pectine et l'alginate précipitent à pH très acide lorsque les groupements carboxyles sont neutralisés ; par contre, en milieu basique une répulsion entre les charges confère aux molécules une conformation étendue, donnant ainsi des solutions plus visqueuses. De plus, la présence de sels mono ou polyvalents, peuvent aussi induire des associations de chaînes car des cations divalents peuvent stabiliser des groupements chargés, formant des structures de type « egg-box » ou boîte œufs, induisant ainsi des propriétés rhéologiques surprenantes, où la structure des molécules est influencée fortement par la flexibilité la rigidité des groupements autour des liaisons glycosidiques, et ainsi la forme que la molécule adoptera en solution (Badoud et al ; 2010).

I.6. Les polysaccharides hydrosolubles (hydrocolloïdes) :

Cette classe de polysaccharide, semble être la plus répondue sur le plan pratique de point de vue applications dans des domaines variés, en vue de leur caractère très hydrophile ainsi que leur aptitude à l'hydratation, en fixant l'eau en empêchant le dessèchement des cellules et des tissus. En effet, selon Glicksman [7], le mot 'gommes hydrosolubles ou hydrocolloïdes' a un sens considérablement plus élargi, c'est des polysaccharides solubles ou faciles à disperser dans l'eau et qui donnent des solutions de très haute viscosité et dans certains cas, ils forment des gels à faible concentration. Cependant, il existe une grande variété de gomme, comme la gomme konjacoriginaire du tubercule d'*Amorphophallus konjac* avec un poids moléculaire évalué entre 2.10^5 à 2.10^6 Da [8], la gomme arabique obtenue à partir de la sève de l'Acacia, la gomme karayaobtenue principalement d'un exsudat d'arbre de la famille des *Sterculia* et *Sterculiaureus*.

Cependant, la gomme xanthane compte parmi les nombreux représentants des polyosides synthétisables par des micro-organismes. Depuis longtemps, seule la gomme xanthane a été autorisée pour les applications alimentaires par le FDA. C'est un polyoside hétérogène anionique microbien produit par fermentation des *xanthomonas compéstris* sur substrat glucidique et dans des conditions de milieu déterminées, avec pH compris entre 6,0 et 7,5 à température entre 18 et 31°C, où la souche étant conservée sous forme lyophilisée. Les sucres présents dans la molécule de xanthane sont le D-glucose, le D-mannose et l'acide

D-glucuronique. Les motifs de glucose sont liés pour former l'épine dorsale avec une liaison osidique $\beta(1\rightarrow4)$ D-glucan cellulosique et les glucoses de remplacement ont une branche courte composée d'un acide glucuronique serré entre deux unités de mannose. La chaîne latérale consiste donc en une liaison osidique β D-mannose (1 \rightarrow 4), β D- acide gluconique (1 \rightarrow 2), α D mannose. La partie terminale de mannose peut porter des résidus pyvurats liés à la position 4 ou 6, et des substituants acétylés et pyvurats liés dans des quantités variables aux chaînes latérales. Le xanthane et la teneur en acide pyruvique changent également avec la condition de fermentation [9].

I.7. Classification des gommés suivant leur origine

Les gommés peuvent être classées en gommés d'origine végétale, gommés d'origine animale et gommés d'origine microbienne ou synthétique (tableau I.1). Les gommés d'origine végétale sont extraites des arbres, *d'arbustes feuillus* et des algues tandis que celles d'origine animale qui sont pour la plupart des protéines, sont obtenues par hydrolyse partielle du collagène provenant de la peau, du tissu conjonctif et de la peau des animaux (cas de la gélatine) ou par précipitation acide du lait écrémé (cas des caséinates). Les gommés d'origine microbienne sont obtenues par synthèse de ces macromolécules par des souches sélectionnées de micro-organismes en conditions contrôlées dans les fermenteurs. Quant aux gommés synthétiques, elles sont obtenues par modification ou dérivation des gommés naturelles et par synthèse chimique [14].

Tableau I.1 : Classification des gommés selon leur origine et leur composition en monomères constitutifs ([14] ; [15] et [16])

Origine	gommés	Monomeres constitutifs de gommés	fonction
Origine végétales Exudats de plantes	Gomme arabique Gomme ghatti Gomme karaya	Galactose-arabinose-rhamnose-acide glucuronique Arabinose-galactose-mannose-xylose-acide glucoronique Rhamnose-galactose-acide galacturonique	Epaississant, stabilisant
Extrait de fruit	pectine	Acide galacturonique-rhamnose-galactosearabinose-xylose	Epaississant et gélifiant
Extrait de graines	Gomme de guar Gomme de caroube	Galactose-mannose Galactose-mannose	Epaississant, émulsifiant, agent de suspension
Extrait d'algues	Agar Alginates Carraghenanes	Galactose-3,6-anhydro-Lgalactose Acide manuronique-acide guluronique Galactose sulfaté-Galactose	Epaississant, stabilisant, agent de suspension, gélifiant
Céréales, tubercules	Amidons de blé, mais, sorgho Amidon de pomme de terre	Glucose Glucose	Epaississant
Origine microbienne	Dextrane,Xanthane	Glucose,mannose,acidesglucuronique	Gélifiant, Epaississant
Origine animale	Gélatine Caseinates	Tous les acides aminés sauf le Tryptophane Tous les acides aminés	Gélifiant, Epaississant
Origines synthétique	Derivés de cellulose Pectines méthylés Amidons modifiés	Glucose Acide galacaturonique Glucose	Epaississant Gélifiant stabilisant

I.8. Propriétés fonctionnelles des gommés

Les propriétés fonctionnelles sont un ensemble de propriétés physico-chimiques et organoleptiques déterminant la structure, la qualité technologique et la qualité nutritionnelle. Les polysaccharides d'origine naturelle ont été depuis des décennies utilisés dans les applications alimentaires pour leurs propriétés fonctionnelles. Ce sont principalement des polymères solubles dans l'eau provoquant une augmentation de la viscosité du milieu aqueux. Plusieurs d'entre eux sont considérés comme des fibres alimentaires et sont donc non digestibles [17]. Certains polysaccharides sont fortement utilisés comme additifs pour modifier les propriétés fonctionnelles des préparations alimentaires en contrôlant la texture. Les principaux facteurs de choix d'un polysaccharide

comme hydrocolloïde pour une application donnée dépendent essentiellement de son action sur l'eau (pouvoir épaississant, gélifiant, anti cristallisant...), de sa résistance aux traitements thermiques (congélation, chauffage...), de sa non-digestibilité et de l'influence du pH et de la température sur les propriétés visqueuses des solutions [18]. A cet égard, les gommes polysaccharidiques peuvent avoir des fonctions épaississantes, gélifiantes, stabilisantes, émulsifiantes et texturantes.

➤ **Propriétés épaississantes**

L'épaississement consiste à augmenter la viscosité d'un liquide sans le rendre solide. L'effet épaississant des gommes alimentaires est caractérisé par leur viscosité en solution et par conséquent leurs relations avec les propriétés organoleptiques de ladite solution. La connaissance de la gamme de viscosité est utile pour la sélection des gommes propres à une application et à une formulation alimentaire spécifique. Le degré d'épaississement varie avec les types de gommes hydrocolloïdes. On rencontre peu des gommes qui donnent de faibles viscosités à hautes concentrations tandis que la majorité des gommes développent de grandes viscosités à très faible concentration en-dessous de 1% habituellement [19]. Aux 18 niveaux moléculaires, contrairement à la gélification, l'épaississement se caractérise par des liaisons intramoléculaires inexistantes ou extrêmement faibles.

➤ **Les propriétés gélifiantes**

La gélification est un mécanisme physico-chimique qui aboutit à la formation d'un gel. Un gel est une substance colloïdale, de consistance visqueuse qui a tendance à gonfler en absorbant de l'eau. Au niveau moléculaire, la gélification peut être décrite simplement par l'association des macromolécules ou des fragments des macromolécules pour former un réseau tridimensionnel continu retenant entre ses mailles la phase liquide et capable de résister à certaines contraintes physiques ([20]; [19]). Selon Ress et al., (1982) [21], la formation de ces réseaux suppose donc l'organisation progressive des macromolécules initialement distribuées au hasard dans la solution par l'intermédiaire «des zones de jonction» entre les macromolécules. La nature du gel obtenu sera fonction de la structure du polymère en solution. En fonction du mécanisme de gélification on distingue trois types de gélification : la gélification en double hélice se caractérise par des zones de jonctions qui se font par association des zones régulières spiralées pour former des doubles hélices. Cette structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes facilement rompues par élévation

de la température. Les gels correspondants sont thermoréversibles (cf. carraghénanes). La gélification de type « boîte à œufs » ou « eggs box model » : ici, les gels se forment par association des zones régulières plissées qui sont stabilisées par des ions divalents où chaque cation neutralise deux charges négatives sur deux chaînes macromoléculaires différentes. Suivant la quantité des ions Ca^{2+} et la longueur des zones régulières concernées, ces gels sont thermosensibles ou non (cf. alginates et pectines).

Toutefois, la gélification mixte, contrairement aux précédentes, concerne les associations macromoléculaires de type différent et qui sont gélifiantes ou non si elles sont utilisées séparément. On rencontre des gommes non gélifiantes qui présentent des particularités de gélifier en mélanges avec d'autres hydrocolloïdes gélifiants ou non pour former par synergie des gels aux propriétés intéressantes [22]. Le cas des gommes Caroube et xanthane est un exemple de gélification mixte. Les propriétés des gels varient largement avec la nature des gommes, propriétés qui leur permettent de se substituer les unes des autres. Dans la plupart des applications industrielles, cette variation de propriétés est due aux différences dans leurs structures chimiques, leur mécanisme de gélification, les propriétés rhéologiques des gels obtenus et dans leur stabilité.

➤ **Propriétés stabilisantes**

La stabilisation d'une solution par les gommes s'applique à une dispersion aqueuse où la phase continue est de l'eau et la phase dispersée est soit un solide (dispersion des solides) ou un liquide (émulsions ou dispersion des liquides) ou un gaz (les mousses) [16]. Dans tous les systèmes, la phase dispersée a tendance à se déstabiliser ou se séparer. L'ajout d'une quantité de gommes appropriées dans un système contribue à augmenter la viscosité de la phase aqueuse et par conséquent la tendance de la phase dispersée à migrer ou à fusionner est inhibée ou minimisée [16]. En effet, pour jouer le rôle de stabilisant, les gommes agissent comme des agents de liaison, des émulsifiants, des inhibiteurs de cristallisation et de synérèse, des agents stabilisant des mousses et des suspensions, ou comme des colloïdes protecteurs [17]. Cependant, la stabilisation des dispersions par diminution de l'énergie libre totale de surface qui limite la coalescence et la floculation. Les gommes solubles dans l'eau sont utilisées dans la préparation des émulsions, mais elles ne sont pas de vraies agents émulsifiants parce qu'elles n'ont pas la capacité de former des liaisons hydrophiles-lipophiles. Néanmoins, leurs rôles comme agents stabilisants des émulsions ou protecteurs se manifeste par une augmentation de la viscosité et la formation

de gels dans la phase aqueuse ([14] ; [23] ; [16]). Leur rôle stabilisant sur les émulsions est fonction de leurs conformations et leurs propriétés rhéologiques. Les gommes par leurs propriétés adhésives, gélifiantes, épaississantes et de fouettage ont pour rôle au final d'améliorer la texture des produits alimentaires.

I.9. Structure et conformations des gommes polysaccharidiques

La molécule de base dans la formation des polysaccharides est un monosaccharide. Les sucres monomères peuvent se trouver dans le polysaccharide sous la forme simple, mais on peut également les trouver porteurs de certains substituants tels que les sulfates, les éthers méthyliques, les esters (acétyles) et les acétates. Dans la chaîne de polysaccharide, les liaisons entre les monomères sont des liaisons osidiques. Le mode de liaison des résidus de monosaccharides dans la chaîne dépend des angles dièdres entre les résidus adjacents. La valeur de ces angles influence la conformation des polysaccharides et par conséquent leurs propriétés rhéologiques en solution. Ces angles peuvent avoir une même valeur à toutes les positions le long de la chaîne du polymère et conduire à une conformation ordonnée de la chaîne (l'état solide), ou alors être constamment en fluctuation pour donner une conformation en « pelote » désordonnée et au hasard (random coil) [24]. En conformation désordonnée, la forme du polysaccharide change constamment sous l'effet du mouvement brownien. Par contre, en conformation ordonnée, trois types de géométrie structurale peuvent être observés en fonction de la configuration et de la conformation des résidus impliqués dans la formation des angles dièdres (Figure II.1.):

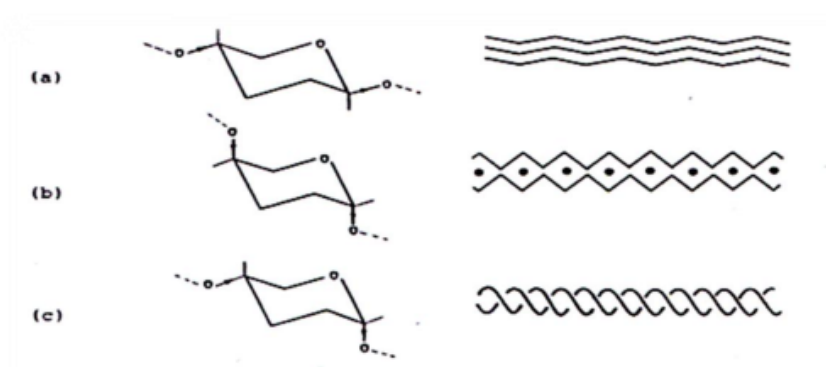


Figure I.4. : Relation entre l'orientation relative des liaisons et des résidus de monosaccharides et la nature des structures des polysaccharides à l'état solide.

La structure à géométrie étalée (Figure II.1. a) inhérente à une configuration di-équatoriale des liaisons impliquées dans la formation de l'angle dièdre. Cette configuration est caractéristique des liaisons β -pyranose et constituent la chaîne principale de certaines gommes comme la cellulose (liaisons 1,4 de β -D-glucose), des galactomanannes (de β -D-mannose) et les alginates (de β -D-acidemannuronique), la structure à géométrie alvéolée (« Egg-box ») résultant d'une configuration di-axiale des liaisons impliquées dans la formation de l'angle dièdre (figure II.1.b). Ce type de structure est rencontré dans les alginates (chaîne de 1,4- α -L-gulonate) et dans les pectines (chaîne de 1,4- α -D-galacturonate). Les sels divalents peuvent se fixer dans les alvéoles et contribuer à réduire les répulsions électrostatiques intermoléculaires et à stabiliser la structure ordonnée. La formation et la dissociation des zones de jonction sont influencées par des facteurs externes tels que la température, la nature ou la qualité du solvant, la force ionique et la concentration spécifique des ions métalliques [24]. et, 23 la structure hélicoïdale, résultant d'une configuration axiale et équatoriale des liaisons impliquées dans la formation de l'angle dièdre (Figure II.1.c). Ces structures sont caractéristiques des amyloses, des agaroses et des carraghénanes.

I.10. Relation structure-fonctionnalités des gommes

Plusieurs polysaccharides sont identifiés comme des additifs alimentaires valables grâce à leurs propriétés physico-chimiques. En général, les polymères utilisés pour les applications alimentaires sont principalement des polysaccharides épaississants ou gélifiants. Certains sont également employés pour stabiliser les émulsions ou les suspension ([25] ; [26] ; [27]; [28]). Le rôle des polysaccharides dans la viscosité d'une solution aqueuse est directement en relation avec sa rigidité qui dépend principalement des structures primaires (nature des monosaccharides et la position des liaisons osidiques) et secondaires (liaisons hydrogènes impliquant les fonctions hydroxyles) et du poids moléculaire. A l'échelle moléculaire, les propriétés développées par les gommes 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 gommes 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 retardent ou ralentissent les mouvements des solides, des liquides ou des gaz emprisonnés dans le réseau, contribuant ainsi à la stabilisation du milieu. Au-delà de leurs interactions entre eux et avec l'eau, les polysaccharides

interagissent aussi avec d'autres molécules dans leur environnement et produisent des effets physiques spécifiques. Le type d'adsorption dépend de la nature des groupements chimiques présents en surface de la molécule de polymère et/ou à l'intérieur de la région interfaciale. Ce phénomène est d'une importance significative dans les propriétés des hydrocolloïdes telles que la stabilisation des émulsions, l'adhésion et le contrôle de la taille des cristaux [23].

I.11. La gomme de xanthane :

Le xanthane est un exopolysaccharide bactérien : elle constitue une couche de substance diffuse et non organisée sécrétée naturellement à l'extérieur de la paroi de la bactérie *Xanthomonas campestris*. C'est un biopolymère vis-queux. Actuellement, le xanthane utilisé dans l'industrie alimentaire est issu des biotechnologies ; cela a l'avantage de permettre une production constante, même si le coût en est élevé.

Le xanthane est un polysaccharide de masse moléculaire élevée ($2,5 \cdot 10^6$ Da), dont le motif de base comprend cinq oses : sur un squelette constitué d'unités b-D-glucose liées en b (1-4) viennent se greffer des chaînes latérales hydrophiles tri-saccharidiques comportant deux D-mannoses et un acide D-gulonique.

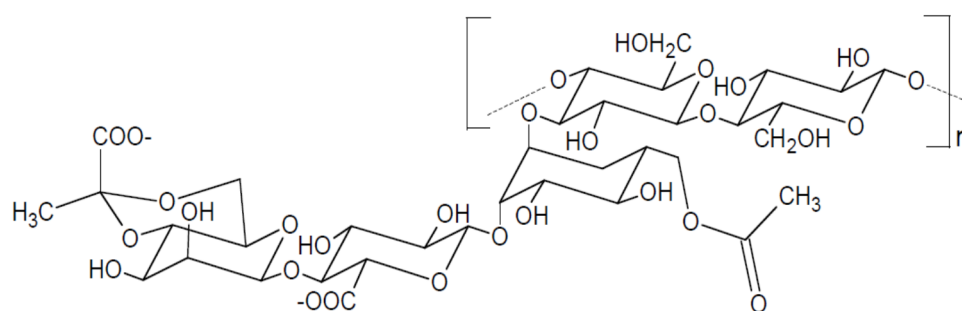


Figure I.5 : Gomme xanthane

Les substitutions sont variables selon les souches et les conditions de culture. Le polymère possède toujours un caractère anionique marqué, en raison de l'acide gulonique et de l'acide pyruvique. Dans les produits destinés à l'alimentation, ces fonctions sont neutralisées par des cations (Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}). Sous forme sèche comme en solution, les molécules de xanthane adoptent une configuration ordonnée en hélice ou en double hélice avec cinq unités répétées par tour. Les ramifications sont repliées le long de la chaîne, parallèles à l'axe. L'ensemble est stabilisé par des liaisons faibles.

I.12. Gomme arabique :

Bien connue pour le collage des étiquettes, des enveloppes, des timbres, ou dans la fabrication des feuilles à rouler pour les fumeurs (papier gommé), la gomme arabique possède de nombreux autres usages et fait partie de notre quotidien sans que nous ne nous en rendions forcément compte. Principalement utilisée dans l'alimentation comme épaississant, normalisé en Europe sous la référence E414, on lui connaît beaucoup d'autres utilisations dans le domaine textile, la construction, la peinture, la photographie, la teinture et de nombreux usages en médecine traditionnelle. Pour la petite anecdote, dans le sud de la France, on peut même retrouver la présence de gomme arabique dans la composition du pastis auquel elle apporte un goût frais et sucré. C'est l'*Acacia senegal* (L.) Willd qui fournit 80 % de la gomme arabique mise sur le marché. La plus grande production s'est très vite concentrée en Afrique, lui valant son surnom de "Gomme Sénégal". Les qualités de gomme les plus appréciées sur le marché sont celles du Ferlo au Sénégal et du Kordofan au Soudan.

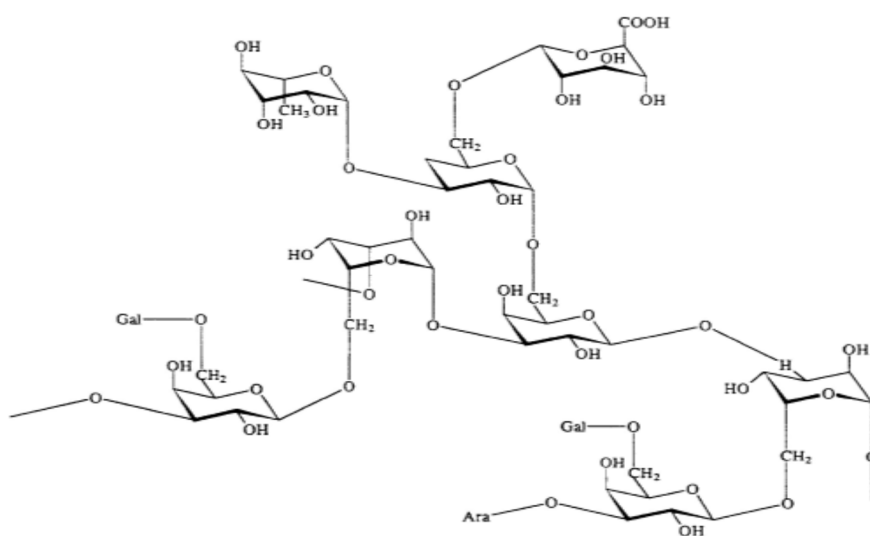


Figure I.6. : Gomme arabique

La gomme arabique est un exsudat naturel de gomme produit, au niveau des troncs et des branches d'arbres de la famille des acacias, lorsque l'arbre subit des atteintes physiologiques pendant la période la plus chaude et la plus sèche de l'année. La production de gomme se déclenche ainsi lorsque les tissus sont mis en contact avec l'extérieur par suite de la saignée à des fins commerciales, ou de blessures causées par le vent (particules

siliceuses), la sécheresse, l'homme, les animaux, les plantes parasites, ou encore par suite d'une attaque d'insectes foreurs. La production peut toutefois être très variable selon les arbres ; elle est en moyenne de 250 g par arbre.

La gomme arabique est un polysaccharide acide fortement ramifié qui se présente sous la forme de mélanges de sels de potassium, de magnésium et de calcium. Les éléments monomères de l'acide libre (acide arabique) sont le D-galactose, le L-arabinose, le L-rhamnose et l'acide D-glucuronique. La masse moléculaire moyenne indiquée oscille entre 200 et 30010³ Da. Cethydrocolloïde est très recherché dans différents domaines industriels (confiserie, pharmacie, alimentation diététique, ingrédients alimentaires, colles, etc.) en raison de ses propriétés émulsifiantes, stabilisantes et épaississantes.

I.13. Le dextrane

Le dextrane est un polysaccharide bactérien neutremajoritairement commercialisé sous sa forme linéaire où les unités glucosidiques sont reliées par des liaisons chimiques en α -(1→6), selon Jeanes et coll [29, 30] les liaisons chimiques en α -(1→6) constituaient 50% à 97% d'un nombre total de liaisons glucosidiques. (Figure II.3).

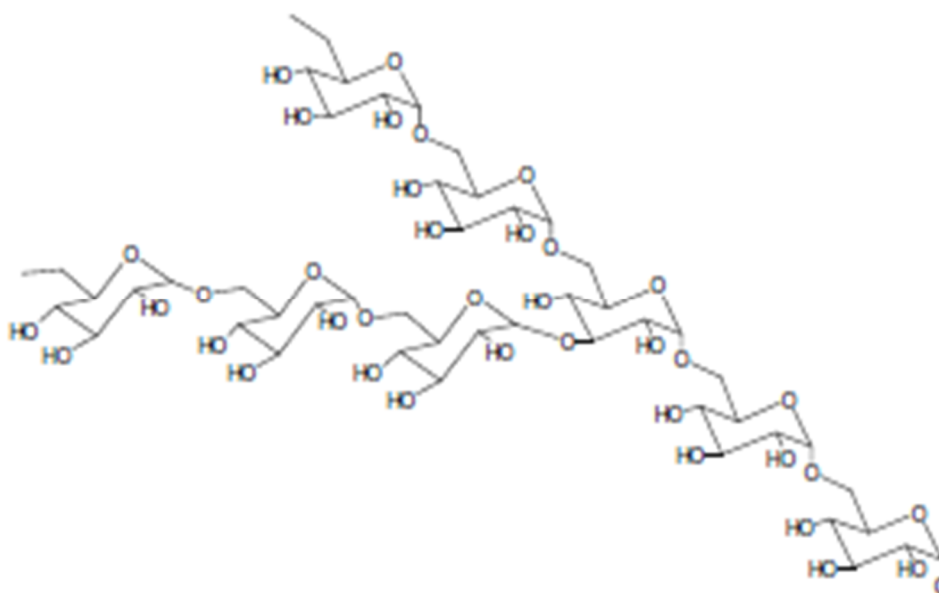


Figure I.7. : Structure de base du dextrane.

Ainsi, les dextrans sont nommés en fonction de leur masse molaire moyenne en masse à l'instar du dextrane T40 dont la masse molaire moyenne en masse est de l'ordre 40 000g/mol [29, 31, 32] Le taux de ramification en α -(1→3) est généralement inférieur à 5%

et les branches comportent souvent 1 ou 2 unités glucose [29, 33]. Tout comme de nombreux autres polysaccharides, il est soluble dans l'eau et dans quelques solvants organiques polaires tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le formamide et l'éthylène glycol. En dehors des conditions extrêmes de pH ($\text{pH} < 2$) [34], la chaîne macromoléculaire du dextrane peut être sensible à l'hydrolyse, et les conditions de pH basique et pour des températures supérieures à l'ambiante, la chaîne macromoléculaire du dextrane est très sensible à l'hydrolyse. En outre, le dextrane est totalement biocompatible, faiblement antigénique, biodégradable et bio-éliminable. Toutes ces qualités permettent d'utiliser le dextrane pour des applications *in vivo*, où il possède également des effets anti-thrombiques (empêche la formation de caillots sanguin) et activateurs du flux sanguin (dilution et diminution de la viscosité du sang, diminution de l'agrégation des plaquettes), ce qui a permis de l'utiliser comme substitut du plasma sanguin.

CHAPITRE II :
FONCTIONNALISATION
DES POLYSACCARIDES

CHAPITRE II : FONCTIONNALISATION DES POLYSACCHARIDES

II.1. Introduction :

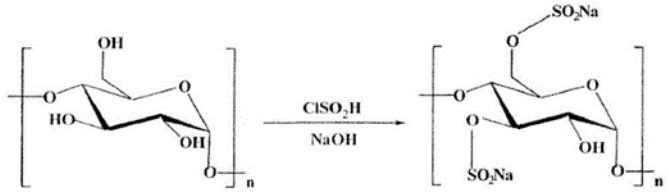
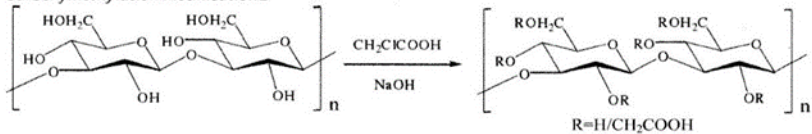
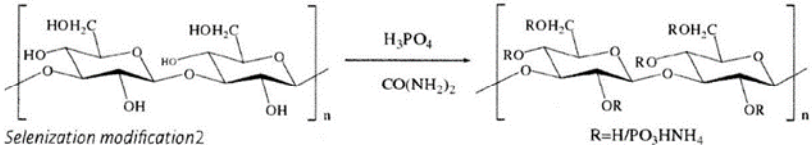
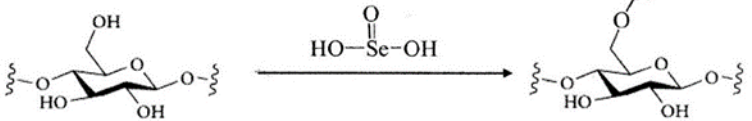
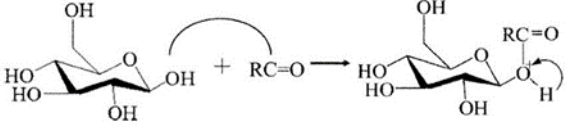
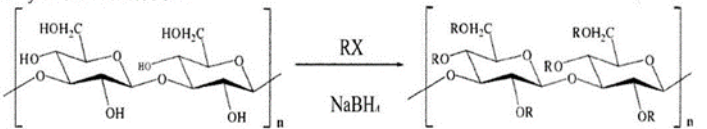
Depuis que les polysaccharides ont été trouvés pour la première fois ayant des bioactivités et appliquées à la pratique clinique ([35], [36]), de nombreux chercheurs ont consacré des recherches à des polysaccharides provenant de différentes sources, et qui ont montré que les différents polysaccharides obtenus à partir de microorganismes, de plantes et d'animaux ont des propriétés diverses telles que les activités antioxydantes, immunitaires, anti-inflammatoires, anti-VIH, antimutagènes, antitumorales et anticoagulantes [37-43]. Ainsi, on peut déduire que les bioactivités des polysaccharides et leurs propriétés physico-chimiques sont directement ou indirectement limitées par leur polyfonctionnalité, de sorte que certaines méthodes pour modifier la structure des polysaccharides sont la manière fondamentale de résoudre cette problématique, où une modification moléculaire et structurelle des composés par des moyens chimiques, physiques et biologiques pour obtenir de nombreux dérivés. À l'heure actuelle, un certain nombre de chercheurs ont obtenu des polysaccharides modifiés désirables, dont la plupart ont des propriétés idéales pour mieux fonctionner avec applications ciblées[44-46]. Cependant, il semble y avoir un manque de résumé des méthodes actuelles de modification moléculaire des polysaccharides. De plus, la relation entre les changements des propriétés physico-chimiques et les bioactivités des polysaccharides avec des méthodes de modification a également été rarement rapportée. Cette revue résume les principales méthodes existantes de la fonctionnalisation des polysaccharides, ainsi que leur impact sur les propriétés physico-chimiques et l'activité biologique des polysaccharides modifiés.

II.2. Principales méthodes de fonctionnalisation des polysaccharides :

La modification moléculaire pourrait modifier la structure dimensionnelle des polysaccharides, le poids moléculaire et les types, le nombre et les positions des groupes de substituants, avec des impacts sur les bioactivités. Jusqu'à présent, il y a eu des dizaines de méthodes de modification moléculaire, y compris la carboxyméthylation[47], la sulfation[48], la sélénylation[49], la phosphorylation [50], la perturbation ultra-sonique [51], et la dégradation des polysaccharides, qui sont généralement classés comme des modifications chimiques, physiques et biologiques

II.2.1. Modification chimique :

La modification chimique est une méthode courante qui peut changer les structures des polysaccharides en introduisant des groupes substituants, pour leur conférer de nouvelles bioactivités fonctionnelles. Les procédés de modification chimique comprennent la sulfatation, l'alkylation, la carboxyméthylation, la phosphorylation, la sélénsation, l'acétylation et d'autres (tableau II. 1).

Different methods and schematic diagrams of modification	Main reagents	Polysaccharide sources and references
<p><i>Sulfated modification</i>²</p> 	<p>Chlorosulfonic acid (CSA), dimethylformamide (DMF), and pyridine</p> <p>Sulfuric acid, butanol, and ammonium sulfate DMF and oleum SO₃-pyridine and DMF</p>	<p><i>Chuanminshen violaceum</i> (Song and others 2013a)</p> <p><i>Auricularia auricula</i> (Nguyen and others 2012) <i>Dendrobium huoshanense</i> (Qian and others 2014) Persimmon (Lu and others 2012) <i>Phellinus ribis</i> (Liu and others 2009) Longan (Jiang and others 2014) <i>Laminaria angustata</i> (Saha and others 2012) <i>Azadirachta indica</i> leaves (Saha and others 2010)</p>
<p><i>Carboxymethylation modification</i>²</p> 	<p>NaOH and monochloroacetic acid (MCA)</p> <p>NaOH and acetic anhydride Isopropanol and MCA</p>	<p><i>Lachnum</i> (Wu and others 2014)</p> <p><i>Auricularia auricula</i> (Yang and others 2011)</p> <p><i>Ganoderma atrum</i> (Chen and others 2014a) <i>Ganoderma lucidum</i> (Xu and others 2009) <i>Tremella fuciformis</i> (Wang and others 2015)</p>
<p><i>Phosphorylation modification</i>²</p> 	<p>Phosphorus oxychloride, triethylphosphate, and pyridine H₃PW₁₂O₄₀ and ethanol Sodium tripolyphosphate and sodium trimetaphosphate Tributylamine and polyphosphoric acid DMSO and phosphoric acid</p>	<p><i>Polygonatum cyrtoneuma</i> Hua (Liu and others 2011)</p> <p><i>Portulaca oleracea</i> L. (Chen and others 2011b) <i>Lachnum</i> YM120 (Ye and others 2013) <i>Enteromorpha linza</i> (Wang and others 2013c) <i>Dictyophora indusiata</i> (Deng and others 2014)</p>
<p><i>Selenization modification</i>²</p> 	<p>HNO₃-H₂SeO₃</p> <p>HNO₃-Na₂SeO₃</p>	<p><i>Potentilla anserina</i> L. (Zhao and others 2013)</p> <p><i>Lycium barbarum</i> (Qiu and others 2014a)</p> <p><i>Chinese angelica</i> (Qin and others 2013b) <i>Garlic</i> (Qiu and others 2014b)</p>
<p><i>Acetylation modification</i>²</p> 	<p>DMSO, acetic anhydride, and pyridine</p> <p>N-bromosuccinimide (NBS), acetic anhydride, and pyridine NBS, formamide, pyridine, and acetic anhydride Acetic anhydride and NaOH Acetic anhydride and pyridine</p>	<p><i>Tremella aurantialba</i> (Du and others 2014)</p> <p>Pumpkin (Song and others 2013b) <i>Enteromorpha linza</i> (Zhang and others 2011) <i>Ganoderma atrum</i> (Chen and others 2014a) <i>Inonotus obliquus</i> (Ma and others 2012)</p>
<p><i>Alkylation modification</i>²</p> 	<p>Halogenated alkane and NaBH₄</p>	<p><i>Schizymenia binderi</i> (Zúñiga and others 2006)</p>

➤ **Modification par les sulfates :**

Le polysaccharide sulfaté peut être synthétisé en attachant un groupe sulfate à un hydroxyle saccharide. Mizumoto et al. (1988)[53] ont d'abord introduit des groupes sulfate dans des structures mono-saccharidiques et ont découvert que le polysaccharide sulfaté pouvait inhiber le virus des lymphocytes T, ce qui rendait la modification sulfatée devenue une direction importante pour la modification structurale d'un polysaccharide.

Spécifiquement, les polysaccharides sulfatés sont synthétisés en substituant des groupes hydroxyle, carboxyle ou amino terminaux par des groupes sulfate, avec des améliorations des activités biologiques [54]. Pour la plupart des polysaccharides sulfatés, la disparition des bioactivités est fortement liée à l'élimination des groupes sulfatés, en particulier en termes d'activité antivirale.

➤ **Carboxy-méthylation :**

La carboxyméthylation est destinée à introduire du carboxyméthyle dans la chaîne polysaccharidique. Les méthodes de solvant, en particulier les méthodes de solvant organique et de milieu aqueux, sont couramment utilisées pour la carboxy-méthylation. La méthode du milieu aqueux entre en action en dissolvant le polysaccharide dans une solution alcaline, suivie de l'ajout d'acide monochloroacétique (MCA) [55]. La méthode au solvant demande de disperser le polysaccharide dans l'isopropanol, l'éthanol ou un autre solvant organique, puis d'ajouter du MCA pour la réaction d'éthérisation à des températures appropriées.

➤ **phosphorylation :**

En raison du nombre et des espèces limités de monosaccharides et de polysaccharides phosphatés naturels, la recherche sur les bioactivités des polysaccharides phosphatés est rare [56]. Il a été montré que le fructose, le glucose et certains autres monosaccharides n'ont pas de bioactivités naturelles qui pourraient être activées après modification phosphorylée. Par conséquent, la plupart des recherches ont porté sur la synthèse artificielle de polysaccharides phosphatés et de certains de leurs analogues. De plus, il pourrait choisir des dérivations régionales pour rendre l'étude de leurs relations structure-activité plus efficace et systématique.

➤ **Acétylation :**

Les polysaccharides acétylés sont les produits de l'introduction des groupes acétyle dans les molécules polysaccharidiques [57]. Dans cette réaction, l'acide acétique anhydride devient un réactif électrophile positif qui peut attaquer les molécules de polysaccharides, où l'aspect de cette réaction est une substitution électrophile.

➤ **Alkylation :**

Cette méthode est principalement appliquée pour modifier le chitosane[58], où la solubilité dans l'eau peut être augmentée, dans le cas du pullulane[59], l'alkylation peut conduire à un résultat inverse après la modification par des réactifs alkylants tels que le bromure de n-butyle. Les agents alkylants comprennent principalement un alcane halogéné, un aldéhyde gras supérieur et un acide gras à longue chaîne[60].

II.2.2. Modification physique

Le mécanisme de la méthode de modification physique consiste à tronquer le squelette polysaccharidique d'origine pour obtenir des fragments avec des poids moléculaires plus faibles (Figure 2). Cette méthode pourrait assurer le maintien de la structure de base des polysaccharides et provoquer seulement quelques changements conformationnels. Les méthodes les plus couramment utilisées sont la perturbation par ultrasons, la réaction radio-induite, l'exposition aux micro-ondes, etc.

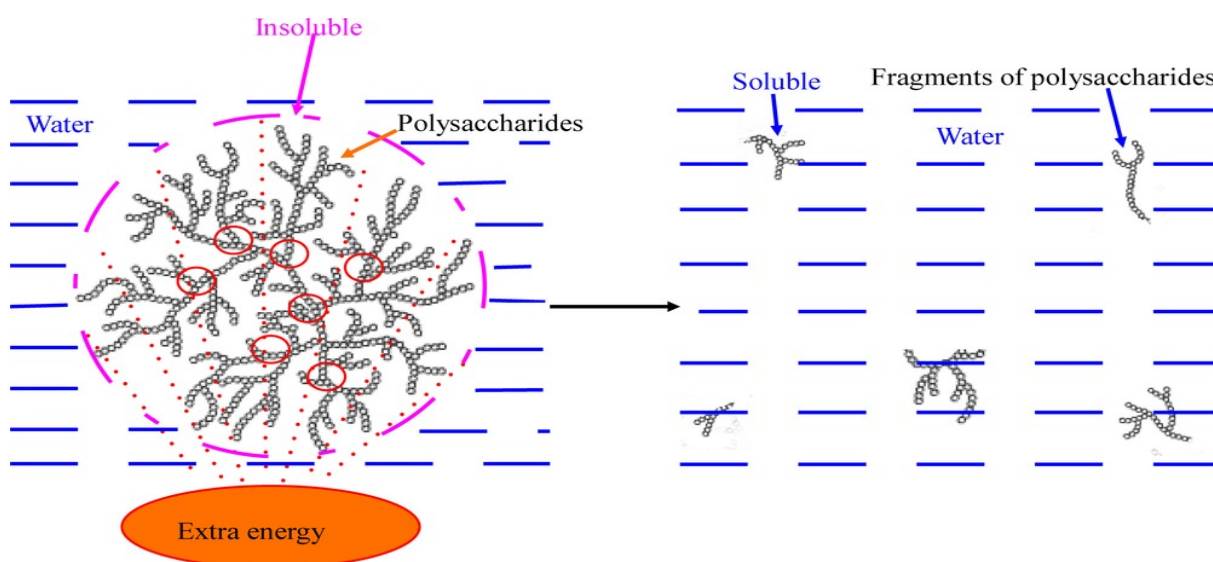


Figure II.2. : Modification physique : Chaînes moléculaires dégradées de polysaccharides.

II.3. Effet de la fonctionnalisation sur les propriétés polysaccharides :

En général, l'introduction de groupes ioniques ou d'autres groupes hydrophiles dans les molécules de polysaccharides pourrait augmenter leur solubilité dans l'eau ou les solvants organiques (Figure 3), ce qui va donc améliorer leurs bioactivités.

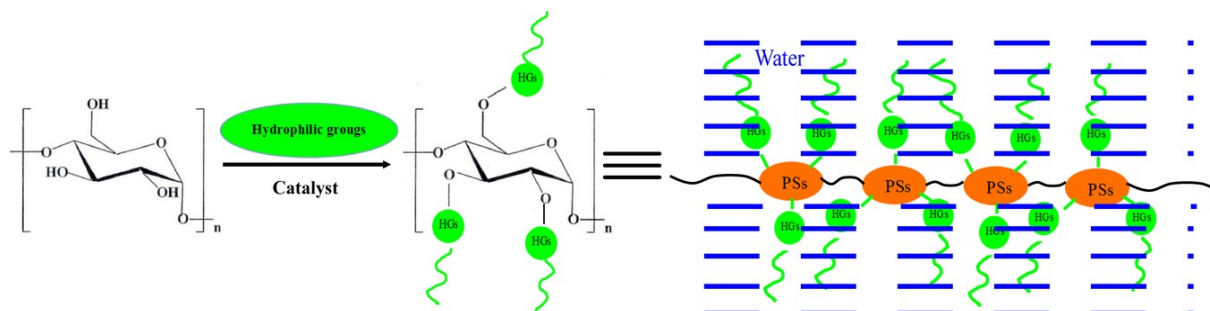


Figure II.3. : Amélioration de la solubilité en greffant des groupements hydrophiles (HG).

II.3.1. Effet de la fonctionnalisation sur la bioactivités des polysaccharides

L'introduction de ramifications dans les polysaccharides affaiblit les interactions entre les liaisons hydrogène intermoléculaires et augmente la solubilité dans l'eau des polysaccharides. De plus, certains polysaccharides sont insolubles dans l'eau en raison de l'existence de groupes hydrophobes. En conséquence, ces dérivés vont se comporter comme des bio-tensioactifs à haut poids moléculaire, où leurs activités peuvent être améliorées de façon significative comme l'activité antioxydante. Cependant, une fonctionnalisation par l'acétyle provoque de grands effets sur l'action de piégeage des radicaux hydroxyles. De ce fait, une acétylation appropriée peut réduire efficacement les liaisons pont hydrogène pour activer ainsi les atomes d'hydrogène sur le carbone anomère. En tant que bon fournisseur d'hydrogène, l'acétyle pourrait inhiber la réaction en chaîne des radicaux libres et transformer les radicaux libres en formes plus stables [54, 61-63].

II.4 Conclusion

Comparée aux études pharmacodynamiques des polysaccharides modifiés, la recherche pharmacocinétique du polysaccharide modifié semble être très rare. L'absorption des polysaccharides est encore une question controversée à l'heure actuelle, de même que l'absorption des polysaccharides modifiés. Il y a quelques rapports montrant que les polysaccharides peuvent être absorbés, mais les preuves expérimentales directes manquent. Parce que les polysaccharides ont un grand poids moléculaire et que leur structure spatiale est compliquée, il est difficile de procéder à des déterminations chimiques exactes et à des

traçages, et les études quantitatives sont encore confuses à l'heure actuelle. Les clarifications de l'absorption, de la distribution, du métabolisme et de l'excrétion des polysaccharides fourniront des conseils importants pour le développement de médicaments polysaccharidiques. Il sera également possible de donner des explications raisonnables pour l'action pharmacologique et l'application clinique des polysaccharides.

CHAPITRE III
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES.

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les différentes méthodes expérimentales utilisées dans cette étude et qui sont résumées en trois étapes essentielles :

- La fonctionnalisation chimique des trois polysaccharides (la gomme de xanthane, la gomme arabique et le dextrane) dans le but d'introduire des groupements hydrophobes afin de leur conférer un caractère amphiphile à haut poids moléculaire
- Caractérisation structurale des dérivés obtenus par méthodes spectroscopiques à savoir l'FTIR et l'UV-Visible.
- Application des dérivés obtenus pour la dispersion des NTCs en phase aqueuse.

III. 2. Matériels et méthode :

III.2.1. les polysaccharides.

➤ La gomme de Xanthane :

La gomme Xanthane utilisée dans ces expériences, se présente sous forme de poudre beige soluble dans l'eau à 25 °C après 48 h. La distribution de son poids moléculaire varie de $2 \cdot 10^4$ à $2 \cdot 10^7$ Da (Rhodia).

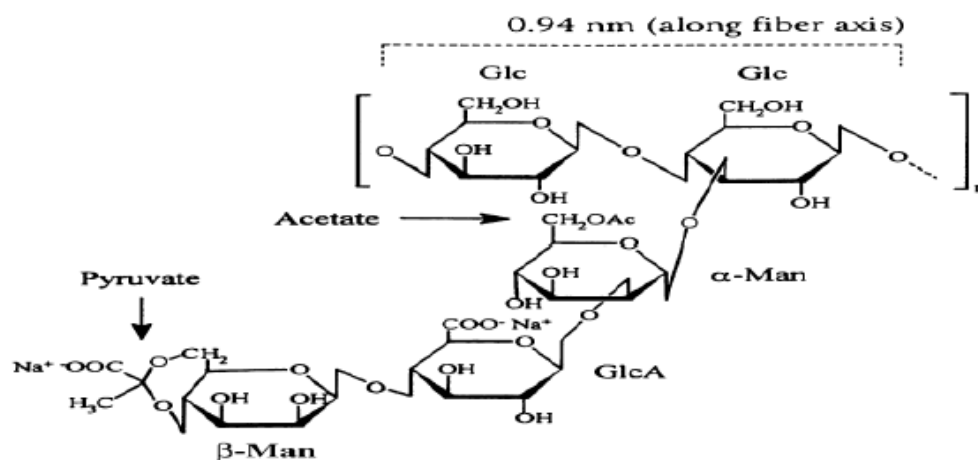


Figure III.1. Structure chimique de la gomme de xanthane.

➤ **La gomme Arabique :**

La gomme arabique est un polysaccharide ramifié commercialisée sous forme de poudre ou de cristaux non moulus plus ou moins ronds de couleur jaune blanche à jaune brunâtre. La gomme arabique a un goût fade et elle est inodore depuis moléculaire élevé variant de 60 000 à 2 000 000 g/mol.

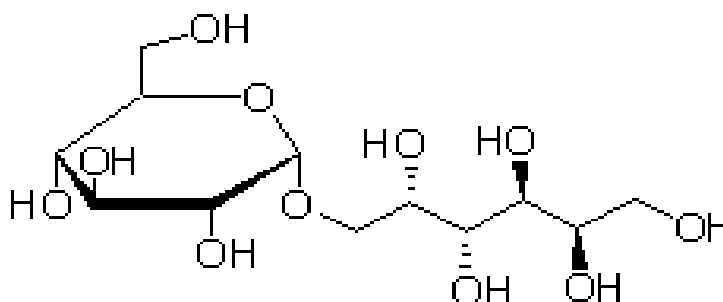


Figure III.2. Structure chimique de la gomme arabique.

➤ **Le Dextrane :**

Le dextrane est un polymère ramifié de dextrose (glucose) de masse moléculaire très élevée, appartenant au groupe des colloïdes.

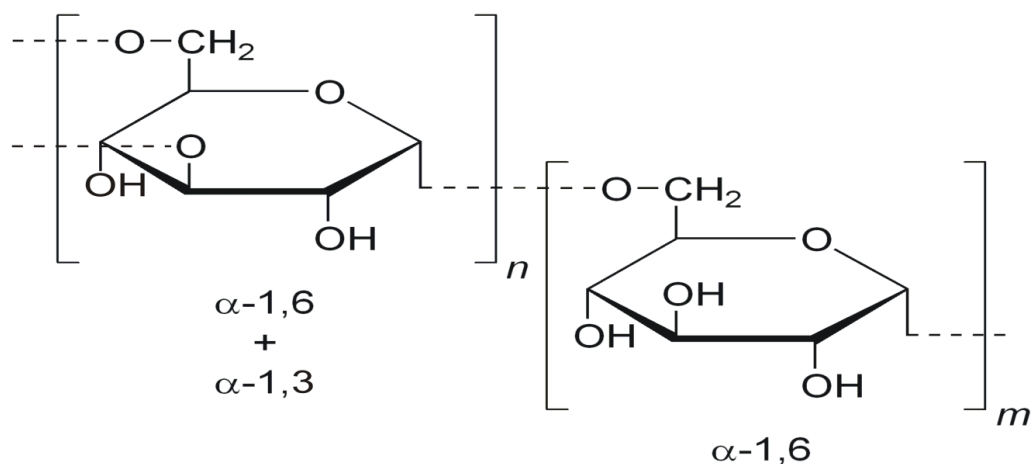


Figure III.3. Structure chimique de dextrane.

III.2.1.1 Solvants et réactifs :

- L'anhydride phtalique : L'anhydride phtalique est une molécule de formule $C_8H_4O_3$, un composé de grande importance en chimie, il est sous forme de poudre blanche, et de masse molaire de 148.12 g/mol (98%) de pureté. La structure chimique de ce composé est représentée comme suit :

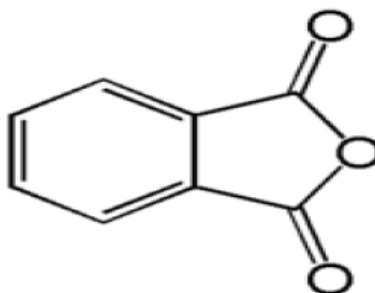


Figure III.4. Structure chimique de l'anhydride phtalique.

- L'anhydride diphényle maléique (2,3 diphényles maléique anhydride) :

L'anhydride maléique est une molécule de formule $C_4H_2O_3$. Il est commercialisé sous forme de poudre jaunâtre à 98% de pureté. La structure chimique de ce composé est représentée ci-après :

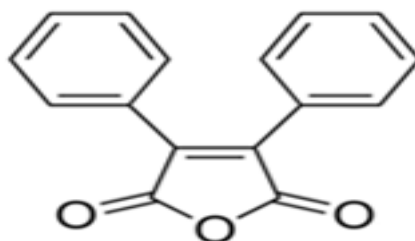


Figure III.5. : Structure de L'anhydride diphényle maléique.

➤ L'Épichlorohydrine :

C'est une molécule de formule C_3H_5ClO . c'est un liquide transparent cancérigène. de masse molaire 92.52g/mol, de pureté 99%. La structure chimique de ce composé est représentée comme suit :

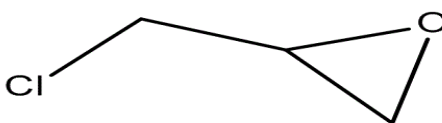


Figure III.6 : Structure de L'Épichlorohydrine :

- L'eau utilisée dans les expériences, possède les propriétés physico-chimiques suivantes - pH de 6.5 à 7
 - une conductivité spécifique de 16.3 μS
 - une viscosité dynamique de 0.892 mPa.s.
- Le N, N-diméthylformamide (DMF) liquide incolore de masse molaire 73.09g/mol anhydre à 98,8 %.

Le chlorure de sodium ; NaCl, est un sel qui se présente sous forme de cristaux blancs, très soluble dans l'eau. L'éthanol avec une pureté de l'ordre de 99.8%, l'acétone (99,9%), l'hydroxyde de sodium (NaOH) sous forme de pastilles très solubles dans l'eau, l'acide chlorhydrique (HCl) à 37%, le phénol sous forme de cristaux blanchâtres (99%), et le tétra fluoroborate de zinc ($Zn(BF_4)_2$) de masse moléculaire 239 g/mol .

Tous ces produits ont été fournis par Sigma-Aldrich, et ont été utilisés sans aucune purification supplémentaire.

III. 2.2. Fonctionnalisation chimique en phase organique :

Les sites visés pour la fonctionnalisation des trois polysaccharides sont les groupements hydroxyyles (OH) de la macromolécule, où la modification chimique a été effectuée en phase organique par le biais d'une réaction d'estérification. La réaction a été réalisée en phase organique en utilisant l'anhydride phtalique et le diphenyle anhydride maléique. Dans ce protocole, la réaction se déroule en trois étapes :

Dans la première étape, on fait disperser les trois polysaccharides comme suit :

2g de la gomme de xanthane, la gomme arabique et le dextrane dans 20 à 30 ml de DMF, avec une agitation à 50°C pour la gomme de xanthane et le dextrane ; et 60°C pour la gomme arabique pendant 48h comme illustré dans les figures ci-après :



Dispersion de la G. A

Dispersion de la G.Xtn

Dispersion du Dxt

Figure III.7. : Dispersion des trois biopolymères

Par la suite on fait dissoudre 0.3g d'anhydride phtalique dans 90 ml de DMF pour la gomme de xanthane et 0.1g du même réactif pour le dextrane et la gomme arabique. Ceci consiste à la dissolution d'une quantité nécessaire et suffisante équivalente de 11 moles d'anhydride /monomole de xanthane (masse équivalente pour 2g de xanthane) dissoute dans 20 à 30ml de DMF (il est nécessaire de rajouter un excès d'anhydride en vue de la réactivité de la gomme xanthane ; et en ce qui concerne les deux autres biopolymères il sont connus comme étant plus réactifs relativement à la gomme xanthane c'est pourquoi on ajoute 4moles de même réactifs/monomole de gomme arabique, 3 moles d'anhydride / monomole de dextrane.

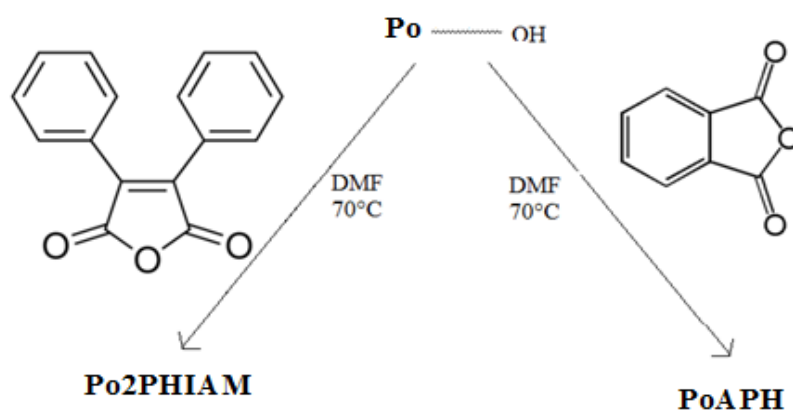


Figure III.8. :Modification chimique des polysaccharides en phase organique.

Cependant, l'étape suivante, consiste à chauffer les trois biopolymères dispersés dans le DMF à température entre 50-60°C, en rajoutant goutte à goutte les réactifs « anhydrides » solubilisés dans le DMF et qui sont déjà portés à la même température des biopolymères dispersés sous agitation pendant 48h.

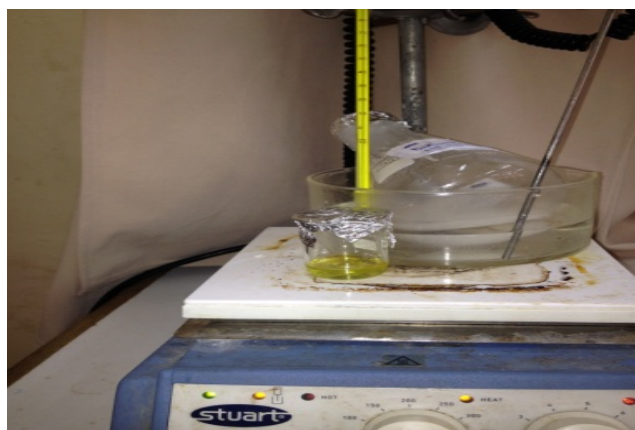


Figure III.9. :biopolymère dispersé et le réactif sous la même T°

A la fin de la réaction on fait une précipitation avec de l'éthanol et on remarque deux bonnes phases.

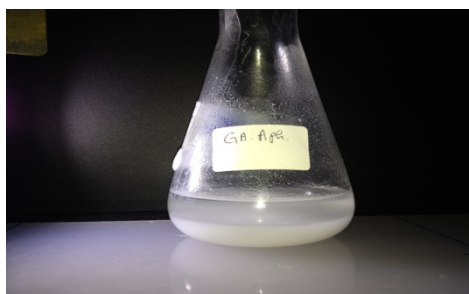


Figure III .10. : Séparation de phases.

Après précipitation du produit de la réaction, une filtration sous vide est réalisée avec des précautions particulières. Le polymère modifié est séché dans l'étuve à 50°C jusqu'à ce qu'il sèche.

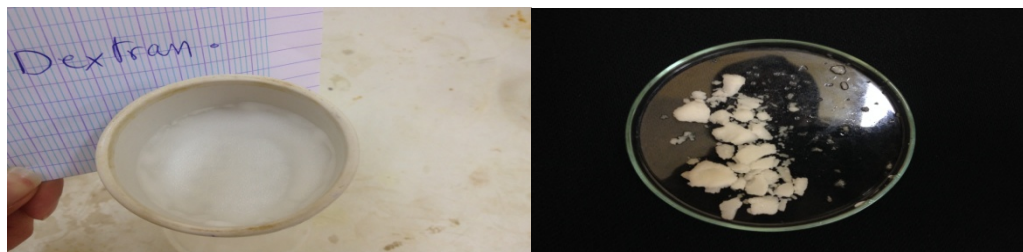


Figure III.11 : Produit filtré et modifié

III.2.3 Modification chimique en phase aqueuse

La modification des trois polysaccharides en phase aqueuse a été cependant réalisée en 2 étapes. La première étape consiste à une réaction d'éthérisation avec l'épichlorhydrine, et la deuxième étape à une substitution nucléophile avec le phénol comme le montre la Figure III.12

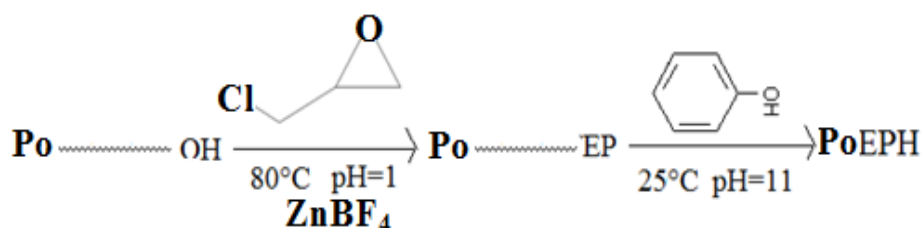


Figure III.12. : Modification chimique des polysaccharides en phase aqueuse.

III.4. Caractérisation des trois polysaccharides modifiée :

III.4.1. Par spectroscopie infrarouge (FT-IR) :

Les échantillons des produits de la réaction ont été analysés par FT-IR afin d'identifier les groupements fonctionnels ainsi introduits dans la chaîne polymérique et leurs bandes d'absorption caractéristiques. Les analyses par FTIR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR de marque (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 200 et 400 cm^{-1} . Les échantillons préparés pour l'analyse sont sous forme de poudre fine, conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure.

III.4.2. Par spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements à propos de la délocalisation des doubles liaisons au sein de l'échantillon, et également de déterminer quantitativement la concentration des espèces absorbant dans ce domaine spectral, où son avantage réside spécifiquement à la rapidité de manipulation.

III.4.3 Le potentiel Zeta :

Le potentiel zêta est la mesure de l'intensité de la répulsion / attraction électrostatique ou électrique entre particules. C'est l'un des paramètres fondamentaux connus pour affecter la stabilité. La mesure apporte une vision détaillée des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et peut être appliquée pour améliorer la formulation de dispersions, d'émulsions ou de suspensions.

III.5.L'Application :

Dispersion des NTCs pour chaque biopolymères (natifs et fonctionnalisés).

Nous avons :

- Pris 0.5% en pourcentage massique de chaque biopolymères.
- Préparé une solution mère de 0.02% de NTCs.

Chaque échantillon est constitué de 0.5% de biopolymères et 0.02% de NTCs.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Spectres infrarouges des dérivés fonctionnalisés :

Dans le but d'identifier et de mettre en évidence les nouvelles fonctions introduites sur la macromolécule, la spectroscopie infrarouge s'avère un outil de choix. Les spectres infrarouges des trois hydrocolloïdes respectivement avant et après la réaction de modification mettent en évidence les fonctions introduites sur la macromolécule de ces derniers, et qui sont représentés sur les Figures IV.1-IV.9. Ces derniers montrent la superposition des deux spectres pour mieux visualiser la différence entre le biopolymères natif et modifié.

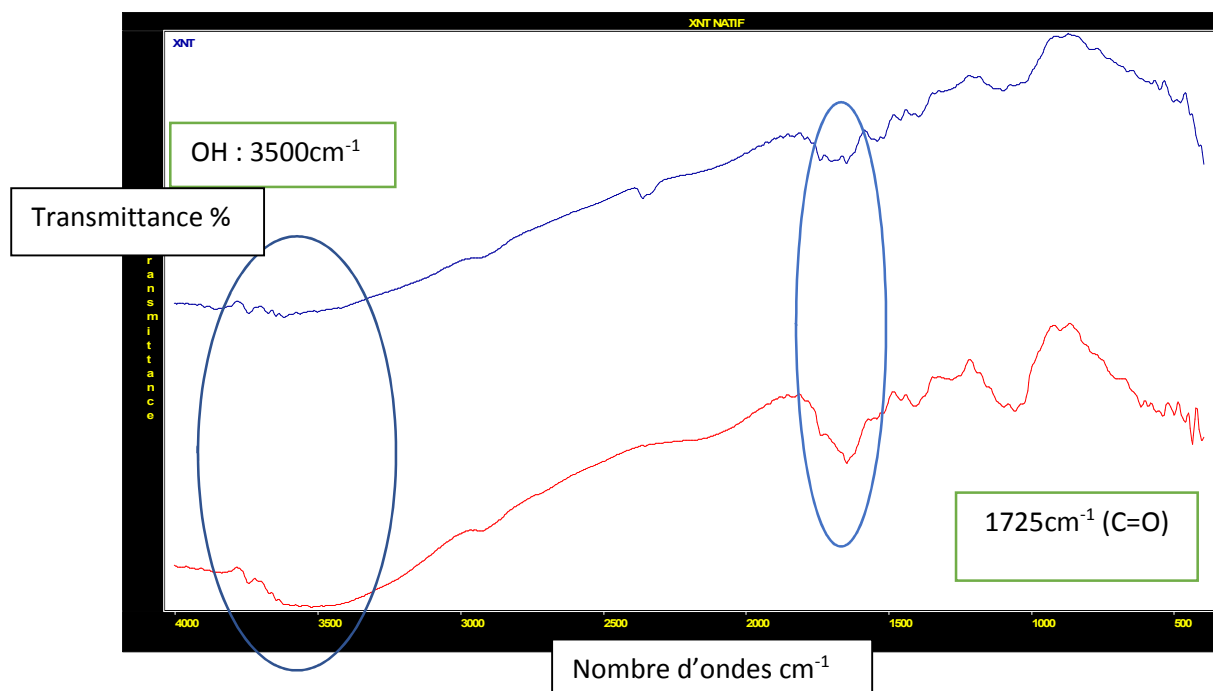


Figure IV.1. Spectre FTIR du Xnt natif /XntAPH

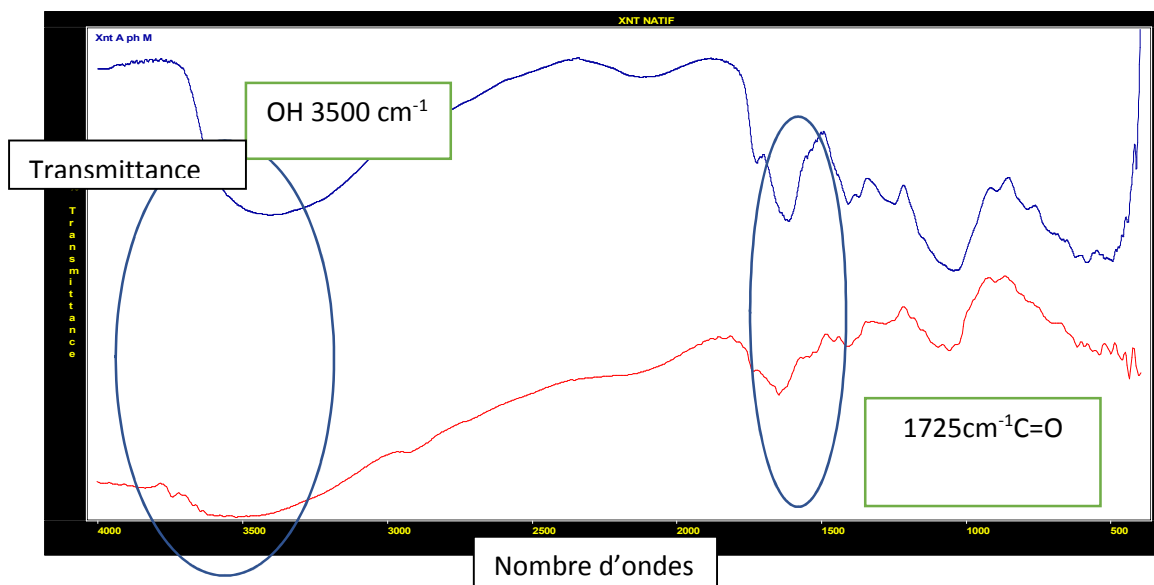


Figure IV.2. Spectre FTIR du Xnt natif/XntAPHM

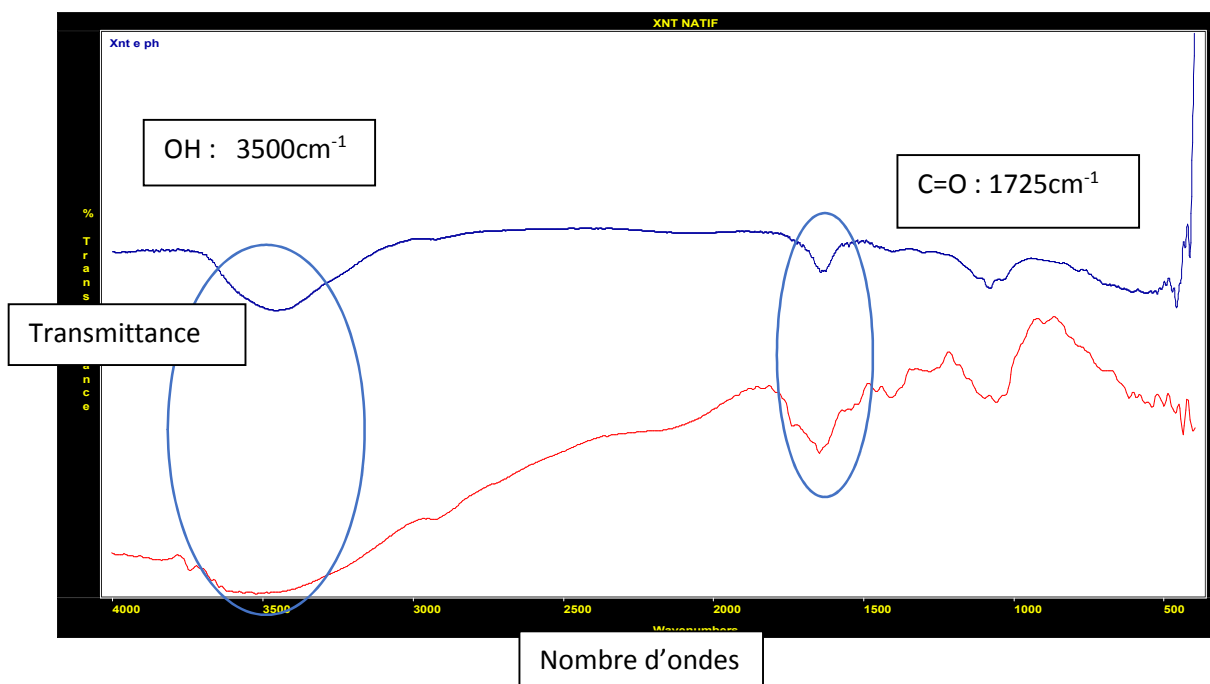


Figure IV.3. Spectre FTIR de Xnt natif/ XntEPH

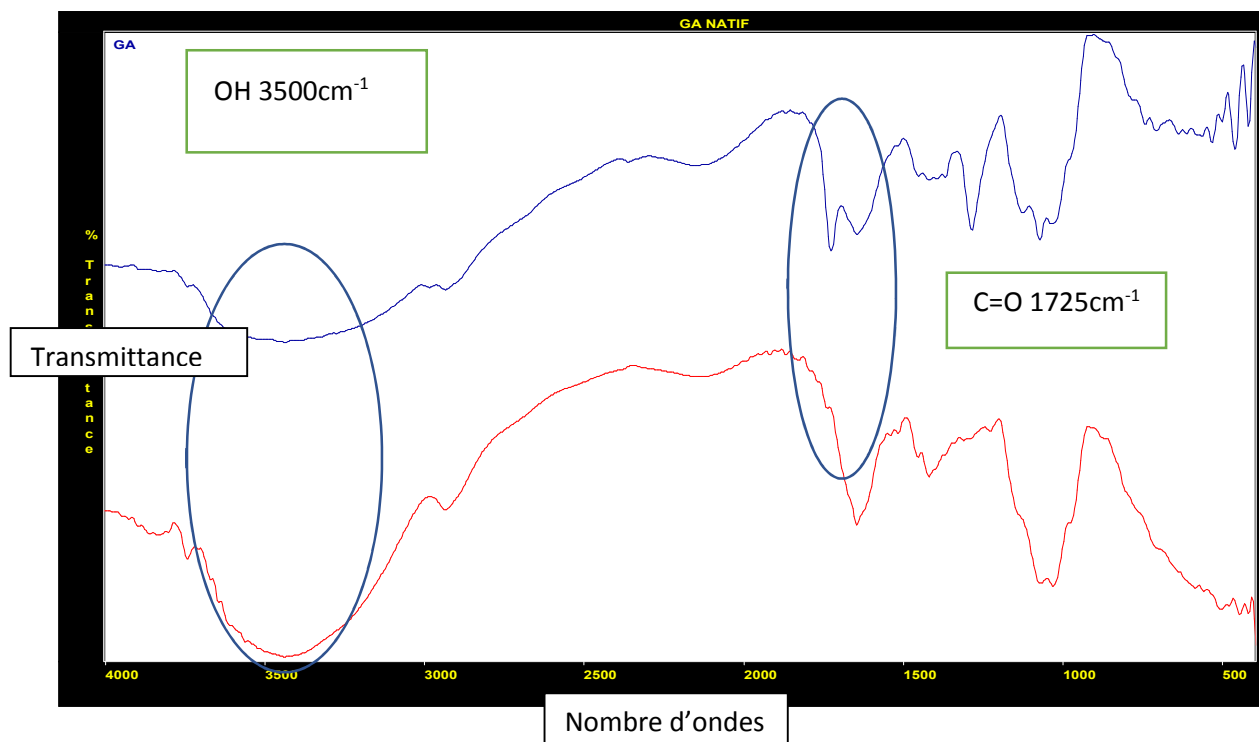


Figure IV.4. Spectre FTIR de GA natif /GAAPH

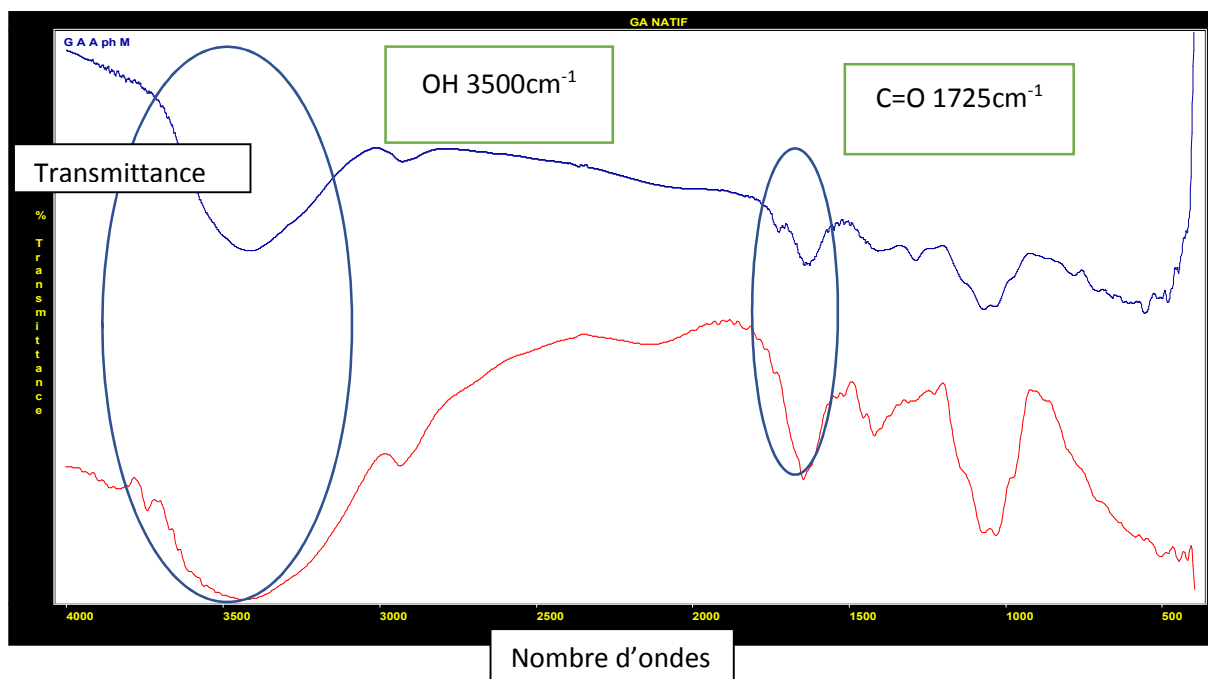


Figure IV.5. Spectre FTIR de la GA natif/GAAPHM.

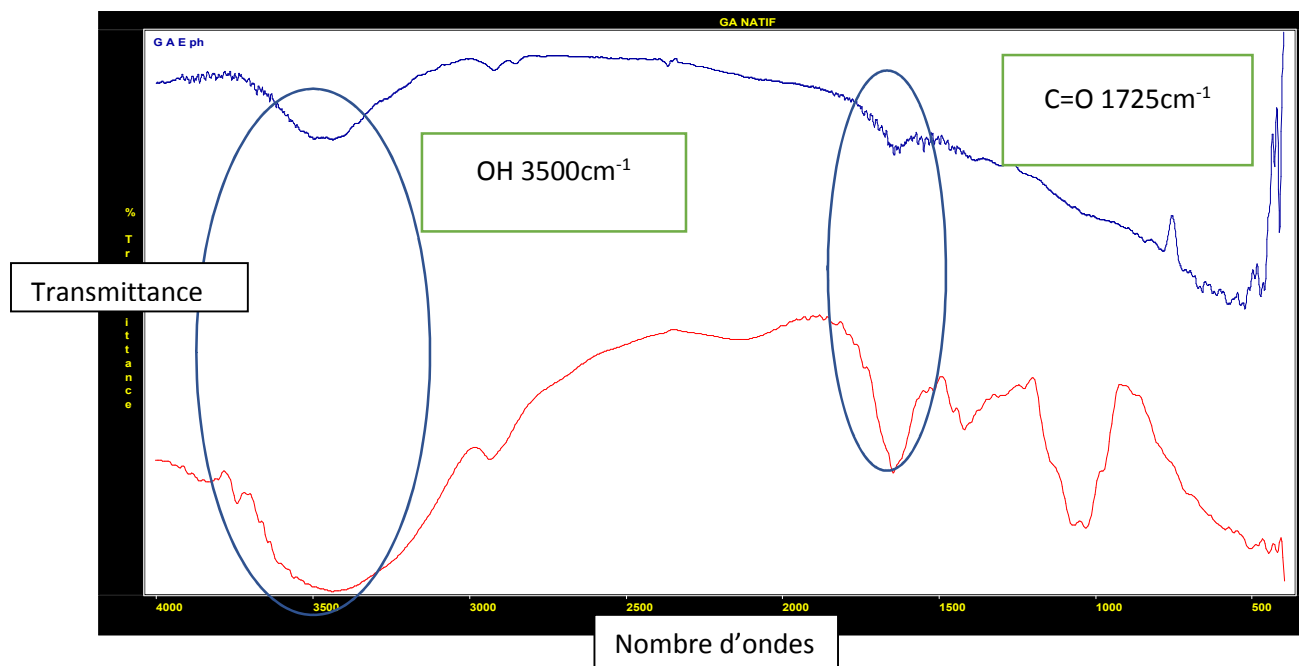


Figure IV.6. Spectre FTIR de la GA Natif/GA EPH.

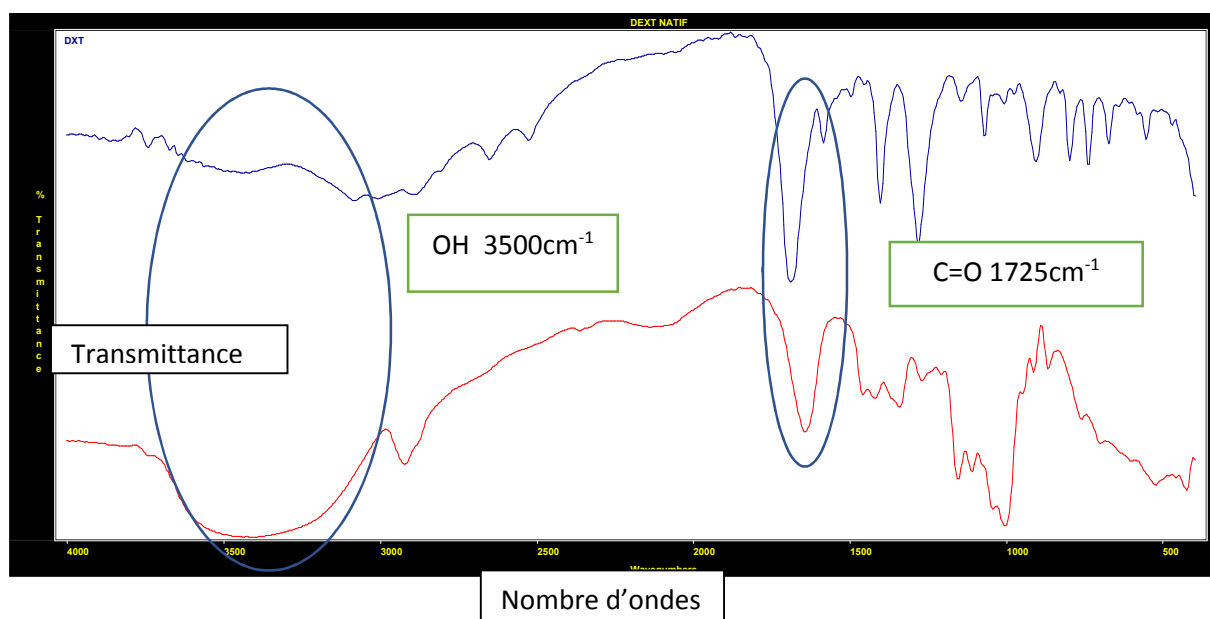


Figure IV.7. Spectre FTIR du Dex natif/DEXAPH.

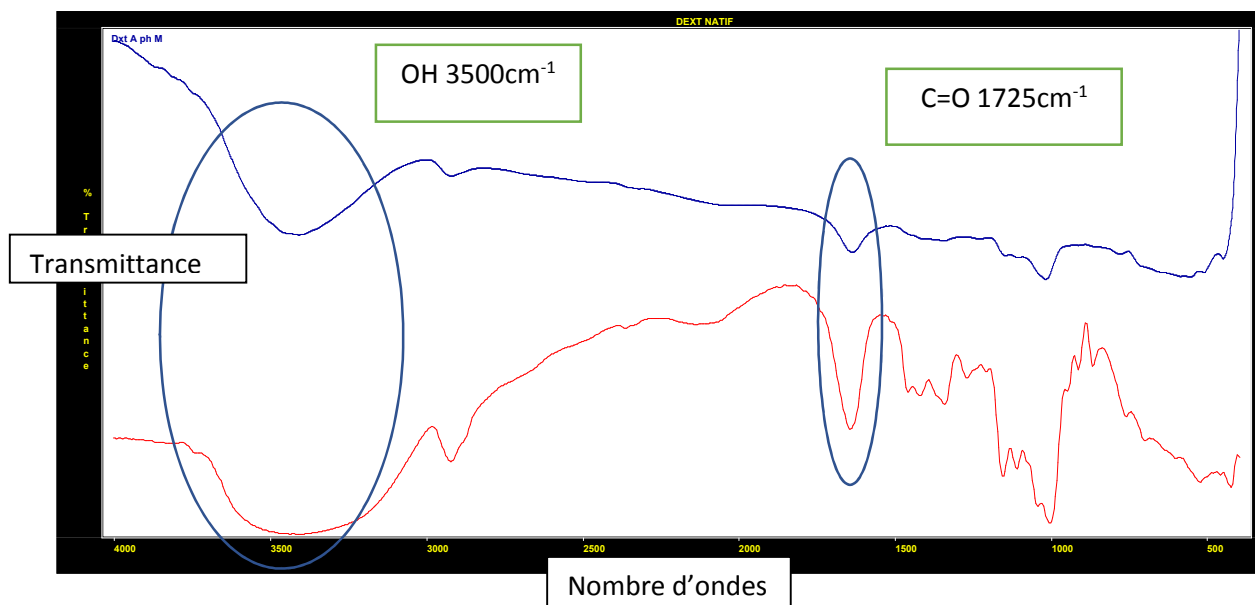


Figure IV.8. Spectre FTIR du Dex natif/DEXAPHM.

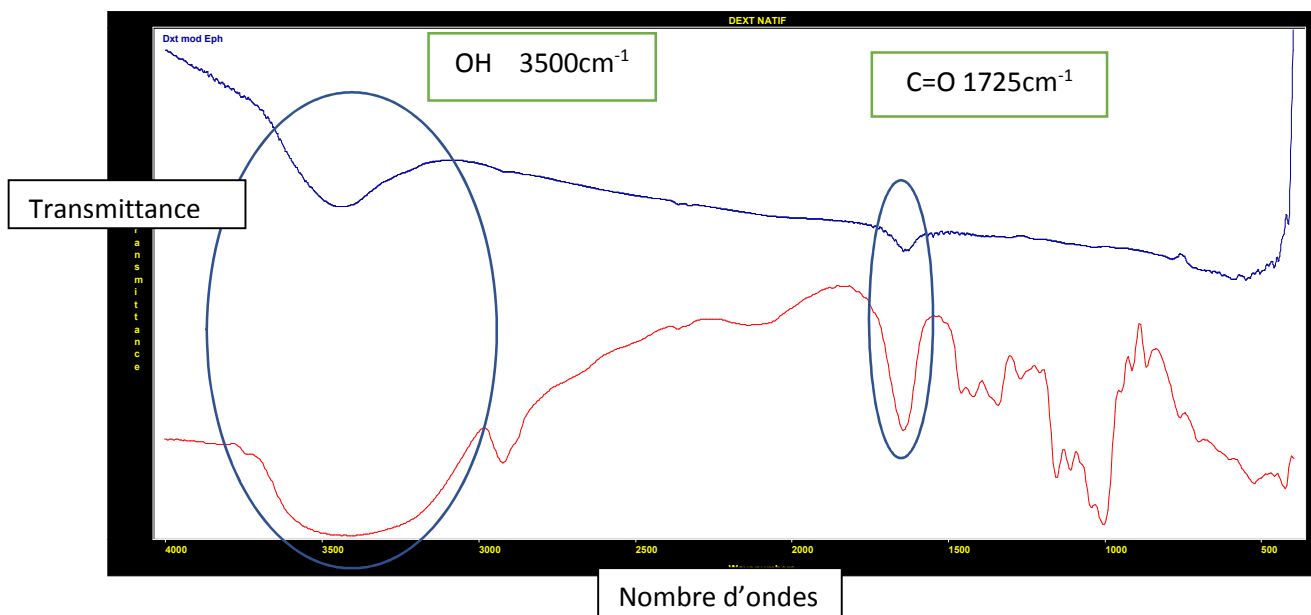


Figure IV.9. Spectre FTIR de Dex natif/ DEXEPH.

➤ Discussion

En analysant des spectres enregistrés, on remarque que les biopolymères fonctionnalisés semble pratiquement les mêmes ; une légère différence constate l'existence d'un pic vers 1725 cm^{-1} qui caractérise le groupement carbonyle d'un ester, une bande vers 1713 cm^{-1} groupement carbonyle d'un acide carboxylique mais a une faible intensité issue des deux anhydrides (phtalique et 2,3 diphényles-maléique anhydride), où ces bandes sont inexistantes dans le polysaccharide natif. Il faudra noter que les spectres des deux biopolymères modifiés comparés avec le spectre du xanthane natif semblent identiques avec une légère variation qui traduit le faible degré de substitution (DS) des dérivés obtenus.

IV.2. Spectroscopie ultraviolet-visible :

Un balayage de la zone UV-visible a été exécuté sur le spectrophotomètre. Les résultats obtenus pour les dérivés obtenus sont représentés sur les Figures IV.10- IV.15.

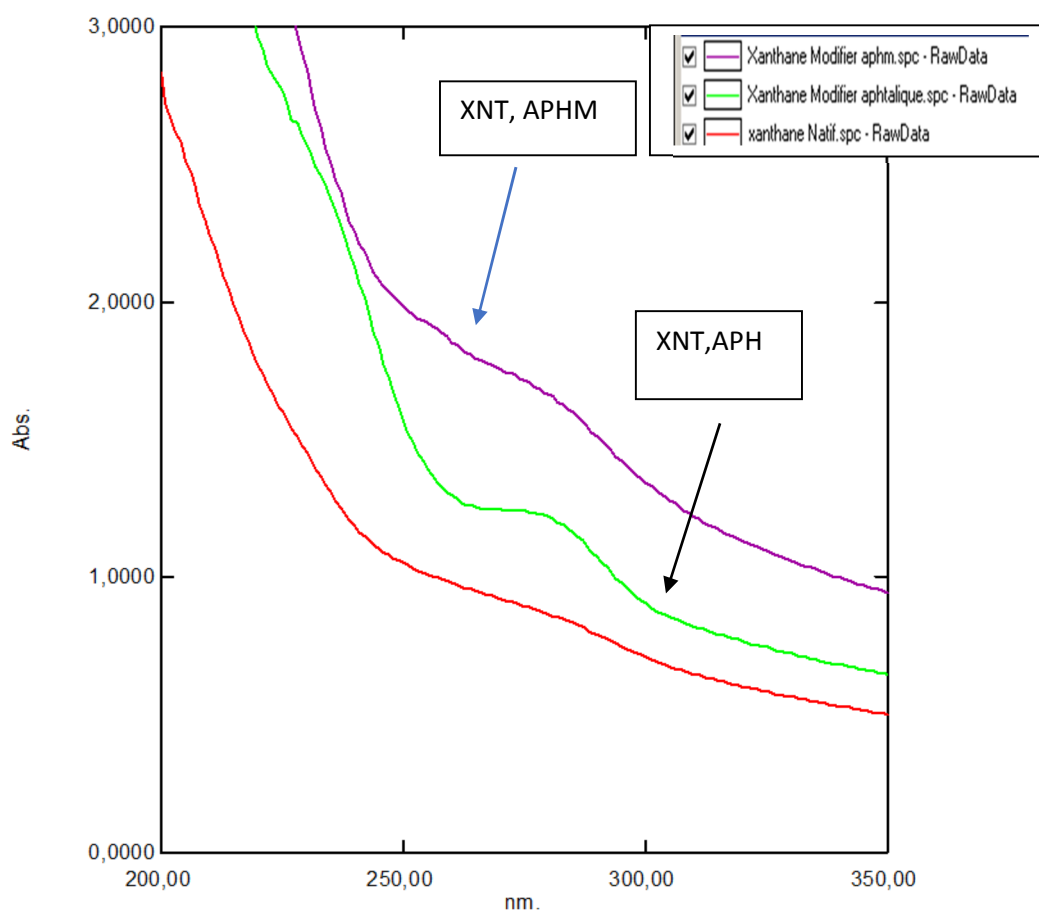


Figure IV.10. Spectre UV-Visible de Xnt Native/ XntAPH/XntAPHM.

Xanthane Natif. 275 nm abs = 0.8955 - 282 nm abs = 0.8541

XanthaneModifié aph. 275 nm abs = 1.2399 - 282 nm abs = 1.2017

Xanthane Modifié aphm. 275 nm abs 1.7175 - 282 nm abs=1.6361

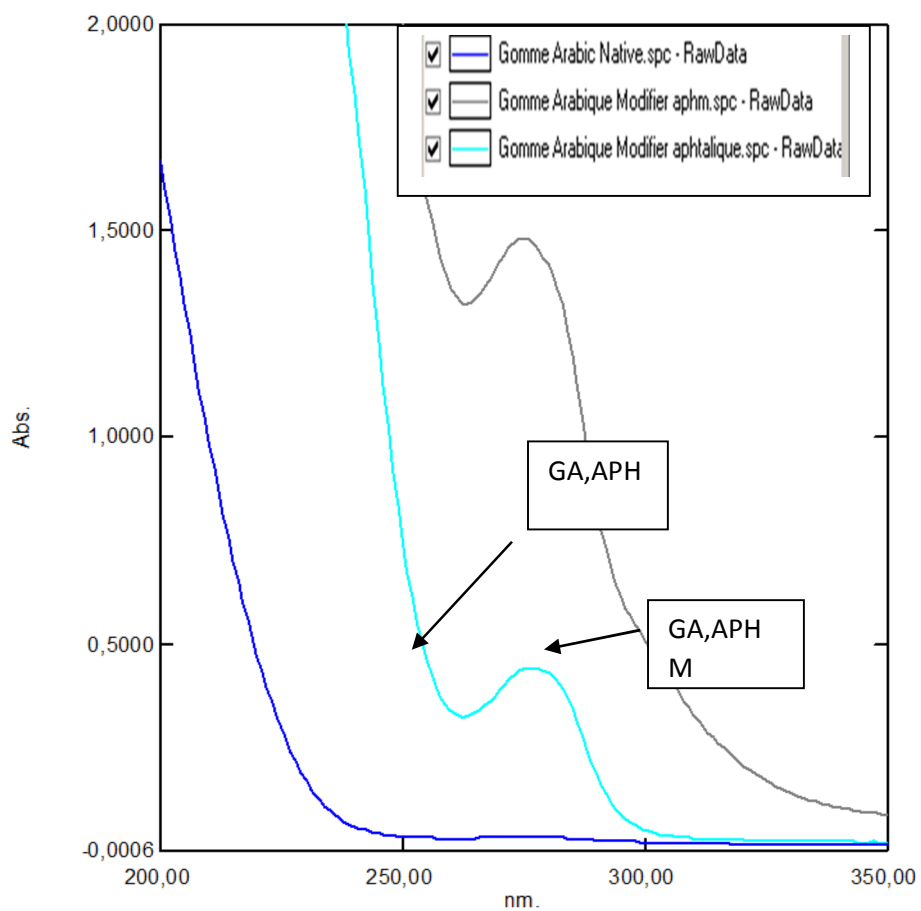


Figure IV.11. Spectre UV-Visible de LA GA Native/ GAAPH/GAAPHM.

Tableau IV.1. La longueur d'onde et l'absorbance de la GA native.

N°	P/V	Longueur d'onde : nm	Abs.
1		276	0,033
2		262	0,0299

La gomme Arabique modifiée APHM :

Tableau IV.2. : La longueur d'onde et l'absorbance de la GA fonctionnalisé avec l'APHM

N°	P/V	Longueur d'onde : nm.	Abs.
1		275	1,4837
2		263	1,3238

Tableau IV.3 : La longueur d'onde et l'absorbance de GA fonctionnalisée avec l'APH.

N°	P/V	Longueur d'onde : nm.	Abs.
1		276	0,4425
2		262	0,3247

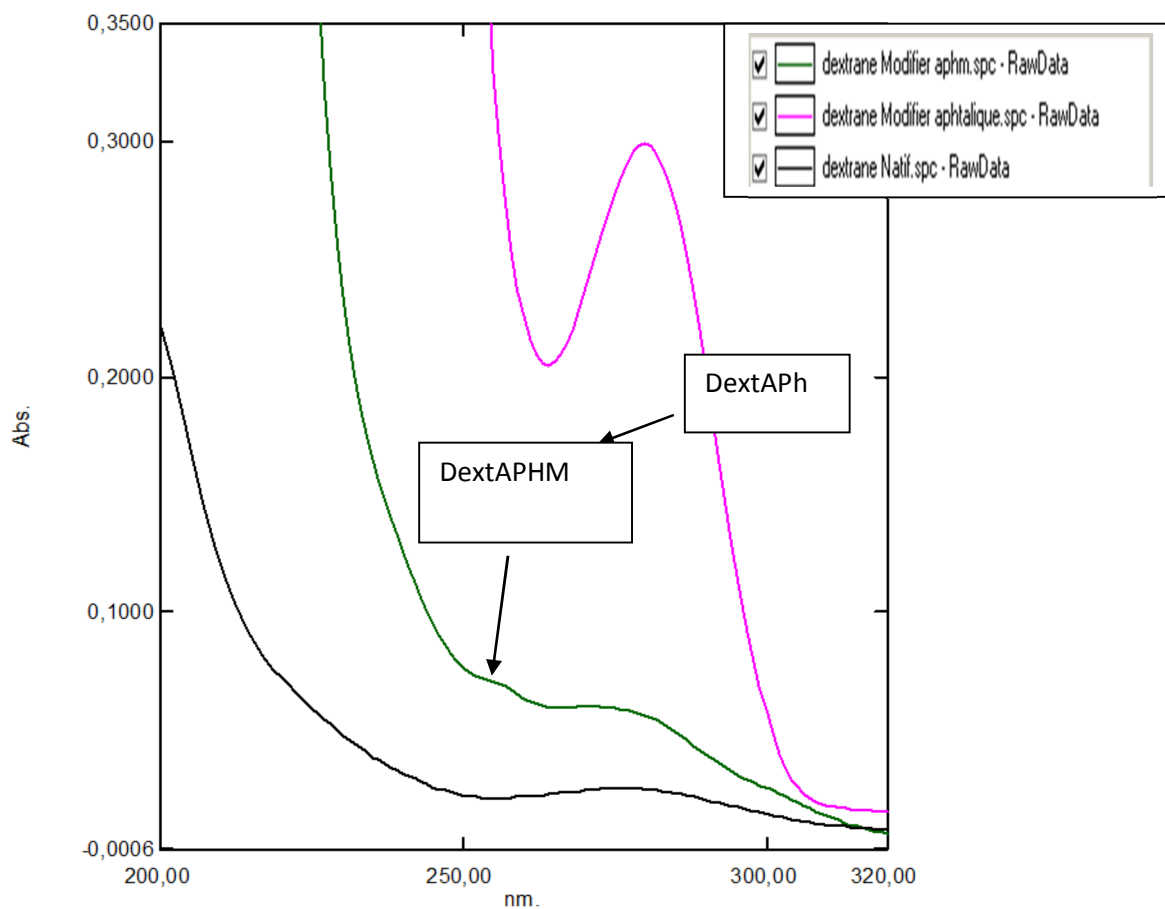


Figure IV.12. : Spectre UV-Visible de Dext Natif/ DextAPH/DexttAPHM.

Tableau IV.4. : La longueur d'onde et l'absorbance du dextrane natif.

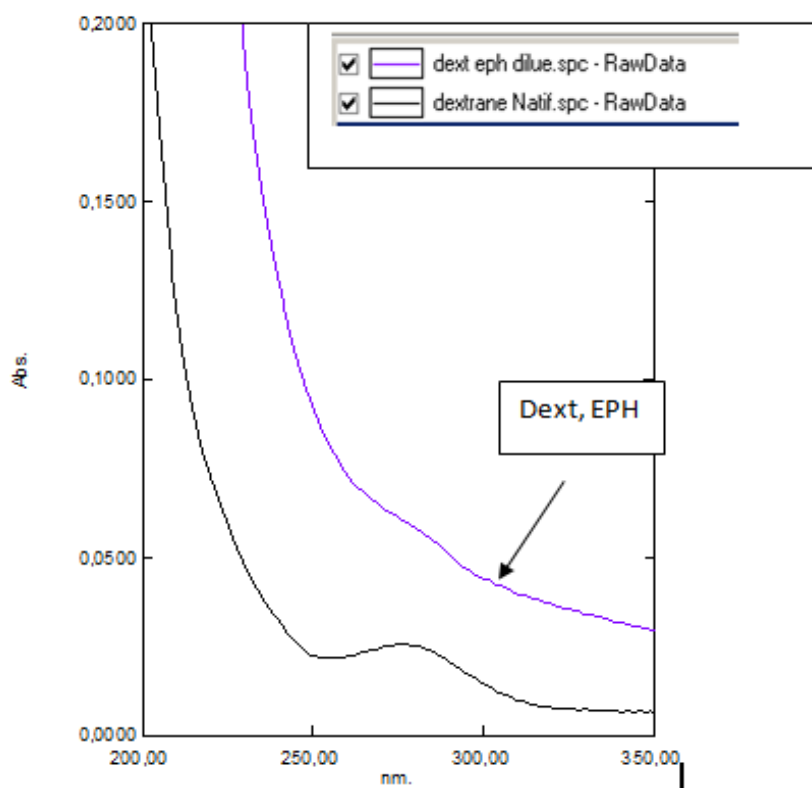
N°	P/V	Longueur d'onde : nm.	Abs.
1		275	0,0257
2		257	0,0216

Tableau IV.5. : La longueur d'onde et l'absorbance du Dext fonctionnalisé avec l'APH.

N°	P/V	Longueur d'onde : nm.	Abs.
1		280	0,2991
2		264	0,2049

Tableau IV.6. :La longueur d'onde et l'absorbance du Dext fonctionnalisé avec l APM.

N°	P/V	Longueur d'onde : nm.	Abs.
1		271	0,0604
2		265	0,0597

**Figure IV.13. :**Spectre UV-Visible de Dext Natif/ DextEPH

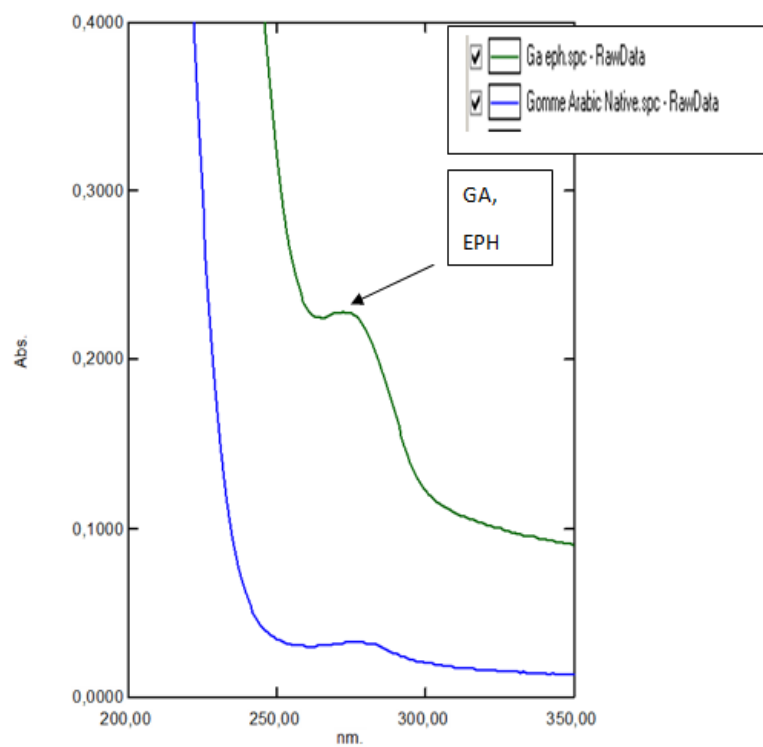


Figure IV.14. : Spectre UV/Visible de la GA Natif/GAEPH.

Tableau IV.7. : La longueur d'onde et l'absorbance du GA fonctionnalisé avec l'EPH

N°	P/V	Longueur d'onde : nm.	Abs.
1		272	0,2283
2		265	0,2249

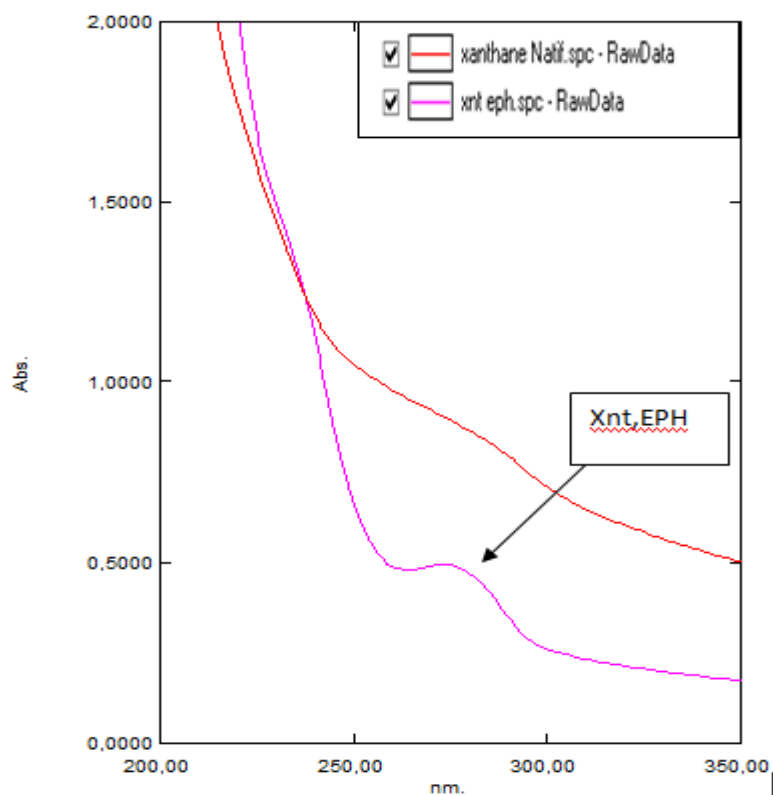


Figure IV.15. : Spectre UV/Visible de Xnt Natif/Xnt EPH.

Xanthane modifié par l'EPH :

Tableau IV.8. : La longueur d'onde et l'absorbance du Xnt fonctionnalisé avec l'EPH

N°	P/V	Longueur d'onde : nm.	Abs.
1		274	0,4946
2		206	3,873
3		264	0,48

➤ **Discussion :**

On remarque que dans le premier graphe on n'a pas eu une bonne absorbance du Xnt avec de l'APHM par contre la bande d'absorbance apparait dans la courbe du Xnt avec de l'APH, on remarque que l'absorbance se fait dans 1,2399 ; le groupement ainsi responsable de cet effet est le cycle aromatique

Par ailleurs, on remarque que tous les biopolymères absorbent entre une longueur d'onde entre 250 et 275 nm. Cependant, les dérivés fonctionnalisés avec le diphenyles anhydride-maléique présentent une absorbance relativement supérieur comparé aux dérivés

fonctionnalisés avec l'anhydride phtalique au l'épichlorhydrine/ phénol pour ceux issus de la gomme arabique et le dextrane, cette effet peut être expliqué par la présence de deux cycle aromatiques (diphényles anhydride- maléique) et un seul pour les autres dérivés. Il faudra noter que pour le cas du xanthane, une faible absorbance a été noté, due à la faible réactivité de la macromolécule.

IV.3 Application des dérivés fonctionnalisés pour la dispersion des NTCs

Les NTCs multi parois sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes formant ainsi deux cylindres concentriques parallèles à leur axe de croissance. La distance entre deux tubes consécutifs est légèrement supérieure à la distance entre deux plans de graphène (2-6nm dediamètre et de 0,1- 10 μ m de longueur).

Ils présentent une particularité de la matière solide l'échelle nanométrique, où ils sont intrinsèquement solvophobiques, s'agglomèrent et sédimentent rapidement dans l'eau et la plupart des solvants organiques. Le protocole expérimental pour la dispersion consiste à faire dissoudre les biopolymères en présence de NTCs sous agitation magnétique, et les ultra-sons (1h30 mn avec un pulse de 25%).

➤ Photos de dispersion :

Ces images représentent les dispersions NTCs multi parois par les biopolymères fonctionnalisés. Dans le but de voir l'évolution du potentiel électrostatique entre les particules dispersées, nous avons procédé à des mesures du potentiel Zeta à pH neutre, pour les trois types de biopolymères dispersants à 25°C d'une part et la taille maximal des particules dispersées dans les mêmes conditions opératoires.

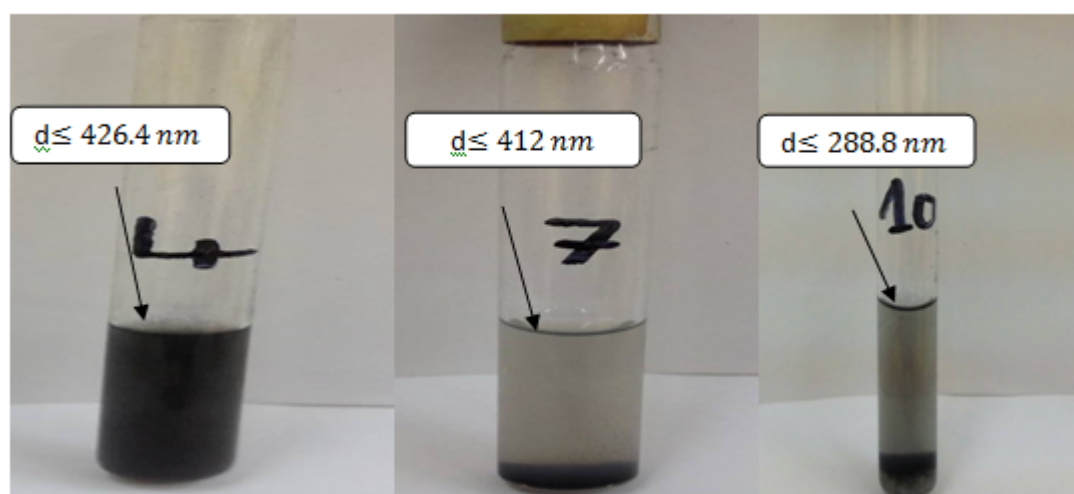


Figure VI 16. :Dispersion des NTCs avec le Xnt fonctionnalisè par les trois recatifs.

Tableau IV 9. :Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% de derivè de Xnt et 0,02% la concentration intiale des NTCs .

Bio polymère	XnT APH	XnT APHM	XnT EPH
Zeta/mv	-92 ,2	-100,5	-114

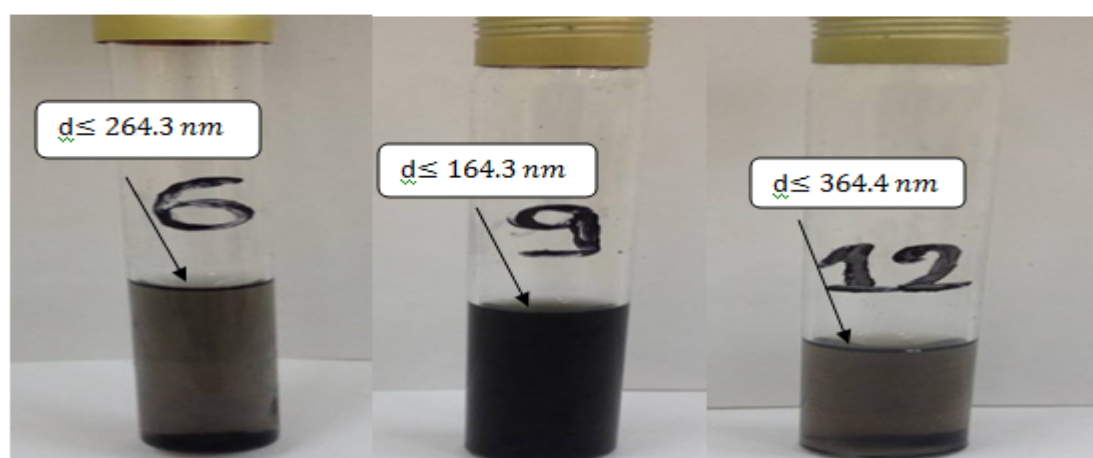
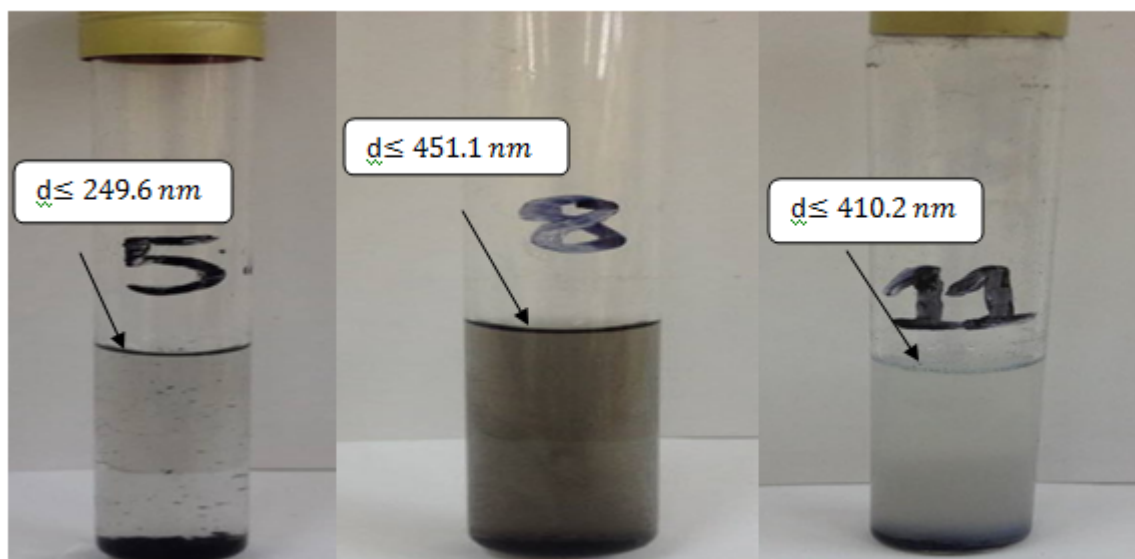


Figure VI.17. :Dispersion des NTCs avec la GA fonctionnalisèe par les trois réactifs.

Tableau IV.10. : Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% de derivè de GA et 0,02% la concentration intiale des NTCs .

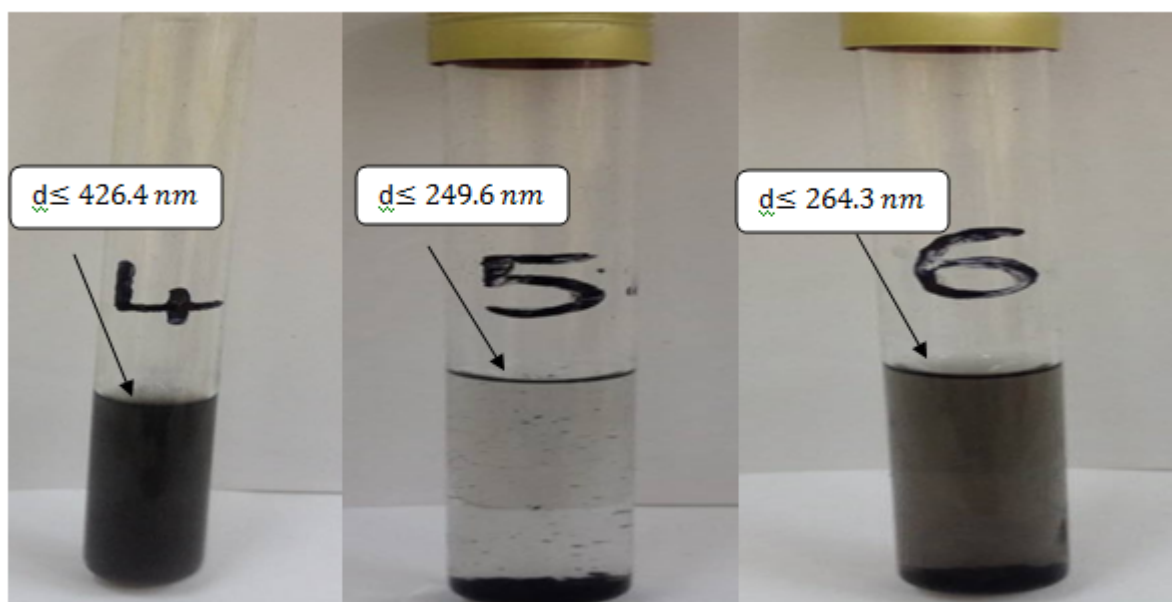
Bio polymère	GA APH	GA APHM	GA EPH
Zeta /mv	-65,3	-39,5	-50,81



FigureVI.18. :Dispersion des NTCs avec le Dext fonctionnalisée par les trois réactifs.

Tableau IV.11. :Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% de derivè de Dext et 0,02% la concentration intiale des NTCs

Polymère	Dext APH	Dext APHM	Dext EPH
Zeta/mv	-3,2	-39,5	-69,5



FigureVI.19. :Dispersion des NTCs avec lesbiopolymères par l'APH.

Tableau IV.12. :Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% des biopolymères fonctionnalisés avec APH et 0,02% la concentration initiale des NTCs .

Biopolymère	Xnt APH	Dext APH	GA APH
Zeta/mv	-92.2	-3.2	-65,3

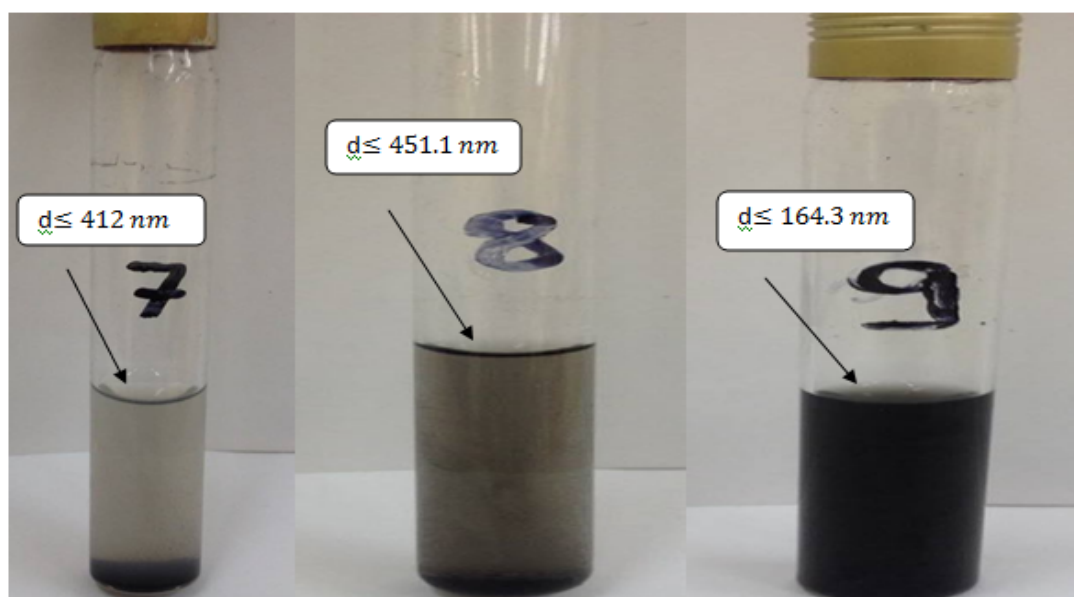


Figure VI.20. :Dispersion des NTCs avec les biopolymères par l'APHM.

Tableau IV.13. : Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% des biopolymères fonctionnalisés avec APHM et 0,02% la concentration initiale des NTCs .

Biopolymère	Xnt APHM	Dext APHM	GA APHM
Zeta/mv	-100,5	44,4	-39 ,5

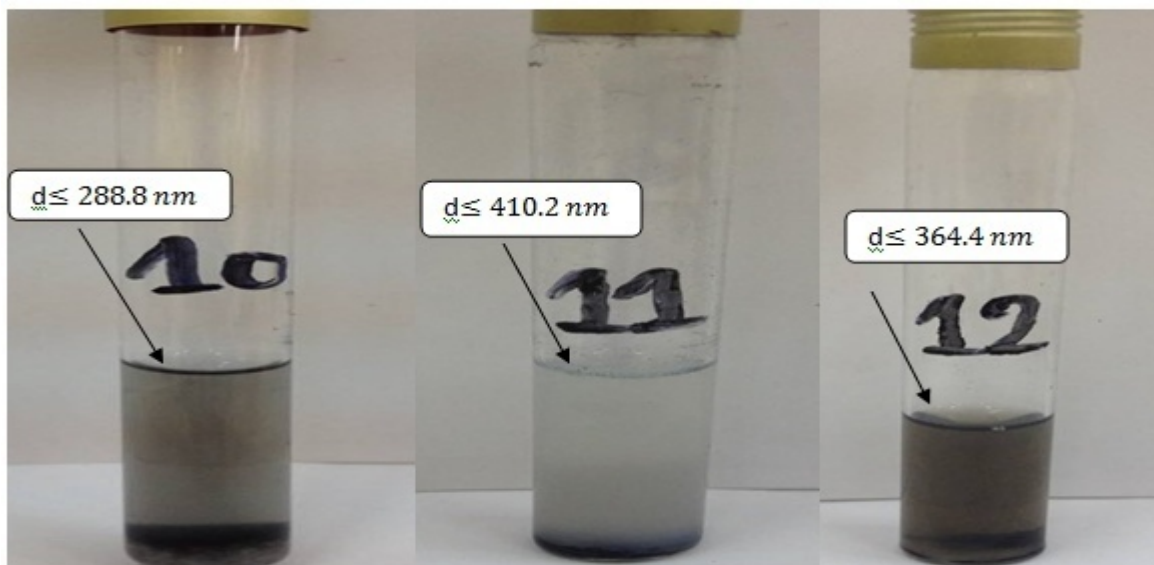


Figure VI.21. :Dispersion des NTCs avec les biopolymères par l'EPH.

Tableau IV.14. :Potentiel Zeta à 25 ° C à pH neutre de 0,05% des biopolymères fonctionnalisés avec EPH et 0,02% la concentration initiale des NTCs .

Biopolymères	Xnt EPH	DextEPH	GA EPH
Zeta/mv	-114	69.5	-50 ,81

➤ Discussion

Les valeurs qu'on a obtenues dépassent en valeur absolue la norme de 20 mV, avec une distribution de taille des particules dispersées de l'ordre nanométrique (colloïdes). Et c'est une preuve que c'est un agent qui a l'amplitude de le faire passer en solution, c'est-à-dire avoir une suspension stable. Toutes fois, la présence du groupement aromatique sur la chaîne polysaccharidique est indispensable pour la dispersion des NTCs en phase aqueuse. Mais ce n'est pas la pièce maitresse dans ce mécanisme où nous avons remarqué le faible pouvoir de dispersion pour quelques dérivés, ce qui nous laisse dire qu'il y'a probablement d'autres paramètres essentiels dans le mécanisme de dispersion des NTCs ; notamment, les paramètres physico-chimiques, la nature du biopolymère et son comportement rhéologique, l'aspect thermodynamique de la suspension, notamment les échange énergétique comme l'entropie et l'enthalpie libre d'échange et enfin la conformation des

macromolécules qui semble un paramètre très important pour la mise en œuvre de suspensions stables et homogènes.

CONCLUSION

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de cette présente étude était la mise en suspensions stables de nanotubes de carbone multi parois (NTCs) en milieu aqueux, au point d'un biopolymère présentant un caractère amphiphile.

Dans une première étape, nous avons effectué une fonctionnalisation chimique de trois biopolymères de la famille des polysaccharides par trois réactifs ayant des groupements hydrophobes différents en phase organique avec le diméthylformamide comme solvant et en phase aqueuse été réalisée à des températures qui dépassent les 50 °C. Ce groupement a été mis en évidence par des analyses spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la spectroscopie UV-Visible ont confirmé la substitution du groupement hydroxyle de la chaîne latérale de la macromolécule par le groupement hydrophobe avec des fonctions différentes.

Par ailleurs, les résultats expérimentaux ont montré un potentiel zêta de l'ordre de -30 à -40 mV à pH neutre. Les NTCs multi-parois ont été dispersés avec succès dans des milieux aqueux par modification non covalente avec de nouveaux dérivés modifiés hydrophobes de fragments aromatiques contenant le polysaccharide hydrocolloïde. Nos résultats montrent de fortes interactions entre les dérivés modifiés et les NTCs dans l'eau.

Ainsi, ces résultats indiquent que l'introduction d'un fragment aromatique dans le squelette des polysaccharides améliore la mise en suspension des NTCs dans l'eau.

Par conséquent, cette méthode non covalente peut être utile pour contribuer à de nombreuses applications de NTCs. De plus, ces résultats ouvrent également des perspectives intéressantes pour l'évaluation de la toxicité des NTCs dispersés. Ainsi, la maîtrise de ces propriétés constitue un enjeu majeur tant d'un point de vue académique qu'industriel, où la modification chimique des gommes se révèle une approche très employée car elle permet l'obtention de polymères possédant des propriétés singulières et la description de tels systèmes repose sur trois termes essentiels qui sont la solubilité, la conformation, et les interactions qui peuvent leur donner une structure macroscopique d'autant plus microscopique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Rinaudo M., 2004.** Role of substituents on the properties of some polysaccharides. *Biomacromolecules*. 5(4):1155-65; 2004.
- [2] **Milas M., Rinaudo M., 1986.** Properties of xanthan gum in aqueous solutions: role of the conformational transition, *Carbohydrate Research* 158, 191-204.
- [3] **Neel J., (1965).** “Structure Chimique des Polyosides”, *Exposés de Chimie Macromoléculaire*, Ed. Gauthier Villar, Paris.
- [4] **Binkley R.W., (1988).** “Modern Carbohydrate Chemistry”, Marcel Dekker, New York.
- [5] **Nishiyama Y., Langan P., Chanzy H., (July 2002).** “Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber”, *Journal of American Chemical Society*, V. 124, n° 31, 9074-9082.
- [6] **Nishiyama Y., Sugiyama J., Chanzy H., Langan P., November 2003.** “Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction”, *Journal of American Chemical Society*, V.125, n°47, 14300-14306.
- [7] **Glicksman M., (1969).** “Gum technology in the food industry”, Academic Press, New York, 555.
- [8] **Xiong G., Cheng W., Ye L., Du X., Zhou M., Lin R., Geng S., Chen M., Corke H., Cai Y.-Z., (September 2009).** “Effects of konjacglucomannan on physicochemical properties of myofibrillar protein and surimi gels from grass carp (*Ctenopharyngodonidella*)”, *Food Chemistry*, V. 116, n°2, , 413-418.
- [9] **Morris V. J., Stephen A.M., (1995).** “Food polysaccharides and their applications”, Marcel- Dekker edition, 34, New York.
- [10] **Rekharsky M.V., Inoue, Y., (1998).** “Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins”, *Chemical Reviews*, V.98, , 1875-1917.
- [11] **Hedges A. R., (1998).** “Industrial Applications of Cyclodextrins”, *Chemical Reviews*, V.98, 2035-2044.
- [12] **Uekama K., Hirayama F., Irie, T., (June 1998).** “Cyclodextrin Drug Carrier Systems”, *Chemical Reviews*, V.98, n°5, 2045-2076.
- [13] **Armspach D., Matt D., (1999).** “Metal-capped α -cyclodextrins: the crowning of the Oligosaccharide torus with precious metals”, *Chemical Communications*, n°12, 1073-1074.

- [14] **Glicksman M. (1969).** Gum technology in the food industry. Academic Press, New York. 555p.
- [15] **Morley R. G. (1984).** Utilisation of hydrocolloids in formulated foods. In: Philips G. O. Wedlock D. J. and Williams P. A. (eds): Gums and Stabilisers for the food Industry. Pergamon Press. Oxford. (V.2), pp 211-239.
- [16] **Alistair M. S. (1995).** Food polysaccharids and their applications. 270 Madison Avenue, New York, 10016. pp 139-205.
- [17] **Rinaudo M. (1994).** Structures, properties and functions. *Food Hydrocolloids*. Edited by
- [18] **Doublier J. L. Lisch J.M. & Launay B. (1975).** Agent de textures alimentaires : épaississants et gélifiants. APRIA- C.D.I.U.P.A 35, rue du Général Foy 75008 Paris. 69p
- [19] **Glicksman M. (1982).** Functional properties of hydrocolloids. In: Glicksman M. (ed): Food Hydrocolloids. CRS Press, Boca Raton, Florida. (V.1), pp.47-99.
- [20] **Sanderson G. R. (1981).** Polysaccharids in foods. *Food Technol*, 35 (7), 50-57, 83.
- [21] **Ress D. A., Morris E. R., Thom D., and Madden J. K. (1982).** Shapes and interactions of carbohydrate chains. In: Aspinal G.O. (ed) / The polysaccharids, *Academic Press, New York. (Vol. 1), pp 195-290.*
- [22] **Lorient D., Colas B. & Lemeste M. (1988).** Propriétés fonctionnelles des macromolécules Alimentaires ENS-BANA. pp 48-76.
- [23] **Walker B. (1984).** Gums and Stabilisers in food formulations. In: Phillips G. O., Wedlock D. J., Williams P. A. (eds) : Gums and Stabilisers for food Industry, Pergamon Press, Oxford (V.2), pp. 137-161.
- [24] **Morris E. R. (1990a).** Industrial hydrocolloids. In: Bloor D. M. and Wya-Jones E. (ed):The structure, Dynamics and Equilibrium properties of colloidal systems, *Kluver Academic Publishers pp. 449-470.*
- [25] **Harris P. (1990).** Food Gels, Elsevier Applied Science, Baking
- [26] **Dickinson E. (1991).** Food polymers, gels and colloids, Royal Society of Chemistry, Special publication n° 82, Cambridge.
- [27] **Rinaudo M. (2001).** Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. *Food Hydrocolloids*, 15, 433 – 440.
- [28] **Phillips G. O., Wedlock D. J., & Williams P. A. (1992).** Gums and Stabilisers for food Industry, Pergamon Press, Oxford (Vol.2), pp. 137-161.

- [29] **A. R. Jeanes, W. C. Haynes, C. A. Wilham, J. C. Rankin, E. H. Melvin, M.L. Austin, J. E. Cluskey, B. E. Fisher, H. M. Tsuchiya, C. E. Rist, 1954.** *Characterization and classification of dextrans from ninety six strains of bacteria, Journal of American Chemical Society*, 76, 5041-5052.
- [30] **T. Heinze, T. Lierbert, A. Koschella, 2006,** *Esterification of polysaccharides, Springer ed.*, p 8.
- [31] **R. M. Alsop, G. J. Vlachogiannis, 1982,** *Determination of the molecular weight of clinical Dextran by gel permeation chromatography on TSK PW type columns, Journal of Chromatography*, 246 (2), 227-240.
- [32] **P. E. Barker, K. S. Bhambra, R. M. Alsop, R. Gibbs, 1987,** *Fractionation of Dextran using ethanol, Chemical Engineering Research and Design*, 65 (5), 390-395.
- [33] **L. Simonsen, L. Hovgaard, P. B. Mortensen, H. Brondsted, 1995,** *Dextran hydrogels for colon specific drug delivery. V.Degradation in human intestinal incubation models, European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3 (6), 329-337.
- [34] **S. Olav, H. Arne, L. Bjoern, 1966,** *The influence of pH on the rate of hydrolysis of acidic polysaccharides, Acta Chemica Scandinavica*, 20 (4), 1026-1034.
- [35] **Goebel WF, Adams MH. 1943.** The immunological properties of the heterophile antigen and somatic polysaccharide of pneumococcus. *J Exp Med* 77:435–49.
- [36] **Hassid W, Baker E, McCready R. 1943.** An immunologically active polysaccharide produced by *Coccidioides immitis* Rixford and Gilchrist. *J Biol Chem* 149:303–11.
- [37] **Chemat S, Lagha A, AitAmar H, Bartels PV, Chemat F. 2004.** Comparison of conventional and ultrasound assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. *Flavour Frag J*19:188–95.
- [38] **Li J, Wang Y. 2005.** Effect of angelica polysaccharide on bone marrow macrophage and its relationship to hematopoietic regulation. *Chinese Trad Herb Drugs* 1:69–72.
- [39] **Zheng K, Zhang J, Lin X, Li F, You Y, Fei X. 2005.** Anti mutagenic effects of polysaccharides from *Ganoderma Tsugae*. *J Jilin Univ (Sci Edit)* 43:235–7.
- [40] **Li XL, Zhou AG, Han Y. 2006.** Anti oxidation and anti microorganism activities of purification polysaccharide from *Lygodium japonicum* in vitro. *Carbohydr Polym* 66:34–42.
- [41] **Ookushi Y, Sakamoto M, Azuma J. 2006.** Optimization of microwave assisted extraction of polysaccharides from the fruiting body of mushrooms. *J Appl Glycosci* 53:267–72.

- [42] **Gamal Eldeen AM, Ahmed EF, Abo Zeid MA. 2009.** In vitro cancer chemopreventive properties of polysaccharide extract from the brown alga, *Sargassum latifolium*. *Food Chem Toxicol* 47:1378–84.
- [43] **Tian Y, Zeng H, Xu Z, Zheng B, Lin Y, Gan C, Lo YM. 2012.** Ultrasonic assisted extraction and antioxidant activity of polysaccharides recovered from white button mushroom (*Agaricus bisporus*). *Carbohydr Polym* 2:522–9.
- [44] **Liu Y, Liu C, Tan H, Zhao T, Cao J, Wang F. 2009.** Sulfation of a polysaccharide obtained from *Phellinus ribis* and potential biological activities of the sulfated derivatives. *Carbohydr Polym* 77:370–5.
- [45] **Mendes SF, Santos Jr Od, Barbosa AM, Vasconcelos AFD, Aranda Selverio G, Monteiro NK, Dekker RF, Pereira MS, Tovar AMF, Mourão PA. 2009.** Sulfonation and anticoagulant activity of botryosphaeran from *Botryosphaeria rhodina* MAMB 05 grown on fructose. *Int J Biol Macromol* 45 :305–9.
- [46] **Ma L, Chen H, Zhang Y, Zhang N, Fu L. 2012.** Chemical modification and antioxidant activities of polysaccharide from mushroom *Inonotus obliquus*. *Carbohydr Polym* 89:371–8.
- [47] **Chen Y, Zhang H, Wang Y, Nie S, Li C, Xie M. 2014a.** Acetylation and carboxymethylation of the polysaccharide from *Ganoderma atrum* and their antioxidant and immunomodulating activities. *Food Chem* 156:279–88.
- [48] **Wang XM, Zhang ZS, YaoZY, Zhao MX, Qi HM. 2013.** Sulfation, anticoagulant and antioxidant activities of polysaccharide from green algae *Enteromorpha linza*. *Int J Biol Macromol* 58:225–30.
- [49] **Qiu S, Chen J, Chen X, Fan Q, Zhang C, Wang D, Li X, Chen X, Chen X, Liu C. 2014.** Optimization of selenylation conditions for *lycium barbarum* polysaccharide based on antioxidant activity. *Carbohydr Polym* 103:148–53.
- [50] **Ye M, Yuan R, He Y, Du Z, Ma X. 2013.** Phosphorylation and anti tumor activity of exopolysaccharide from *Lachnum YM120*. *Carbohydr Polym* 97:690–4.
- [51] **Zhang N, Chen H, Ma L, Zhang Y. 2013.** Physical modifications of polysaccharide from *Inonotus obliquus* and the antioxidant properties. *Int J Biol Macromol* 54:209–15.
- [52] **Shijie Li, Qingping Xiong, Xiaoping Lai, Xia Li, Mianjie Wan, Jingnian Zhang, Yajuan Yan, Man Cao, Lun Lu, Jiemin Guan, Danyan Zhang, Ying Lin. 2015.** Molecular Modification of Polysaccharides and Resulting Bioactivities, Disponible sur le site <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12161>

- [53] Mizumoto K, Sugawara I, Ito W, Kodama T, Hayami M, Mori S. 1988. Sulfated homopolysaccharides with immunomodulating activities are more potent anti HTLV III agents than sulfated heteropolysaccharides. *Jap J Exp Med* 58:145–51.
- [54] Li SQ, Shah NP. 2014. Antioxidant and antibacterial activities of sulphated polysaccharides from *Pleurotus eryngii* and *Streptococcus thermophilus* ASCC 1275. *Food Chem* 165:262–70.
- [55] Yang L, Zhao T, Wei H, Zhang M, Zou Y, Mao G, Wu X. 2011. Carboxymethylation of polysaccharides from *Auricularia auricula* and their antioxidant activities in vitro. *Int J Biol Macromol* 49:1124–30.
- [56] Liu X, Wan Z, Shi L, Lu X. 2011. Preparation and antiherpetic activities of chemically modified polysaccharides from *Polygonatum cyrtoneuma* Hua. *Carbohydr Polym* 83:737–42.
- [57] Zhang Z, Wang X, Yu S, Yin L, Zhao M, Han Z. 2011. Synthesized oversulfated and acetylated derivatives of polysaccharide extracted from *Enteromorpha linza* and their potential antioxidant activity. *Int J Biol Macromol* 49:1012–5.
- [58] Sashiwa H, Aiba S. 2004. Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials. *Prog Polym Sci* 29:887–908.
- [59] Lin X, Luo Z, Ma X, Chen S. 2007. Preparation and properties of alkylated pullulan. *J Fujian Norm U (Nat Sci E)* 2:62–6.
- [60] Zúñiga EA, Matsuhira B, Mejías E. 2006. Preparation of a low molecular weight fraction by free radical depolymerization of the sulfated galactan from *Schizymenia binderi* (Gigartinales, Rhodophyta) and its anticoagulant activity. *Carbohydr Polym* 66:208–15.
- [61] Li SQ, Shah NP. 2014. Antioxidant and antibacterial activities of sulphated polysaccharides from *Pleurotus eryngii* and *Streptococcus thermophilus* ASCC 1275. *Food Chem* 165:262–70.
- [62] Shao P, Chen XX, Sun PL. 2014. Chemical characterization, antioxidant and antitumor activity of sulfated polysaccharide from *Sargassum horneri*. *Carbohydr Polym* 105:260–9.
- [63] Wang JL, Niu SF, Zhao BT, Luo T, Liu D, Zhang J. 2014. Catalytic synthesis of sulfated polysaccharides. II: comparative studies of solution conformation and antioxidant activities. *Carbohydr Polym* 107:221–31.