REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ANSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

OPTIMISATION DE LA FORMULATION D'UN HYDROGEL A BASE DES BIOPOLYMERES

Présenté par :

- CHIKER Marouane

Jury d'évaluation :

- **Encadreur :** MOULAI-MOSTEFA Nadji (PR Université de Médéa)
- **Co-Encadreur:** BOUDOUKHANI Meriem (MAB Université de Constantine 1).
- **Examinateur 1 :** TERKMANE Naila (MCB Université de Médéa).
- **Examinateur 2 :** GHEFFAR Charhrazed (MCB - Université de Médéa).

Année universitaire
2021 - 2022

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord « Allah », le tout puissant, de m'avoir donnéla force pour mener à bien ce travail et dépasser toutes les difficultés.

Je tiens à présenter mes sincères remerciements et mon profond respect à mon Promoteur, Pr Nadji Moulai-Mostefa, professeur à l'université de Médéa, pour ses orientations et ses précieux conseils.

Je remercie également M^{me} Meriem Boudoukhani, Maitre-Assistante classe B à l'université de Constantine 1, pour son aide et pour les connaissances qu'elle a su me transmettre. Je la remercie également pour sa disponibilité et la qualité de ses conseils.

Mes sincères remerciements vont aux membres du jury, Dr Naila TERKMENE et Dr Chahrazed GHEFFAR, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce modeste travail.

Je remercie également l'ensemble du personnel des laboratoires du Hall de Technologie à l'Université de Médéa.

Je tiens à saisir cette occasion pour adresser mes profondes reconnaissances aux responsables et aux enseignants du Département de Génie des Procédés qui ont contribué à ma formation.

Enfin, je remercie toute personne qui m'a soutenu de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

DÉDICACES

Mon plus profond r e s p e c t va tout d'abord à «Allah» qui m'a donné la foi, la force et le courage pour mener ce travail à terme.

Je dédie ce travail :

- A mes chers parents qui rêvaient de me voir en ce lieu, pour leur amour, leur sacrifice, leur éducation et leur soutien tout au long de mes études
- A mes chers frères, source de joie et de bonheur
- A toute ma famille qui m'a encouragé durant le travail
- A tous les amis intimes pour leur soutien moral
- A mes amies, ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont encouragé et aidé le long de mes études.
- A tous les collègues de l'Université de Médéa

ChIKER Marouane

ملخـــص:

الهدف الرئيسي في هذا العمل هو صياغة هيدروجيل على أساس مركب متعدد الإلكتروليت يتكون من بوليمر حيوي أنيوني طبيعي وبوليمر حيوي معدل بواسطة تفاعل نزع الأسيتيل ؛ يركز الاختيار على المركب كابا كاراجينان وصمغ الزانثان المعدل. تم تصنيع خمسة تركيبات مختلفة التراكيز واخضاعها لاختبارات فيزيائية - كيميائية لدراسة تأثير تركيز البوليمر في الخليط متعدد الالكتروليت مثل التركيب الكيميائي وسعة الانتفاخ واللزوجة. كشفت دراسة التورم عند وسائط pH مختلفة عن زيادة طفيفة في معدل الانتفاخ في وسط أساسي (pH = 10) ، بينما سجل المستحضر بتركيز 75٪ من كابا كاراجينان + 25 ٪ صمغ الزانثان المعدل معدل انتفاخ يصل 17.6٪ لمدة 30 دقيقة. بالإضافة إلى ذلك ، فإن لزوجة الهلاميات المائية المحضرة تتناسب عكسياً مع معدل القص "سلوك البلاستيك "

الكلمات المفتاحية : هيدروجيل ، مركب متعدد الإلكتروليتات، كابا كاراجينان، صمغ الزانثان المعدل، معدل الانتفاخ، اللزوجة

Résumé

Le principal objectif poursuivi dans ce travail est la formulation d'un hydrogel à base d'un complexe polyélectrolyte composé d'un biopolymère naturel anionique et d'un biopolymère modifié par une réaction de désacétylation; le choix est porté sur le kappa-Carraghénane et la gomme xanthane modifiée. Cinq formulations ont été synthétisées et soumises à différents tests physico-chimiques pour étudier l'effet de la concentration en polymère dans le mélange polyélectrolyte sur la composition chimique, la capacité de gonflement et la viscosité. L'étude du gonflement à différents milieux de pH a révélé une faible augmentation de taux de gonflement dans un milieu basique (pH= 10), tandis que la préparation ayant une concentration de 75% kappa-carrghénane + 25% de xanthane modifié a enregistré un taux de gonflement de 17.6 % pendant 30 min. De plus, la viscosité des hydrogels préparés est inversement proportionnelle à la vitesse de cisaillement, ce qui indique un comportement pseudo-plastique.

Mots clés : Hydrogel, Complexe Polyélectrolyte, kappa-carrageenan, Gomme xanthane, Viscosité, Gonflement.

Abstract

The main objective of this work was the formulation of a hydrogel based on a polyelectrolyte complex composed of a natural anionic biopolymer and a modified biopolymer by a deacetylation reaction. The choice was focused on kappa-Carrageenan and modified xanthan gum. Five formulations were synthesized and subjected to different physico-chemical tests to study the effect of polymer concentration in the polyelectrolyte mixture on the chemical composition, swelling capacity and viscosity. The study of swelling at different pH revealed a slight increase of the swelling rate in a basic medium (pH= 10), while the preparation having a concentration of 75% kappa-carrghenan + 25% modified xanthan has recorded a swelling rate of 17.6% for 30 min. In addition, the viscosity of the prepared hydrogels was found inversely proportional to the shear rate, which indicates a pseudoplastic behavior.

Keywords: Hydrogel, Polyelectrolyte complex, Kappa-Carrageenan, Xanthan Gum, Viscosity, Swelling.

Listes des Figures

Chapitre I : Partie bibliographique

Figure I.1 : Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes 04
Figure I.2 : Structure générale des polysaccharides 06
Figure I.3: Structure du K- carraghénane 10
Figure I.4 : Structures Chimiques de: λ- carraghénane, ι- carraghénane et κ- carraghénane 11
Figure I.5 : Applications des carraghénanes 12
Figure I.6: Structure chimique du xanthane 13
Figure I.7 : Applications de la gomme xanthane 14
Figure I.8 : Schéma représentatif d'un hydrogel 17
Figure I.9 : Représentation schématique du comportement d'un polymère en solution 19
Figure I.10 : Applications des hydrogels 23

Chapitre II : Matériels & Méthodes

Figure II.1 : Photo du viscosimètre utilisé 26
Figure II.2: Spectrophotomètre d'absorption à transformée de fourrier 27
Figure II.3 : Poudre de la Gomme Xanthane 27
Figure II.4 : Aspects macroscopiques des hydrogels à base de xanthane native 28
Figure II.5 : Aspects macroscopiques des hydrogels à base de xanthane modifié 29
Figure II.6: Aspect macroscopie de l'hydrogel à base du (XGN-MXG) 30
Figure II.7 : Aspect macroscopique des hydrogels d'alginate de sodium 31
Figure II.8: Préparation des hydrogels 31
Figure II.9 : Aspects macroscopiques des hydrogels à base de kappa-carraghénane 32

Figure II.10 : Aspect macroscopie du PEC (KC-MXG). 32

Figure II.11 : Aspect d'un hydrogel bulk 33

Figure II.12 : Hydrogels sous forme de films 34

Figure II.13 : Appareil de préparation des pastilles 35

Chapitre III : Résultats & Discussions

Figure III.1 : Cinétique de gonflement des hydrogels à pH=4 37

Figure III.2 : Cinétique de gonflement des hydrogels à pH=10 37

Figure III.3 : Cinétique de gonflement à pH = 7 38

Figure III.4 : Spectres FTIR de la formulation P1 39

Figure III.5 : Spectres FTIR des hydrogels pour la préparation P2 40

Figure III.6 : Spectres FTIR de l'hydrogel de la préparation P3 40

Figure III.7 : Viscosité des hydrogels de la préparation « P2, P3, P4 » 41

Figure III.8 : Viscosité d'hydrogels de la préparation « P5» 42

Liste des Tableaux :

Chapitre I : partie bibliographique

Tableau I.1 : Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal 05

Tableau I.2 : Répartition de quelques polysaccharides en fonction des sources 07

Chapitre II : Matériels & Méthodes

Tableau II.1 : concentration de chaque biopolymère dans le mélange **33**

Chapitre III : Résultats & Discussions

Tableau III.1 : Aspect des hydrogels avent et après le gonflement **36**

Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE …….. 01

Chapitre I : Partie bibliographique

I.1. Généralités sur les polymères 03
I.2. Structure des polymères …… 03
I.2.1. Polymères linéaires ……. 04
I.2.2. Polymères ramifiés ……. 04
I.2.3. Polymères réticulés……. 04
I.2.4. Polymères amorphes…….. 04
I.3. Biopolymères……. 05
I.4. Polysaccharides…… 05
I.4.1. Généralités sur les polysccharides…….. 05
I.4.2. Classification des polysaccharides…….. 06
I.4.3. Propriétés et utilisations des polysaccharides…… 08
I.4.3.1. Introduction ……. 08
I.4.3.2. Caractéristiques des polysaccharides 09
I.4.3.3. Application des polysaccharides…….. 09
I.5. Carraghénanes…… 10
I.5.1. Introduction 10
I.5.2. Types de carraghénanes.....10
I.5.3. Propriétés des carraghenanes 11
I.5.4. Applications des carragheenans 12
I.6. Gomme Xanthane …….. 12
I.6.1. Définitions…….. 12
I.6.2. Propriétés du xanthane…… 14
I.6.3. Applications du xanthane……. 14
I.6.4. Modification des polysaccharides…….. 15
I.7. Complexes polyélectrolytes.....15
I.8. Hydrogels 16

I.8.1. Définitions……. 16
I.8.2. Propriétés des hydrogels.....17
I.8.2.1. Propriétés physico-chimiques……. 17
I.8.2.2. Propriétés mécaniques…… 18
I.8.2.3. Propriétés biologiques …… 18
I.8.2.4. Propriétés structurales…….. 19
I.8.3. Méthodes de préparation des hydrogels 20
I.8.3.1. Introduction.....20
I.8.3.2. Préparation physique 20
I.8.3.3. Préparation chimique.....21
I.8.4. Hydrogels à base de polysaccharides.....21
I.8.5. Applications des hydrogels…… 23
I.8.5.1. Technologie de séparation……. 23
I.8.5.2. Domaine biomédical …….. 24
I.8.5.3. Domaine pharmaceutique…… 24
I.8.5.4. Domaines agricole et horticole……. 24
I.9. Conclusion…….. 25

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

II. Introduction …… 26
II.2. Matériels et méthodes ……. 26
II.2.1. Appareillage…….. 26
II.2.2. Réactifs et produits …….. 27
II.3. Tests préliminaires pour le choix des complexes polyélectrolytes ……. 28
II.3.1. Hydrogel à base de Xanthane native/Xanthane modifiée….. 28
II.3.2. Hydrogel à base d'Alginate de Sodium……. 30
II.3.3. Hydrogel à base de Kappa-Carraghénane/Xanthane modifié.. 31
II.4. Méthodes de caractérisation des hydrogels.....33
II.4.1. Etude de gonflement 33
II.4.2. Caractérisation par Spectroscopie FTIR 34
II.4.3. Analyse rhéologique 35

Chapitre 3 : Résultat et Discutions

III.1. Introduction 36
III.2. Caractérisation des hydrogels à base des PEC …… 36
III.2.1. Degré de gonflement……. 36
III.2.2. Spectres FTIR des hydrogels…….. 39
III.2.3. Courbes d'écoulement des hydrogels.....41
III.3. Conclusion.....42

CONCLUSION GENERALE…….. 43
Références bibliographique……... 45

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

PEC : Complexe polyelectrolyte.

KC : Kappa carraghénane.

XG : Xanthane Gomme.

NXG : Xanthane Gomme Native.

MXG : Xanthane Gomme Modifié.

FTIR : Spectrophotométrie Infrarouge à Transformation de Fourier.

m_i : Masse d'hydrogel à l'état initial.

m_g : Masse d'hydrogel à l'état gonflé.

Rpm : Rotation par minute.

C : Concentration.

C* : Concentration critique de recouvrement.

C :** Concentration critique d'enchevêtrement.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Les polysaccharides sont des polymères constitués d'un enchaînement de molécules dont les unités structurales de base sont des monomères de sucre. De nombreuses sources de polysaccharides sont connues aujourd'hui. Elles peuvent être d'origine naturelle, en provenance de matière vivante animale ou végétale, et d'origine artificielle, issues de synthèse. Les polysaccharides d'origine végétale sont les plus valorisés. Les polysaccharides sont divisés en deux sous-types : anioniques et cationiques. Ces biopolymères sont largement disponibles dans la nature et ont gagné un vif intérêt dans le domaine alimentaire et pharmaceutique.

Les hydrogels sont des réseaux polymériques tridimensionnels capables d'absorber et de retenir de grandes quantités d'eau ou de fluides biologiques. En raison de leur propension à absorber l'eau, les hydrogels ont été développés pour diverses applications, y compris l'ingénierie tissulaire, les machines molles, les nutriments et l'administration de médicaments. Une partie considérable des hydrogels polysaccharide-évasés sont préparés par réticulation chimique ou copolymérisation par greffage avec des réticules organiques. La construction de structures chimiques peut apporter des composants toxiques aux hydrogels, ce qui limite leur application comme vecteurs de médicaments ou d'éléments nutritifs. L'auto-assemblage des polysaccharides anioniques et cationiques en hydrogels du complexe polyélectrolytique (PEC) a été reconnu comme une méthode effective pour remédier à cet inconvénient.

D'une manière générale, ce type d'hydrogels est fabriqué simplement par la fusion de deux polysaccharides à charge opposée dans des solutions aqueuses sans aucun agent de réticulation covalent chimique. Pour chaque système de livraison, la structuration PEC permet de s'auto-assembler et de construire un porteur d'éléments nutritifs sans danger, efficace et respectueux de l'environnement.

Le principal objectif poursuivi dans ce travail est la formulation d'un hydrogel à base d'un complexe polyélectrolyte composé d'un biopolymère naturel qui possède des propriétés gélifiantes très intéressantes, de charge négative (anionique) et d'un biopolymère modifié par une réaction de désacétylation, de charge positive (cationique).

Notre choix s'est porté sur le kappa-Carraghénane et la gomme xanthane modifié. Ces deux biopolymères sont largement utilisés dans les domaines pharmaceutique et alimentaire. Par ailleurs, la formulation d'hydrogels à base de ce complexe est l'un des principaux objectifs de cette étude, ce qui pourrait ouvrir la voie à de nombreuses applications.

Pour la bonne conduite de cette étude, on a suivi le plan de travail suivant :

- Un premier chapitre consacré à une synthèse bibliographique qui regroupe plusieurs définitions utiles pour le travail tel que les différentes classes des polysaccharides, les caractéristiques et les propriétés des polysaccharides, les méthodes de préparation des hydrogels et leurs applications dans différents domaines.
- Un deuxième chapitre est consacré à l'étude expérimentale comprennent les différents protocoles utilisés et les méthodes de caractérisation
- Un troisième chapitre est destiné à la présentation des résultats obtenus et à leur discussion
- Enfin, on termine ce mémoire par une conclusion générale, dans laquelle une récapitulation des résultats obtenus montrant les points les plus importants qui ressortent au terme de cette étude et des perspectives éventuelles pour la poursuite de ce travail.

CHAPITRE

I

I.1. Généralités sur les polymères

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique [1].

D'une autre façon, les polymères sont des macromolécules construites à partir de plusieurs monomères. Un polymère (ou homopolymère) est composé d'un unique type de monomères. Lorsqu'on est en présence de différents types de monomères, on parle alors de copolymère. L'arrangement des différents monomères peut se faire de différentes manières, avec une incidence directe sur leurs propriétés. Ils peuvent être composés selon différentes proportions et disposés en différents blocs qui alternent dans la chaîne.

Le polymère linéaire est le plus simple des arrangements de monomères. Des chaînes linéaires peuvent également présenter des ramifications [2].

Les différentes chaînes de polymères peuvent être liées entre elles, par des liens chimiques (covalents) ou physiques (hydrogènes, ioniques, hydrophobiques). On parle de polymère réticulé [3].

I.2. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [1].

I.2.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre elles par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals [1].

I.2.2. Polymères ramifiés

Un polymère ramifié est un polymère présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux, un point de ramification étant un point d'une chaîne sur lequel est fixée une chaîne latérale aussi appelée branche ou chaîne pendante [1].

I.2.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau, comme le montre la Figure I.1 [1].

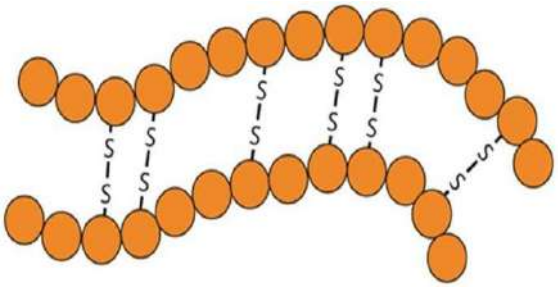


Figure I.1 : Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes [1].

I.2.4. Polymères amorphes

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance [1].

Elles peuvent être rangées régulirement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.

I.3. Biopolymères

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables [4]. Les polymères issus des plantes ou biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine. Ils servent également de réserve aux plantes en vue de leur croissance. On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement des plantes. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules. Par polymérisation de ces monomères, des polymères que l'on dit issus du végétal sont obtenus.

Les micro-organismes, par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères [5]. Les différentes classes de polymères issus des plantes sont reprises dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal [6]

Polysaccharides (plantes/algues)	Amidon Cellulose Agar, Alginate, Carraghénane Pectine, Gommes, Konjac
Polysaccharides (par fermentation bactérienne)	Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan Pullulane, Elsinane
Protéines	Zéine, Gluten, Polyacides aminés
Polyphénols	Lignines, Tannins, Acides humiques
Polyesters	Polymères d'acides lactiques (PLA) Polyhydroxyalcanoates (PHA)
Autres polymères	Polymères synthétisés à partir d'huile (nylon) Polyisoprènes : caoutchouc

I.4. Polysaccharides

I.4.1. Généralités sur les polysccharides

Les polysaccharides sont des polymères biologiques constitués d'un ou plusieurs types de molécules mono saccharidiques. Ou bien ce sont des macromolécules complexes de langues chaînes polymères de monosaccharides liées entre elles par des

liaisons glycosidiques pour avoir la configuration α ou β, et sans taille moléculaire définie [6]. Ces chaînes peuvent être linéaire, ramifiée, avec la présence ou non de substituant, de leur position et des branchements, comme le montre la Figure I.2 [7]. Le terme polysaccharide regroupe collectivement des hydrates de carbone de grande taille assez diversifiés qui peuvent être composés d'un seul type de monosaccharides répétés (appelés homopolysaccharides ou homoglycanes; p.ex. amidon, cellulose) ou formés par deux ou plusieurs unités monomériques différentes (hétéropolysaccharides ou hétéroglycans; p.ex. agar, alginate, carraghénane) [8].

Les polysaccharides peuvent être obtenus à partir d'un certain nombre de sources, y compris les algues, les plantes, les bactéries, les champignons, les insectes, les crustacés et les animaux. Ils peuvent être ajustés structurellement grâce au génie génétique [8]. Ils sont issus de différentes sources et ont été largement étudiés et utilisés dans les secteurs pharmaceutiques, cosmétiques, de l'industrie papetière, agroalimentaire, et dans l'extraction pétrolière [9]. Plus récemment, l'utilisation de polysaccharide comme agents bioactifs, a suscité un intérêt accru pour de nouvelles applications en raison de leur biocompatibilité, de leur biodégradabilité et de leur non toxicité toutes associées à l'identification d'activités biologiques portées par ces composés [10].

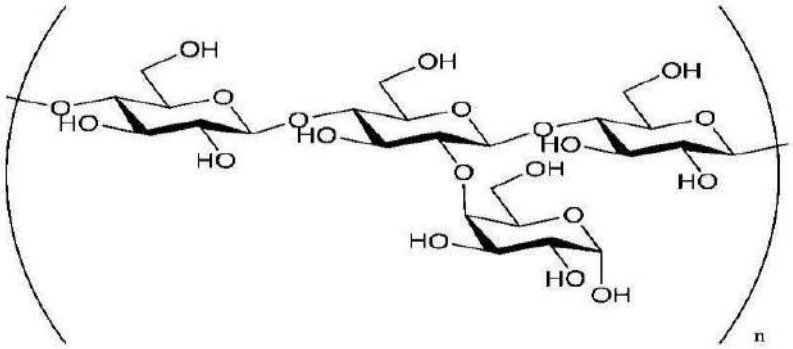


Figure I.2 : Structure générale de polysaccharides

I.4.2. Classification des polysaccharides

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications, leur charge, leur structure ou encore leur origine [11]. Les polysaccharides sont généralement classés selon plusieurs critères :

❖ **La composition**

Les polysaccharides peuvent être classés sur la base de leur composition en monomères en deux types, c'est-à-dire les homopolysaccharides et les hétéropolysaccharides, selon qu'ils présentent, dans leurs structures :

- Homopolysaccharides : sont constitués d'un seul type de monosaccharidique (amidon, cellulose), leurs propriétés varient considérablement selon leur structure.
- Hétéropolysaccharides : sont constitués plusieurs types de monosaccharide (agar, alginate, Carraghénane) forment un groupe très hétérogène. Sont des molécules de haut poids moléculaire [12].

❖ **La source**

Les principales sources des polysaccharides est végétale, mais il existe d'autres sources (Tableau I.2) :

Tableau I.2 : Répartition de quelques polysaccharides en fonction des sources [13]

La source	Exemples de polysaccharide
Végétale terrestre	Amidon, cellulose, pectine, gomme de gaur, gomme karaya
Végétale marine	Alginate, carraghénane, agar-agar, ulvane
Animale	Acide hyaluronique, chitine, glycogène
Bactérienne	Dextrane, xanthane, gellane, curdlane, acide hyaluronique
fongique	Pullulane

❖ **La structure**

D'un point de vue structural, les polysaccharides peuvent être soit :

- Linéaires : tels que le pullulane, le chitosane ou encore l'acide hyaluronique.
- Ramifiés : tels que l'amylopectine, le dextrane, le xanthane.

❖ **La charge**

Parmi les polyélectrolytes, on retrouve principalement les polysaccharides anioniques (chargés négativement) portant sur leur squelette carboné des fonctions acide carboxylique tels que l'alginate ou l'acide hyaluronique mais aussi parfois des

fonctions sulfates comme les carraghénanes. Les polysaccharides cationiques (chargés positivement) sont beaucoup plus rares, citons le chitosane qui possèdent des fonctions amine facilement protonables mais qui est un polysaccharide artificiel car obtenu après traitement de la chitine neutre et insoluble dans l'eau [14] :

Selon leur charge, on compte :

- Les polysaccharides anioniques (Gomme arabique et pectine)
- Les polysaccharides cationiques (Chitosane)
- Les polysaccharides non-ioniques (Cellulose)

De même, leur complexité structurale induit plusieurs types de classification des polysaccharides fondées soit sur la composition en monomères, soit sur la structure, soit encore sur la fonction biologique assurée.

I.4.3. Propriétés et utilisations des polysaccharides

I.4.3.1. Introduction

Les polysaccharides sont des macromolécules naturelles presque universelles qui existent dans les organismes vivants où ils effectuent une variété de fonctions dont beaucoup ne sont pas entièrement comprises. Néanmoins, il est facilement reconnu qu'ils peuvent agir comme des substances squelettiques dans les parois cellulaires des plantes terrestres supérieures et des algues, qu'ils fournissent des réserves alimentaires dans les plantes, les micro-organismes et les animaux, et qu'ils peuvent fonctionner comme des substances protectrices dans les plantes sous forme de gomme d'exsudat obturant les sites de blessure, et dans les micro-organismes en tant que substance encapsulantes. Ils fonctionnent également comme agent épaississants dans les fluides articulaires des animaux et aussi pour protéger les tissus de la dessiccation.

Les polysaccharides peuvent également remplir des rôles plus spécifiques, par exemple en étant responsables de la spécificité de type de pneumocoques. Autres macromolécules naturelles, qui ne sont pas entièrement composés d'unités de sucre, contiennent des blocs de résidus de monosaccharides dans le cadre de la structure moléculaire. Les substances du groupe sanguin, par exemple, sont un groupe des glycoprotéines dans lesquelles la disposition des résidus de sucre dans les sous-unités glucides contribue aux spécificités des différents types [15].

I.4.3.2. Caractéristiques des polysaccharides

Les principales caractéristiques des polysaccharides sont leur capacité à modifier les propriétés ou environnements aqueux, c'est-à-dire leur capacité à épaissir, chélater, émulsionner, stabiliser, encapsuler, floculer, gonfler et suspendre ou à former des gels, des films et des membranes. Des caractéristiques particulières telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité, la bioadhésivité et la non-toxicité, associée à une large disponibilité et des coûts généralement faibles, expliquent leur exploitation croissante dans la formulation de produits pour applications alimentaires, biomédicales et cosmétiques, leurs dérivés sont classifiés comme des produits chimiques de spécialité [16].

De par leur structure chimique, les polysaccharides présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications spécifiques en industrie. La biodégradabilité est la plus importante [17].

- **Biodégradabilité :** La biodégradabilité de la plupart des polysaccharides est due à la présence de liaisons facilement clivables. La propriété de biodégradabilité des polysaccharides est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques.
- **Perméabilité à la vapeur d'eau :** La plupart des polysaccharides sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau.
- **Biocompatibilité et biorésorbabilité :** Les polysaccharides sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse et libèrent des molécules assimilables et non toxiques.

I.4.3.3. Application des polysaccharides

Les polysaccharides présentent des critères intéressants qui suscitent un grand intérêt pour leur application dans des secteurs variés : agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, industrie du papier, du textile et autres (Figure I.10). Ce sont des polymères naturels, hydrosolubles, biodégradables et biocompatibles. Ils sont connus et utilisés dans l'alimentaire pour leurs propriétés remarquables en solution, notamment épaississantes (ex : le xanthane, la gomme de guar, la carboxyméthylcellulose) et gélifiantes (ex : alginate, pectine, agar) [14].

Les aliments naturels comme les champignons, les levures, les fruits, les algues et les céréales ont des polysaccharides dans leur composition chimique, ces biopolymères peuvent être obtenus et purifiés pour être utilisés comme substances puissantes dans l'activation du système immunitaire, en particulier le système adaptatif .En outre, ces biopolymères ont des propriétés biologiques intéressantes comme une activité antioxydante, anti-inflammatoire, antivirale, biocompatible, biodégradable et non-toxique , propriétés biologiques intéressantes, qui peuvent être utilisés dans des thérapies innovantes. Ainsi, les polysaccharides peuvent être utilisés comme agent activateur du système immunitaire, réduisant les dommages causés par les agents infectieux [18].

I.5. Carraghénanes

I.5.1. Introduction

Les carraghénanes sont des polysaccharides linéaires anioniques sulfonés d'origine naturelle extraits de certaines algues rouges de la famille des Rhodophycées [8], comme Eucheuma, Chondrus, Gigartina et Fucellaria [19].

Le mot « carraghénane » semble provenir des habitants du pays du carraghen, sur la côte sud de l'Irlande, où des extraits d'algues rouges pour l'alimentation et les médicaments étaient déjà utilisés il y a 600 ans. Il existe trois types de carraghénanes disponibles selon la teneur en sulfates : iota (ι-), kappa (κ-) et lambda (λ)-carraghénane. Le type le plus largement utilisé est la κ- carraghénane, composée d'unités D-galactose reliées alternativement au β-(1,4)-D-galactose-4-sulfate et au α-(1-3)-3,6-anhydro-D-galactose (Figure I.3).

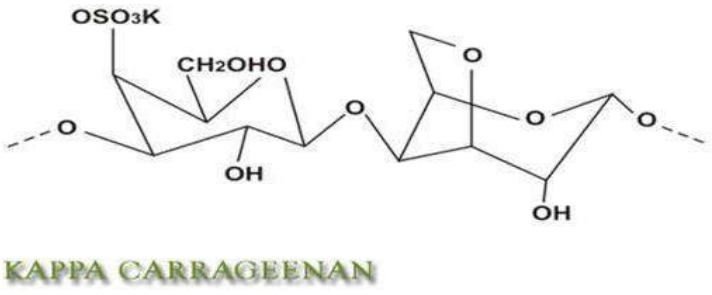


Figure I.3: Structure de K- carraghénane.

I.5.2. Types de carraghénanes

Les carraghénanes sont divisés en trois types essentiels (Figure I.4) :

- κ- carraghénane : le kappa carraghénane est issu des espèces Eucheuma cottonii, Chondrus crispus et Gigartina. elles forment des gels forts et rigides
- ι- carraghénane : l'iota carraghénane est issu de l'espèce Eucheuma spinosum. elles forment des gels plus souples.
- λ- carraghénane : il ne forme pas de gels, mais sert d'épaississants. Ces carraghénanes perdent leur viscosité pendant le processus de fabrication.

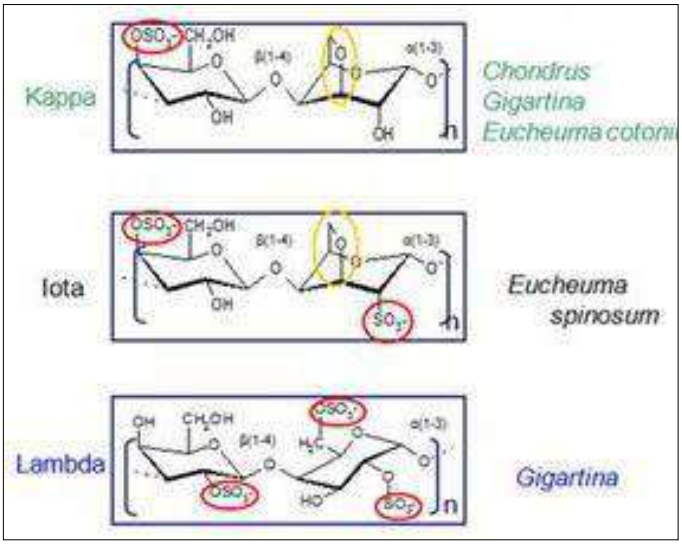


Figure I.4 : Structures Chimiques de:
λ- carraghénane, ι- carraghénane et κ- carraghénane

I.5.3. Propriétés des carraghenanes

Les carraghénanes sont solubles dans l'eau, mais la température de solubilisation dépend du type de copolymère et des cations associés à l'ester sulfate. Plus, il y a de groupements sulfate, plus la molécule est soluble. Donc la présence du pont 3,6 anhydrogalactose résultant de la désulfation du carbone 6 du copolymère diminue la solubilité.

- Le Lambda carraghénane est le plus hydrophile car il ne possède pas de pont 3,6 anhydrogalactose, et sa solubilisation se fera à température ambiante quel que soit le cation associé aux sulfates.
- Le Kappa carraghénane est moins hydrophile, sa solubilisation totale ne pourra être assurée que par élévation de la température. Cette température de solubilisation dépendra en outre du cation associé, la forme sodique étant plus facilement soluble que la forme potassique.
- L'Iota carraghénane a un comportement intermédiaire.

Cependant, tous les carraghénanes sont insolubles dans les solvants organiques apolaires et dans la plupart des solvants organiques polaires [20].

I.5.4. Applications des Carragheenans

Le polysaccharide de carraghénane ne peut pas être assimilé et utilisé directement par l'humain, mais il fournit certaines caractéristiques utiles et fonctionnelles qui pourraient être largement utilisées dans les industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques [45] (Figure I.5).



Figure I.5 : Applications des carraghénanes

I.6. Gomme Xanthane

I.6.1. Définitions

La gomme xanthane (XG) est un polymère hydrophile épaississant [21] ; c'est un polysaccharide biotechnologique anionique à poids moléculaire élevé le plus convoité, est largement utilisée depuis sa création dans les années 1960 dans diverses applications industrielles. La structure primaire de la molécule XG consiste en une colonne vertébrale de β-D-glucopyranose (l 4) liée (comme la cellulose) avec une chaîne latérale à trois sucres contenant deux mannose et un acide glucuronique attachée au C-3 (Figure I.6).

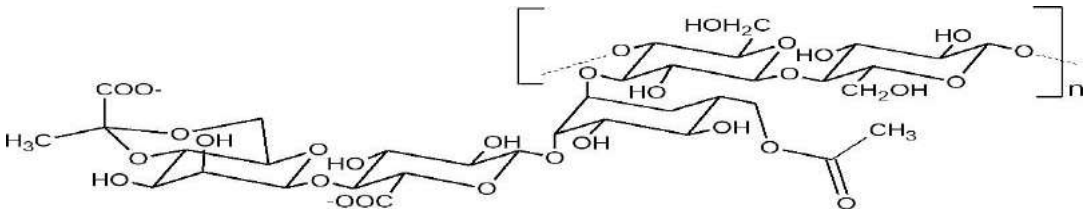


Figure I.6: Structure chimique du xanthane

Le xanthane est un hétéro polsaccharide anionique ramifié, extracellulaire, produit par voie microbienne, par Xanthomonas campestris, [22] intervenant dans le métabolisme de certains végétaux Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant la cause d'une maladie affectant les végétaux un produit visqueux (le xanthane), secrété par ladite bactérie, obstruait les pores respiratoires de ces plantes [23].

I.6.2. Propriétés du xanthane

Au-delà des caractéristiques économiques (prix de vente, qualité reproductible, etc.), les propriétés chimiques et physiques du xanthane en font un produit extrêmement utilisé, dont la principale caractéristique est de modifier les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses :

- bonne dissolution dans l'eau chaude et l'eau froide.
- viscosité élevée à faible cisaillement, même à faible concentration.
- viscosité constante et indépendante du pH (pour des pH compris entre 1 et 2) et de la température (jusqu'à 120°C).
- pseudoplasticité et thixotropie.
- récupération instantanée de la viscosité après l'application d'un cisaillement, compatibilité avec un grand nombre de substances.
- synergie avec des polysaccharides végétaux comme les galactomannanes de guar [24].

I.6.3. Applications du xanthane

De nombreuses industries exploitent les propriétés rhéologiques remarquables du xanthane. En cosmétique, il est présent dans les dentifrices, les crémés ou les gels. En raison de sa capacité de causer la floculation, le xanthane est considéré comme le

biopolymere biodégradable et inoffensive approprié pour le traitement de l'eau et pour des applications semblables [25]. Les industries chimiques, pétrochimiques, alimentaires et pharmaceutiques sont les principaux utilisateurs [24]. Les qualités exceptionnelles, décrites ci-dessus, rendent le xanthane irremplaçable pour certaines applications alimentaires, sans dose limite. Il favorise la libération rapide des arômes, offre une bonne impression gustative, est neutre en goût, est non digestible, et est compatible avec d'autres ingrédients (protéines, lipides et polysaccharides). Dès son introduction sur le marché commercial, la gomme xanthane a présenté un vif intérêt dans des domaines aussi variés que l'alimentaire, la chimie et la récupération assistée du pétrole. Mais, c'est dans ce dernier secteur que le potentiel du xanthane a été le plus exploité dans les premiers temps, correspondant aux périodes de crises pétrolières. Désormais, le domaine alimentaire connaît un essor important. En effet, environ 60% du xanthane produit est de qualité alimentaire [24], et le marché continue de progresser, notamment aux Etats-Unis, où les habitudes alimentaires entraînent le développement de la gomme xanthane. De même, le marché de la cosmétique contribue fortement à l'essor de la gomme. En particulier, les gels douches, les crèmes et les pâtes dentifrices garantissent l'obtention de produits dont la texture satisfait aux exigences du consommateur [24].



Figure I.7 : Applications de la gomme xanthane.

I.6.4. Modification des polysaccharides

La présence de groupements neutres ou chargés sur le squelette carboné des polysaccharides ouvre la voie à diverses modifications chimiques. L'objectif de ces dernières est d'obtenir des systèmes de polymères avec des propriétés nouvelles ou améliorées comparées à celles du polymère non modifié (propriétés amphiphiles et/ou thermosensibles). Ces systèmes pourront être utilisés pour des applications variées [26].

La modification chimique de polymères (notamment de polysaccharide) est un champ d'expertise de plusieurs laboratoires, qui a été mis en avant au travers de diverses études [26]. Ainsi, des études sur l'élaboration de systèmes présentant un caractère amphiphile ont été menées [26]. Des réticulations chimiques de polysaccharides ou de polysaccharides amphiphiles ont également déjà été établies[26]. Elles ont été effectuées par voie chimique (ex : via une enzyme ou avec l'acide adipique dihydrazide ADH) et permettent d'obtenir des hydrogels utilisables par exemple dans le domaine pharmaceutique pour l'encapsulation et la libération de principes actifs [26]. La gomme xanthane modifié utilisé dans cette étude à été modifié par une réaction de désacétylation de telle manière elle est cationique avec un degré de désacétylation de 96%.

I.7. Complexes polyélectrolytes

Les complexes polyelectrolyte (PEC) sont des réseaux tridimensionnels de polymères réticulés, ces polymères sont gonflés de liquide mais ils sont insolubles dans de l'eau. Si le liquide qui permet le gonflement des complexes est de l'eau, on parle alors d'hydrogels [27].

Les hydrogels à base de PEC, définis comme des hydrogels physiques, ont suscité un grand intérêt comme vecteurs de médicaments ou de nutriments [28]. D'une manière générale, ce type d'hydrogels est fabriqué simplement par la fusion de deux polysaccharides à charge opposée dans des solutions aqueuses sans aucun agent de réticulation covalent chimique. Le mécanisme de formation est basé sur les interactions électrostatiques fortes entre les groupes fonctionnels chargé oppositivement, ainsi que d'autres forces comme la liaison hydrogène ou les interactions hydrophobes entre polysaccharides, qui fonctionnent en coopération pour maintenir une structure de réseau PEC stable. Pour chaque système de livraison, la structuration PEC permet de s'auto-assembler et de construire un porteur d'éléments nutritifs sans danger, efficace et respectueux de l'environnement. En outre, les

hydrogels à base de polysaccharides sont capables de subir transformations de forme programmables en changeant leur volume de façon réversible sous certains stimuli externes, ce qui est très important pour la libération contrôlée de nutriments dans des régions spécifiques du tractus gastro-intestinal [28].

Les propriétés les plus importantes des complexes sont la capacité de gonflement et la stabilité. Il existe d'autres propriétés moins générales pour les complexes polyélectrolytes. Ce sont, entre autres, la capacité de libérer des composants, la séparation de matériaux, la haute viscosité, la transparence et la biocompatibilité [27].

I.8. Hydrogels

I.8.1. Définitions

Un hydrogel est une matrice polymérique et hydrophile tridimensionnelle capable d'absorber une grande quantité d'eau et de liquides biologiques [29]. Les hydrogels présentent une capacité de gonflement extraordinaire. Ils peuvent être obtenus à partir d'une large gamme de polymères naturels ou synthétiques. Du fait de leur capacité à s'imbiber d'eau en grande quantité et du fait qu'ils présentent des caractéristiques physico-chimiques proches du milieu biologique et présentent une forte perméabilité à l'oxygène, nutriments et métabolites solubles dans l'eau, des hydrogels ont été utilisés dans les applications biomédicales et environnementales [30]. Et c'est une matrice au sein de laquelle les chaînes polymères sont connectées (réticulation chimique ou physique) entre elles formant un réseau tridimensionnel (3D) capable de contenir une grande quantité d'eau, jusqu'à 90% de sa structure (Figure I.20). Le terme de réseau implique donc la présence de réticulation qui empêche la dissolution du matériau en solution aqueuse et assure les propriétés mécaniques. Les propriétés remarquables de gonflement sont dues à la grande affinité thermodynamique de ce type de matériau envers l'eau. La structure et les propriétés des hydrogels sont dépendants de différents paramètres parmi lesquels la concentration et la structure du polymère ou du monomère, les conditions et la nature de la réticulation, éventuellement les paramètres extrinsèques (salinité, pH, température,…). La grande variété des matrices (origine, structure, fonctionnalité, …) à partir desquels les hydrogels peuvent se former et les diverses modes d'obtention possibles ont donné naissance à plusieurs types d'hydrogels avec des propriétés chimiques et physiques différentes. De ce fait, de

nombreuses classifications de ces matériaux sont apparues au cours des dernières années [38].

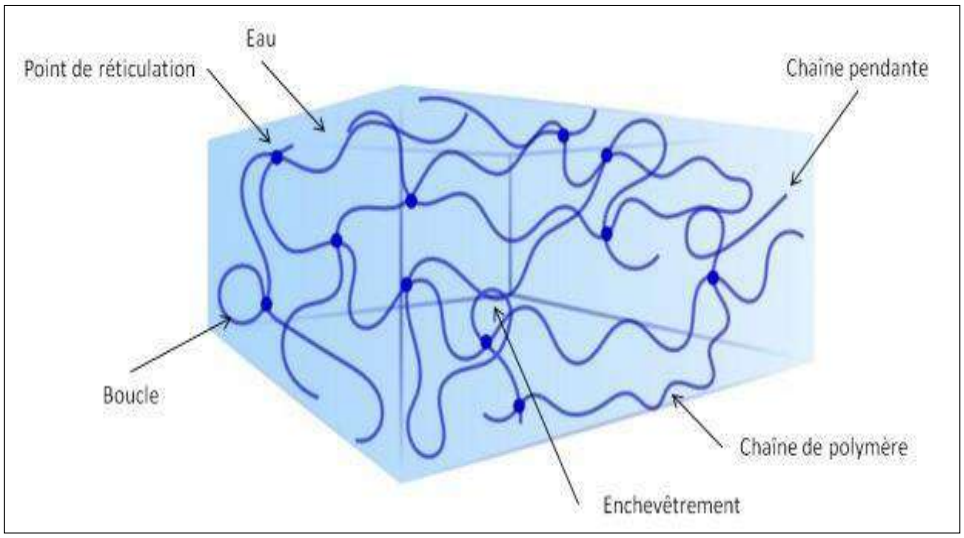


Figure I.8 : Schéma représentatif d'un hydrogel

I.8.2. Propriétés des hydrogels

I.8.2.1. Propriétés physico-chimiques

Les hydrogels sont des réseaux polymériques traditionnels qui sont capable de fixer l'eau grâce à la formation de la liaison hydrogène. Ils peuvent être formés à partir de molécules contenant des groupes hydrophiles dont les chaînes polymères sont à l'état colloïdal dans le milieu de dispersion. Ces derniers ont des propriétés qui peuvent être modifiées en changeant ces paramètres, notamment la forme, les propriétés mécaniques et la flexibilité. Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de matériaux naturels et/ou les polymères synthétiques, qui se transforment en gel en fonction de différents facteurs, par exemple la température, la force ionique, le pH et l'irradiation UV. Une structure tridimensionnelle unique est formée en raison de la grande hydrophilie des polymères [29].

- **Taux de gonflement :** est l'une des propriétés physico- chimiques les plus importantes dans la caractérisation des hydrogels. Le taux de gonflement à l'équilibre d'un hydrogel détermine sa capacité à absorber l'eau, et influence notamment ses propriétés mécaniques. Les propriétés de gonflement sont gouvernées par le type de polymère, sa concentration, la densité de réticulation et les facteurs environnementaux tels que la température, le pH et la force ionique. En effet,

les chaînes polymériques interagissent avec les molécules d'eau et tendent à se dilater. Au contraire, le réseau polymérique, réticulé physiquement ou chimiquement, applique des forces attractives qui retiennent les chaines [29].

- **Porosité (perméabilité):** La porosité est un des paramètres les plus importants pour assurer la migration, l'attachement et la prolifération des cellules ainsi que pour le transport des nutriments et l'incorporation de médicaments [29].

- **Dégradabilité :** Le contrôle de la dégradation d'un biomatériau est souvent un facteur clé dans les applications biomédicales. En se dégradant, le matériau laisse de l'espace pour la croissance d'un nouveau tissu, ou laisse diffuser les molécules bioactives. La dégradation du gel peut être contrôlée par des méthodes physiques et/ou chimiques ; il est possible de jouer sur la masse molaire des polymères ou leur composition pour contrôler la cinétique de dégradation in vivo. Par exemple, en irradiant un alginate de haute masse molaire, on peut couper sélectivement certains types de liaisons, et ainsi former un gel qui se dégrade plus rapidement. L'utilisation d'enzymes est un exemple de méthode biologique permettant la dégradation des hydrogels [31].

I.8.2.2. Propriétés mécaniques

L'hydrogel doit pouvoir résister aux contraintes corporelles sans pour autant être fragile et cassant. La rigidité des hydrogels est communément évaluée à titre comparatif grâce à leur module élastique (module d'Young) par des essais en cisaillement et/ou en compression, et plus rarement en tension. La rigidité des gels peut être influencée par de nombreux paramètres tels que la concentration en polymère, la méthode de préparation, le taux de gonflement et le mode et degré de réticulation [29].

I.8.2.3. Propriétés biologiques

Les hydrogels sont principalement conçus et synthétisés pour être utilisés dans le domaine biologique en raison de leur grande capacité de rétention d'eau, qui en fait d'excellentes structures pour favoriser la protection des protéines et des cellules sans

altérer leurs caractéristiques et leurs propriétés. Actuellement, les centres biomédicaux basent leurs études sur les hydrogels ayant des propriétés biologiques [17]. De nombreux hydrogels avancés à base de polymères naturels ayant des propriétés biologiques ont été développés [17] ; chacun possédant des structures uniques, ayant une grande capacité de gonflement dans l'eau, une forte teneur en oxygène, une bonne perméabilité, biocompatibilité améliorée, diversité structurelle et facilité de chargement et la libération de principe actif [17].

I.8.2.4. Propriétés structurales

Pour comprendre les propriétés structurales des hydrogels, différents paramètres doivent être tout d'abord définis ainsi que le comportement d'un polymère en solution. Le comportement d'un polymère en solution est décrit dans la Figure I.9. À faible concentration C<C* (régime dilué), les chaînes polymères (pelotes) sont distribuées de façon isolées dans tout le volume du solvant. En augmentant la concentration, une première transition de viscosité est observée à C=C* (concentration de recouvrement, régime semi-dilué non enchevêtré). Les chaînes polymères commencent alors à entrer en contact et à se recouvrir. Une seconde transition est ensuite atteinte lorsque les pelotes sont entièrement interpénétrées à C=C** (concentration d'enchevêtrement), les chaînes sont totalement enchevêtrées [34].

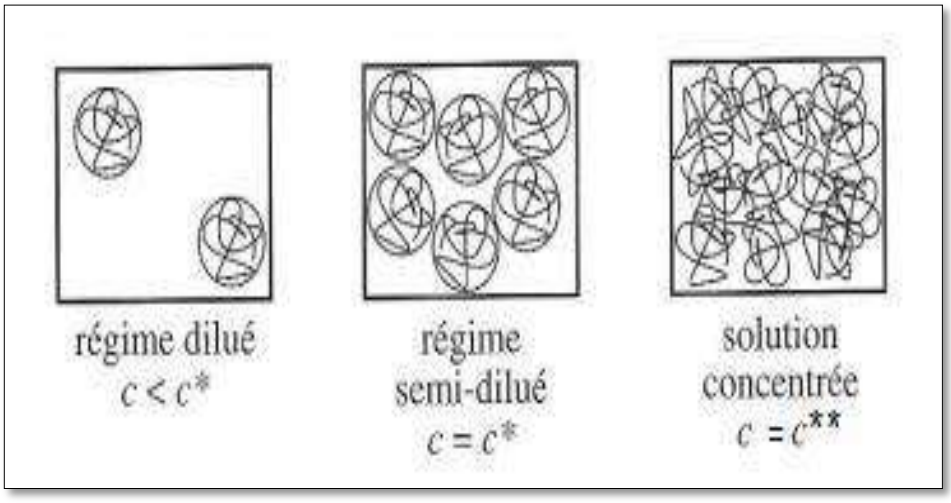


Figure I.9 : Représentation schématique du comportement d'un polymère en solution. C* : concentration critique de recouvrement ; C** : concentration critique D'enchevêtrement

I.8.3. Méthodes de préparation des hydrogels

I.8.3.1. Introduction

Les hydrogels sont préparés à base d'une multitude de substances naturelles et synthétiques, en appliquant une série de différentes compositions ainsi comme des techniques de polymérisation physique. Les réticulations dans les hydrogels peuvent résulter de liaisons covalentes, d'interactions ioniques, d'enchevêtrements de chaînes, ce qui donne lieu à une grande variété de configurations physiques, de dispositions chimiques et d'interactions. C'est précisément la nature de la réaction de réticulation qui définit en grande partie les propriétés physico-chimiques des hydrogels et leurs éventuelles applications [33].

La préparation des hydrogels peut être soigneusement contrôlée pour optimiser les caractéristiques structurelles de l'hydrogel pour son utilisation finale. L'état « sol » est un mélange du polymère ramifié polydispersé soluble. L'état de « gel » est obtenu lorsque ces polymères ramifiés solubles se lient progressivement pour former un « réseau de polymères ramifiés, insolubles et infinis ». Ce changement est la « transition sol-gel » et le point d'occurrence est le « point de gel ». Les gels peuvent être classés en fonction de leur réticulation en physique, chimique ou hybride décrit le mécanisme de réticulation des méthodes de réticulation chimique et physique.

La synthèse des hydrogels peut être étudiée avec plus de détails selon deux grandes voies. La toute première repose sur la polymérisation et la réticulation successives d'un monomère dont la capacité fonctionnelle est égale à 2 [34], c'est-à-dire le nombre de sites réactifs. Lorsqu'un monomère ou un ensemble de monomères a une fonctionnalité équivalente à 2, la synthèse de polymères linéaires est alors possible. Ils seront désignés sous le nom de polymères thermoplastiques, dans la mesure où ils ont la particularité de pouvoir fondre et se dissoudre dans des solvants organiques, et un réticulant d'une fonctionnalité au minimum égale à 3 (mène à la formation de réseaux tridimensionnels illimités par rapport à la dimension de la molécule de polymère thermoplastique [35].

I.8.3.2. Préparation physique

En réticulation physique, le réseau peut être formé par les mécanismes suivants : liaison hydrogène, interaction hydrophobe, complexation ionique, interaction électrostatique, agrégation et auto-assemblage de chaînes, enchevêtrements moléculaires, thermo-condensation ou thermosensible, et cristallisation. La formation

de liaisons hydrogène entre les chaînes polymères peut réduire leur solubilité et conduire à la gélification, par exemple, des chaînes polymères avec un groupe carboxyle dans des solutions légèrement acides (acide carboxyméthylcellulose, acide carboxyméthylcellulose-chitosane, alginate de xanthane). La formation de gel peut également se produire en raison de l'interaction ionique entre les contre-ions et les solutions de polyélectrolyte, par ex. alginate de sodium avec calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), manganèse (Mn^{2+}), aluminium (Al^{3+}) et fer (Fe^{3+}) , κ-carraghénane avec potassium (K^{+}), calcium (Ca^{2+}) et sodium (Na^{+}) , et chitosane avec calcium ou sel disodique de glycérophosphate. La coacervation complexe se produit en raison des interactions entre les solutions polyanioniques et polycationiques pour créer des gels complexes insolubles, par exemple xanthane-chitosan, chitosan-polylysine, chitosan-dextran, gélatine-alginate de sodium et κ-carraghénane-chitosan [37].

I.8.3.3. Préparation chimique

Une réticulation chimique peut se produire en raison de la formation de liaisons covalentes de chaînes polymères avec un agent de réticulation. Certains mécanismes sont la condensation (percolation critique), la vulcanisation, la polymérisation par addition (croissance cinétique, greffage) et la réticulation par rayonnement. Des groupes hydrophiles polaires peuvent être incorporés sur les chaînes polymères pour favoriser la réticulation covalente. Le chitosane avec ses groupes amino et hydroxyle peut être réticulé par le glutaraldéhyde, l'azide, l'acide carboxylique, la cyclodextrine oxydée et le di-isocyanate. L'alginate et l'héparine médicamenteuse ont été réticulés de manière covalente avec l'éthylènediamine pour former des gels pour l'ingénierie tissulaire. Gulrez a irradié le κ-carraghénane avec des rayons gamma pour désulfurer et carboxylaser les chaînes pour former des bâtonnets super-hélicoïdaux, qui lors de l'agrégation ont formé un gel [32].

I.8.4. Hydrogels à base de polysaccharides

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

complexes de polysaccharides [36]. Une partie importante des hydrogels actuellement encore en utilisation sont obtenus à partir de polymères synthétiques provenant de sources fossiles (pétrole). En plus de cela, les réticulants chimiques ou les monomères sont de diverses natures mais aussi souvent très toxiques. Dans le but de développer de meilleures approches plus respectueuses de l'environnement, les techniques de développement des hydrogels sont orientées aujourd'hui en fonction des polymères d'origine naturelle que sont les polysaccharides ou les protéines dérivés de ressources renouvelables, généralement biocompatibles et surtout plus biodégradables que leurs équivalents synthétiques. Cette évolution est représentée par le chiffre qui reflète le nombre d'articles publiés au fil des 30 dernières années avec les termes "hydrogels et polysaccharides", au nombre de 2225, avec une croissance marquée au cours des 10 années les plus récentes [38].

Les hydrogels à base de polysaccharides sont particulièrement prometteurs pour un grand nombre d'applications médicales, de l'ingénierie tissulaire à l'administration contrôlée de médicaments pour une utilisation thérapeutique locale. La caractéristique la très intéressante de ce type de matériaux est la facilité à être injectés sans modifier leurs propriétés chimiques, mécaniques et biologiques, en bénéficiant de leur caractère thixotropique. Il existe la capacité de pouvoir moduler les propriétés rhéologiques et physico-chimiques des hydrogels de polysaccharides en changeant les réticulants et en tirant parti de leur comportement thixotropique [39].

Alors que l'on connaît bien les gels et leur formation, il reste différents types de gels qui sont difficiles à définir. Les caractéristiques d'un gel sont définies selon la nature de la structure du réseau (c'est-à-dire la qualité des substances ou des matériaux qui forment la structure du réseau et les interactions qui existent entre eux), la nature de la phase aqueuse et les interactions des deux phases. En ce qui concerne les polysaccharides, les molécules supramoléculaires ou les groupes de molécules de polysaccharides en phase liquide réagissent sur une certaine partie de leur longueur (formant des zones de jonction et un réseau tridimensionnel) ; en effet, la solution fluidique est devenue une structure solide de nature spongieuse qui a conservé sa forme dans une certaine mesure et qui permet de piéger un volume important de solution (c'est-à-dire que la solution est devenue un gel). La structure du réseau tridimensionnel assure une bonne résistance aux contraintes exercées, ce qui lui confère un aspect de solide élastique. La phase liquide continue, où les molécules sont totalement mobiles, donne à un gel une rigidité réduite par rapport à un solide

ordinaire; il agit comme un liquide visqueux. Par conséquent, un gel est un produit viscoélastique semi-solide puisque la réactivité d'un gel à une contrainte est en partie caractéristique d'un solide élastique et en partie celle d'un liquide visqueux. Par ailleurs, les gels ont un effet élastique solide ou polymère en solution [39].

I.8.5. Applications des hydrogels

Les hydrogels sont utilisés dans divers domaines tels que la technologie de séparation, l'administration de médicaments, l'agriculture, l'horticulture, les applications biomédicales et pharmaceutiques, comme décrit dans la Figure I.10 [40].



Figure I.10 : Applications des hydrogels

I.8.5.1. Technologie de séparation

Les hydrogels sont très utiles dans la technologie de séparation en tant qu'adsorbant en raison de propriétés telles que la porosité et la capacité de gonflement élevée. Les hydrogels présentent une bonne capacité de gonflement dans de nombreuses conditions externes, ce qui en fait un adsorbant utile pour l'adsorption de contaminants solubles dans l'eau tels que les colorants, les impuretés métalliques, les biomolécules. Les capacités de complexation de certains hydrogels les prêtent à l'adsorption des métaux lourds. Les hydrogels sont examinés dans la technologie de séparation en tant qu'adsorbant pour l'extraction des colorants et des ions de métaux lourds toxiques de l'eau en raison de la présence de groupes hydrophiles tels que -COOH, -OH, $–CONH_2$ et $–NH_2$ dans leurs structures [40].

I.8.5.2. Domaine biomédical

La nature caoutchouteuse et douce des hydrogels les rend utiles dans les applications biomédicales. Les hydrogels peuvent imiter les propriétés biologiques, chimiques et physiques des organes et tissus biologiques en réponse aux changements de température, de champ électrique, de pH et d'enzymes. Ils peuvent être utilisés dans la formation de biocapteurs, pour la cicatrisation des plaies, pour la formation de bioadhésifs. Les hydrogels sont également des candidats idéaux pour la préparation de lentilles de contact en raison de leur bonne stabilité mécanique, de leur perméabilité élevée à l'oxygène et de leur indice de réfraction favorable.

I.8.5.3. Domaine pharmaceutique

Le profil de libération du médicament, l'adsorption et la dispersion du médicament peuvent être améliorés par le procédé d'administration du médicament. Les hydrogels sont utilisés depuis longtemps dans les systèmes d'administration de médicaments en raison de leur comportement de gonflement et de leur structure hautement poreuse. Les hydrogels jouent un rôle important dans la vitesse de libération du médicament ; ils augmentent la solubilité des médicaments et limitent la dégradation et la toxicité des médicaments [40].

I.8.5.4. Domaines agricole et horticole

Les polymères superabsorbants sont des réseaux réticulés de polymères hydrophiles qui absorbent une grande quantité d'eau et sont largement utilisés dans l'agriculture et l'horticulture. Le polymère superabsorbant influence la perméabilité du sol et améliore la structure, la densité, la texture et le taux d'infiltration du sol et prévient l'érosion du sol, améliore l'aération du sol, l'activité microbienne et la capacité de rétention d'eau. Divers polysaccharides tels que la pectine, le chitosane et les hydrogels à base de carboxyméthylcellulose sont utilisés comme engrais pour améliorer le sol. Romero et al [41] ont formulé un schéma intelligent autonome de copolymère hydrogel tris [(hydroxyméthyl) méthyl] acrylamide-méthacrylate de méthyle pour l'irrigation agricole et a réussi à éviter le gaspillage d'eau. Un demi-litre d'eau utilisé quotidiennement pour l'irrigation a été réduit à trois litres d'eau d'irrigation par mois en utilisant cet hydrogel [40].

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté une synthèse bibliographique sur les différents termes essentielles utilisé dans ce travail tel que les polymères et biopolymères, les polysaccharides et les complexes polyélectrolytes, ainsi on est intéressé par les définitions et les méthodes d'obtention des hydrogels, leurs caractéristiques et propriétés, le choix des systèmes utilisé pour cette étude , de plus des différents applications des hydrogels dans différents domaine (alimentaire et pharmaceutique).

CHAPITRE II

II. Introduction

Le but de ce travail est la formulation d'hydrogels à base de complexes polyélectrolytes à différentes concentrations, sélectionnées de telle manière à avoir un hydrogel bulk, qui est considéré comme une voie importante pour améliorer les propriétés des biopolymères.

Dans un premier temps et pour sélectionner le meilleur PEC, des tests préliminaires ont été effectués. Selon les résultats obtenus, la gomme xanthane modifiée a été choisie comme biopolymère cationique et le kappa-carraghénane comme biopolymère anionique. Les hydrogels formulés à partir de ce PEC à différentes concentrations (0:100), (25:75), (50:50), (75:25), (100:0)% ont été soumis à une série d'analyses physico-chimiques comme le degré de gonflement à différents pH, l'analyse par spectroscopie infrarouge et l'étude viscosimétrique.

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. Appareillage

Le matériel utilisé pour la conduite des expériences est le suivant :

- Balance électronique : Adventurer TM (max =100 g /410g)
- Agitateur mené d'une plaque chauffante : Adventurer TM (max =100 g /410g)
- pH-mètre de marque JENWAY 3505 pH Meter (UK),
- Béchers, Spatule, Micropipette, Papier filtre, critalisaoires, thermomètre, barreaux magnétiques
- Viscosimètre Fungilab (Figure II.1).

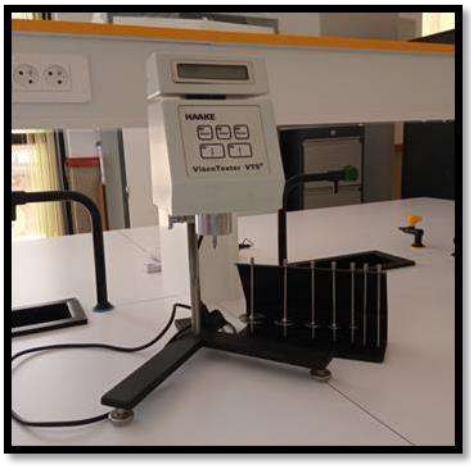


Figure II.1 : Photo du viscosimètre

- Spectrophotomètre IR a Transformé de Fourier : BRUKER TENSOR (Figure II.2).



Figure II.2: Spectrophotomètre d'absorption à transformée de fourrier

II.2.2. Réactifs et produits

Les réactifs et les différents produits utilisés dans cette étude sont :

-Gomme xanthane modifié : La gomme xanthane utilisé dans cette étude a été modifiée par une réaction de désacétylation de telle manière à obtenir un produit cationique avec un degré de désacétylation de 96% (Figure II.3). [42]



Figure II.3 : Poudre de la Gomme Xanthane

-Kappa-Carragennane : Les carraghénanes (ou carraghénines) sont des polysaccharides soufrés (galactanes sulfatés) extraits d'algues rouges, servant d'agents d'épaississement et de stabilisation dans l'industrie alimentaire. Ils portent collectivement le code E407 de la classification des additifs alimentaires. Le kappa-carraghénane utilisé dans cette étude est de masse molaire de 1 000 à 1 000 000. N° CAS 11114-20-8. Fournigracieusement par le groupe de recherche sis à l'université de Blida.

- Alginate De Sodium: L'alginate de sodium, de formule NaC6H7O6, est un additif alimentaire (E401). Il se présente sous forme de poudre blanche à blanc crème, inodore et sans saveur, particulièrement soluble dans l'eau. C'est une longue molécule extraite d'algues brunes, constituée d'unités d'hydrates de carbone reliées ensemble pour former une chaîne. L'alginate de sodium utilisé dans cette étude est de masse molaire de 48 000 – 186 000 g/mol. N° CAS 9005- 38- 3. A été fourni gracieusement par le laboratoire de recherche des matériaux et environnement (LME) sis à l'université de Médéa.

II.3. Tests préliminaires pour le choix des complexes polyélectrolytes

Les premiers essais effectuées sont des complexes à base de xanthane native/ xanthane modifiée et, xanthane modifiée/alginate de sodium.

II.3.1. Hydrogel à base de Xanthane native/Xanthane modifiée

On prépare des hydrogels à base de Xanthane native à des concentrations de 3% à 10%.

- Peser la quantité de Xanthane nécessaire selon la concentration souhaitée
- Mettez le dans un bicher contenant d'eau distillé
- Agiter la solution avec une vitesse d'agitation de (500-700 rpm) au bout d'une 1heure en utilisant un agitateur magnétique menée avec une plaque chauffante (50-60 °C)

Les gels ont été laissés pendant 24 h avant leur caractérisation (aspect macroscopique).

Les différentes formulations sont présentées sur la Figure II.4.

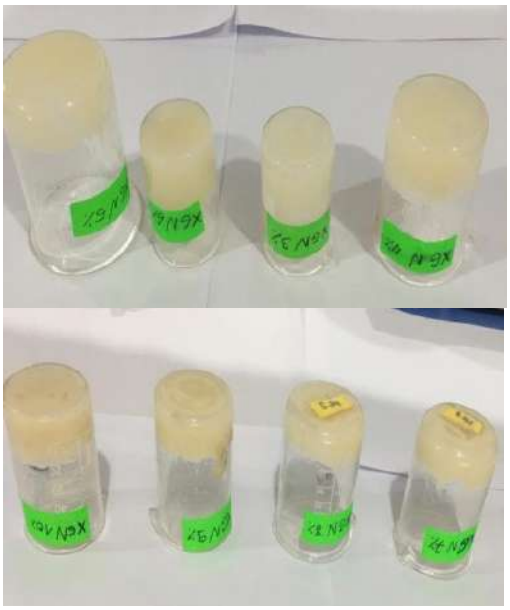


Figure II.4 : Aspects macroscopiques des hydrogels à base de xanthane native

Les aspects macroscopiques des différentes formulations sont comme suit :

- **Formulation 1 et 2** : à 3% et 4%, l'hydrogel est de couleur blanche, de viscosité moyenne, et de consistance élevée.
- **Formulation 3, 4, 5, 6** : à 5%, 6%, 7%, et 8% ; les hydrogels sont de couleur jaune pâle et de viscosité élevée
- **Formulation 7 et 8** : à 9% et 10% ; les hydrogels sont de couleur jaune pâle, de viscosité élevée et de structure régide (bulk).

Avec le même protocole expérimental, on a préparé des hydrogels à base de xanthane modifiée à des concentrations de 2%, 3%, 7%, 8%, 9% et 10%. Les différents hydrogels obtenus sont présentés sur la Figure II.5.

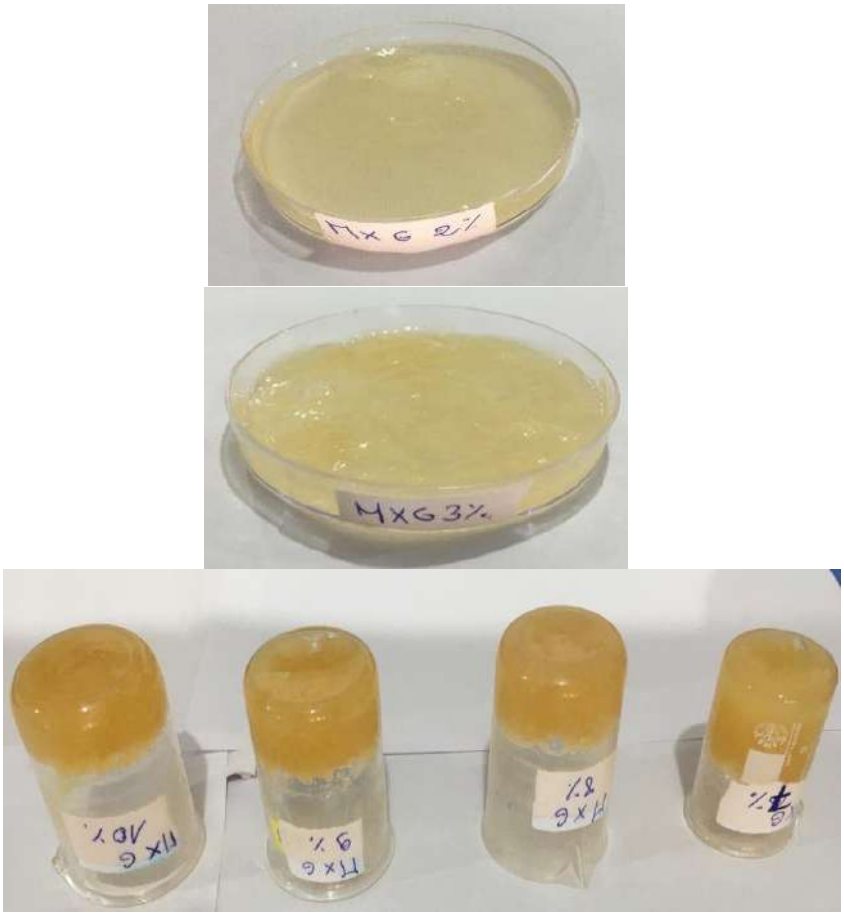


Figure II.5 : Aspects macroscopiques des hydrogels à base de xanthane modifié

- Les hydrogels préparés à une concentration de 2% et 3%, ont unaspect gélifié de viscose moyenne, de couler jaune clair.

Les hydrogels préparés à une concentration de 7%, 8%, 9%,10% sont de viscosité élevée et de couleur orange.

Par ailleurs, on a remarqué que plus la concentration augmente, plus la viscosité augmente également. A partir des résultats trouvés, la préparation de l'hydrogel à 6% à base du complexe (xanthane native/xanthane modifiée) avec un rapport de 50:50 nous a donné de bon résultat suivant le but de cette étude. L'aspect du gel obtenu est présenté dans la Figure II.6.



Figure II.6: Aspect macroscopie de l'hydrogel à base du (XGN-MXG).

II.3.2. Hydrogel à base d'Alginate de Sodium

Les hydrogels à base d'alginate de sodium sont préparés à une concentration allant de 3% jusqu'à 6% sous des conditions opératoires de température, de vitesse d'agitation et de temps déterminé.

Les aspects des différentes formulations des hydrogels d'alginate de sodium sont présentés sur la Figure II.7.



Figure II.7 : Aspect macroscopique des essais de préparation des hydrogels à base d'alginate de sodium.

II.3.3. Hydrogel à base de Kappa-Carraghénane/Xanthane modifié

On prépare des hydrogels à base de Kappa- Carraghénane à des concentrations de 1%, 1,5%, 2%, et 3%.

La préparation des hydrogels à des concentrations demandées ont suivi le même protocole dans la section II.3.1.



Figure II.8: Préparation des hydrogels

Les hydrogels à base du kappa-carraghénane présentent un aspect visqueux, de couleur jaune pâle, à l'exception de l'hydrogel à une concentration 1% qui présente un aspect liquide.

Les aspects des différentes formulations d'hydrogels à base de kappa-carraghénane à différentes concentrations sont présentés dans la Figure II.9.

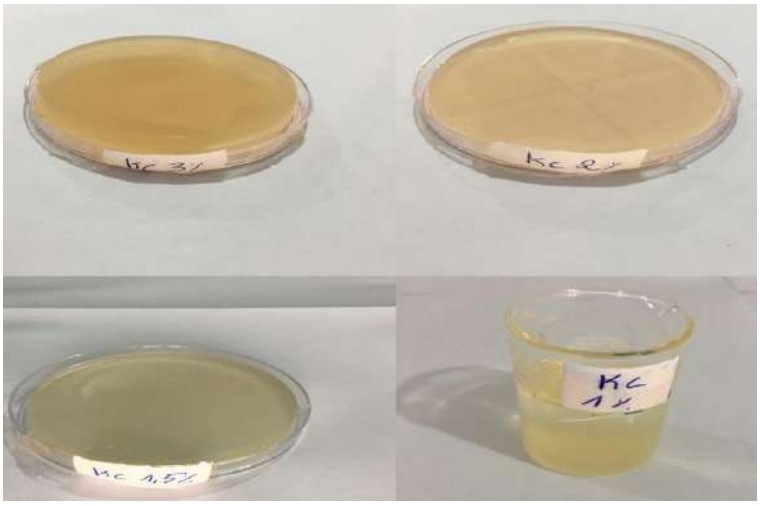


Figure II.9 : Aspects macroscopiques des hydrogels à base de kappa-carraghénane

A partir de ces premiers résultats concernant l'aspect macroscopique des différents hydrogels, on peut remarquer que les hydroels composé de kappa-carraghénane reste stable (type bulk), de viscosité élevé. Il peut être démoulé sous plusieurs formes, et c'est le but de ce sujet.

A l'issue de cette étude préliminaire, on a sélectionné la préparation des hydrogels à base de Kappa-Carraghénane / Xanthane modifié à 3%.

Pour cela, on a pris en considération les rapports de concentration des biopolymères dans le mélange (Tableau II.1).

Les aspects des différentes formulations d'hydrogels à différentes concentrations sont présentés dans la Figure II.10.

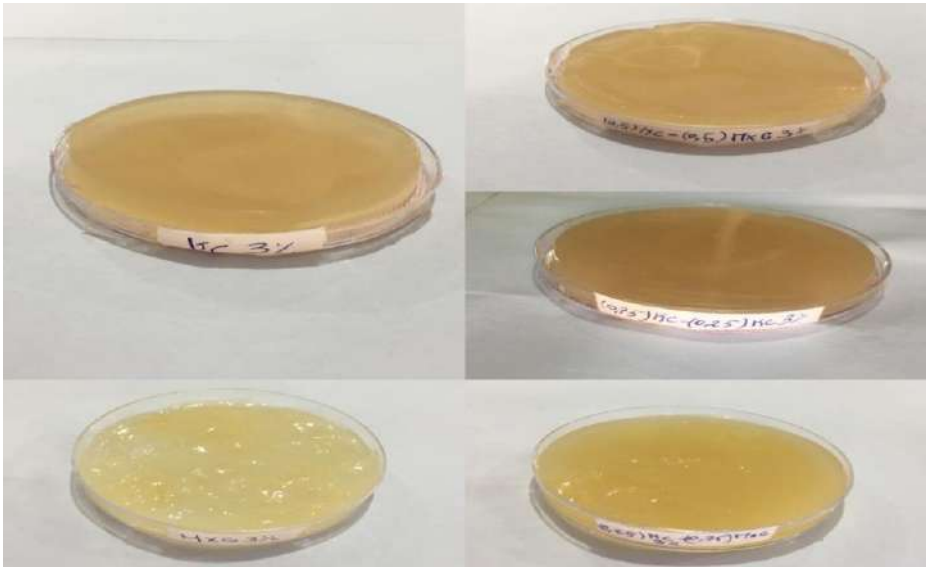


Figure II.10 : Aspect macroscopie du PEC (KC-MXG).

Tableau II.1 : Concentration de chaque biopolymère dans le mélange

PEC	P1	P2	P3	P4	P5
KC (%)	100	75	50	25	0
MXG (%)	0	25	50	75	100

- **Préparation 1** : Les hydrogels de concentration 100% kappa-carrghénane + 0% de xanthane modifié présentent un aspect très visqueux « bulk »
- **Préparation 2** : Les hydrogels de concentration 75% kappa-carrghénane + 25% de xanthane modifié présentent un aspect très visqueux« bulk »
- **Préparation 3** : Les hydrogels de concentration 50% kappa-carrghénane + 50% de xanthane modifié présente un aspect très visqueux« bulk »
- **Préparation 4** : Les hydrogels de concentration 25% kappa-carrghénane + 75% de xanthane modifié présentent un aspect liquide visqueux
- **Préparation 5** : Les hydrogels de concentration 0% kappa-carrghénane + 100% de xanthane modifié présentent un aspect liquide visqueux

Les hydrogels formulés en utilisant les préparations 1, 2 et 3 ont été démoulés d'une manière très confortable, comme le montre la Figure II.11.



Figure II.11 : Aspect d'un hydrogel bulk

II.4. Méthodes de caractérisation des hydrogels

II.4.1. Etude de gonflement

L'étude du gonflement permet d'établir la cinétique de pénétration du milieu de dissolution dans les hydrogels. Cette étude permet d'établir son taux d'absorption et son augmentation du volume au cours du temps en utilisant l'équation :

$$\text{Taux gonflement } (\%) = \frac{(m_g - m_i)}{m_i} x\ 100$$

Où m_i est la masse des particules à l'état initial (au temps t=0), m_g est la masse des capsules à l'état gonflé (au temps t).

Les hydrogels préparés sont mis à l'intérieur des béchers après la coupe des petits morceaux, ensuite plongés dans différentes milieux (Eau distillée pour le pH=7, milieu acide pour un pH =4, et milieu basique pour un pH=10). Après, on pèse les contenus à différentes prise de temps (par minute) jusqu'à la stabilité du poids (ou l'hydrogel ne change pas de poids).

II.4.2. Caractérisation par Spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique efficace pour identifier la composition chimique d'une substance dans domaine de nombre d'onde entre 4000-400 cm^{-1}. Pour effectuer l'analyse de FTIR, tous les échantillons sont déposés sous forme d'un film (Figure II.12), et laissés sécher dans une étuve à 50 °C pendent 24 h.

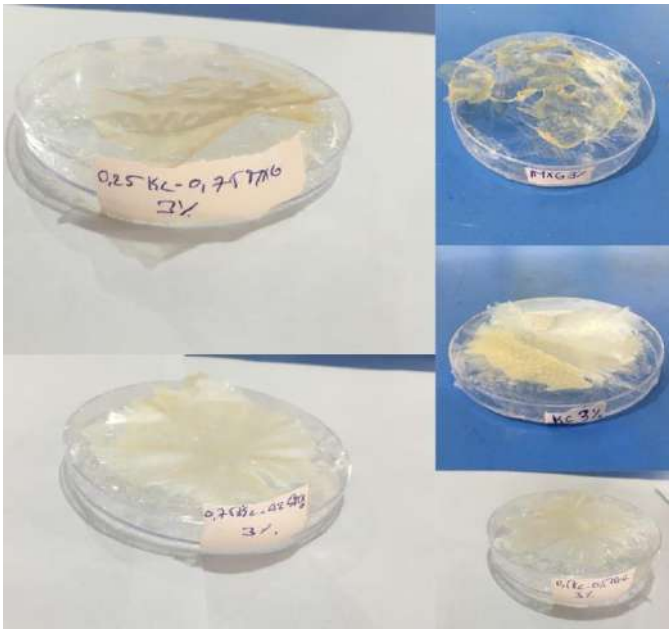


Figure II.12 : Hydrogels sous forme de films.

Après séchage, les pastilles sont réalisées selon la technique du disque de KBr. Avant l'analyse, les poudres sont séchées et stockées dans un dessiccateur avant de préparer les pastilles de KBr. Une quantité de 10 mg de chaque échantillon sont mélangés à 90 mg de KBr et environ 20 mg du mélange sont utilisés pour être compressé à l'aide d'un compresseur (Figure II.13), en utilisant une force de 60 KN. Les disques ainsi formés ont un diamètre de 9 mm.



Figure II.13 : Appareil de préparation des pastilles

II.4.3. Analyse rhéologique

Pour l'analyse rhéologique en utilisé un viscosimètre de type Visco-Tester à mobile tournant pour l'établissement des courbes d'écoulement. Il est constitué d'un cylindre de rotation entrainé par un moteur à vitesse commutable. Cet appareil est équipé de 7 mobiles de forme et de géométrie différents, ou chaque mobile doit être utilisé dans une plage bien définie de viscosité et de vitesse de rotation qui varie entre 0.3 et 200 RPM. Par ailleurs, il faut souligner que le viscosimètre donne les vitesses de rotation en tour/minute (RPM).

Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité en fonction de vitesse de cisaillement. Par ailleurs, il faut souligner que le viscosimètre permet de calculer la viscosité en fonction des vitesses de rotation (en trs/min ou RPM). Donc pour calculer la vitesse de cisaillement en fonction de la vitesse de rotation et le rayon du mobile (R_i), on a supposé que le rayon du bécher est infiniment grand comparé à celui du mobile, est donc l'expression de la vitesse de cisaillement est la même que celle d'un rhéomètre à cylindre coaxiaux, avec un rayon du cylindre extérieur (R_e) infini [43].

CHAPITRE III

III.1. Introduction

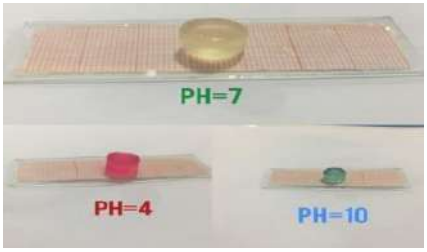
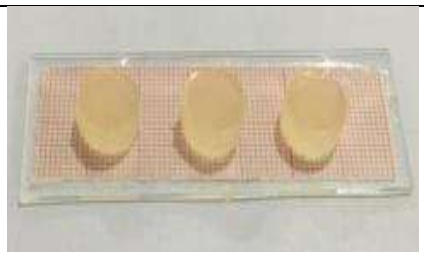
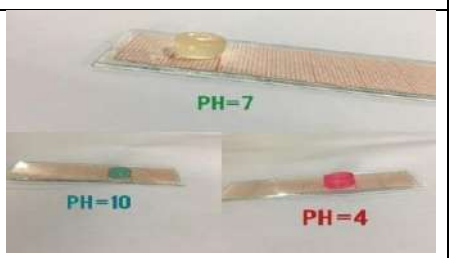
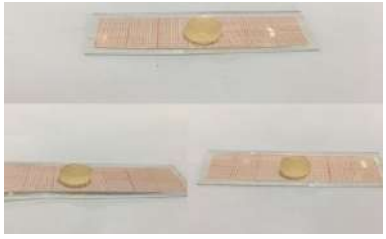
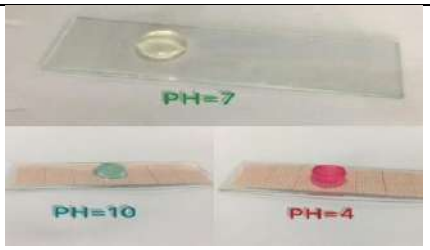
Ce présent chapitre est consacré à la présentation des résultats trouvés pour les différentes formulations et la discussion. Dans cette partie, nous discutons des différents résultats trouvés dans la caractérisation de PEC (KC-MXG), la caractérisation des hydrogels à base des polysaccharides PEC par la mesure du taux de gonflement, la composition chimique par FTIR et la viscosité. Nous avons réalisé ces analyses afin de connaître les différentes applications que peut avoir cet hydrogel à base de PEC. Ces caractérisations ont été réalisées au niveau du hall technologie à l'université de Médéa.

III.2. Caractérisation des hydrogels à base des PEC

III.2.1. Degré de gonflement

Une étude du gonflement des hydrogels à base des préparations « P1, P2 et P3» a été effectuée à différents pH ; Les résultats obtenus dans les environnements de pH 7, pH 4 et pH 10 sont illustrés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Aspect des hydrogels avent et après le gonflement

N°	Etat initial	Etat gonflé
P1		
P2		
P3		

Les différents taux de gonflement des hydrogels à pH=4 sont présentés dans la Figure III.1.

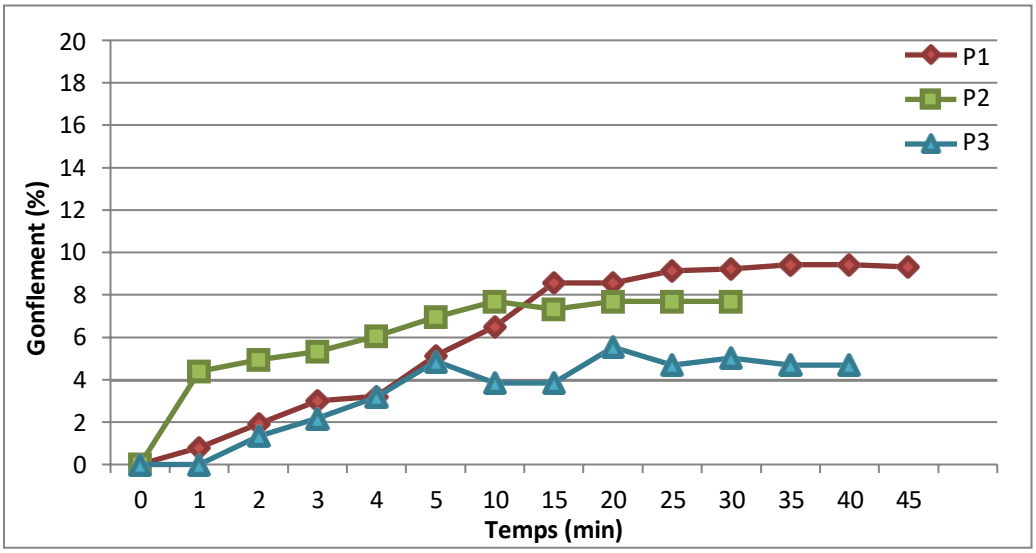


Figure III.1 : Cinétique de gonflement des hydrogels à pH=4.

En milieu acidique, les hydrogels ont gonflé. Les formulations P1, P2 et P3 ont atteint un taux de gonflement de 9,32% pour la préparation P1 (concentration 100% kappa-carrghénane + 0% de xanthane modifié), de 7,69% pour la préparation P2 (concentration de 75% kappa-carrghénane + 25% de xanthane modifié) et un taux de 4,69% pour la préparation P3 (concentration de 50% kappa-carrghénane + 50% de xanthane modifié).

De même, les différents taux de gonflement des hydrogels à pH=10 sont présentés dans la Figure III.2.

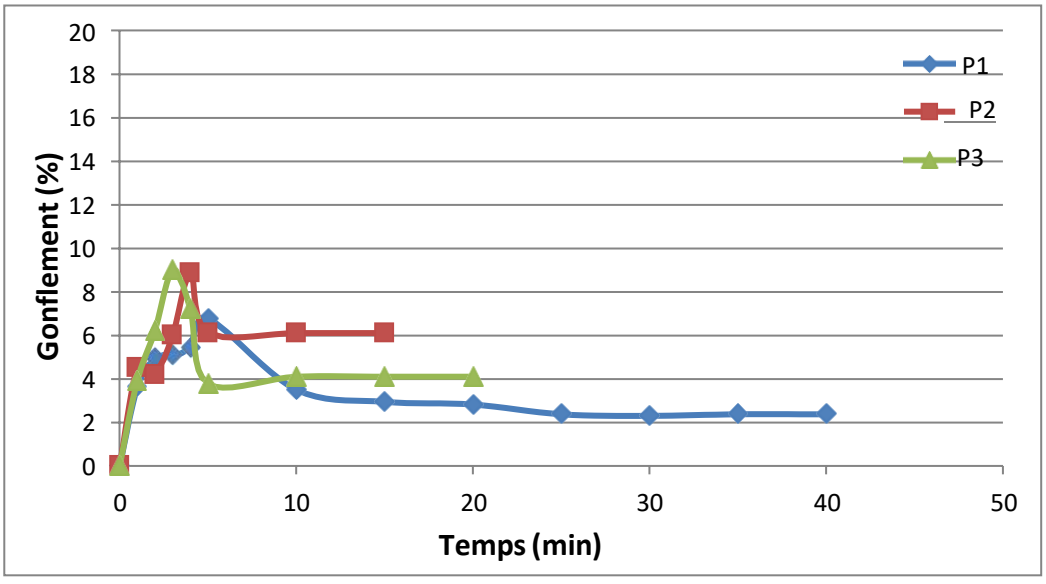


Figure III.2 : Cinétique de gonflement des hydrogels à pH=10.

Les résultats montrent une augmentation du taux de gonflement en fonction du temps. Un taux maximum de 6,01% est atteint dans les 15 min, pour la préparation P2 (concentration de 75% kappa-carrghénane + 25% de xanthane modifié) puis il s'érode. En revanche, les résultats du taux de gonflement des hydrogels à pH=7 sont présentés dans la Figure III.3.

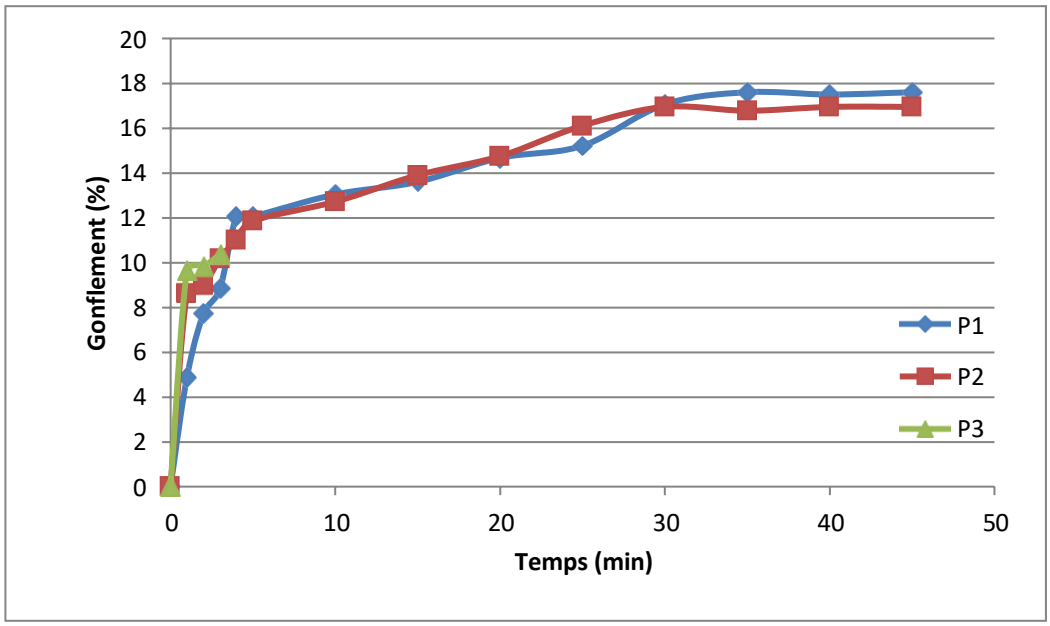


Figure III.3 : Cinétique de gonflement à pH = 7

En milieu neutre (pH=7), on remarque que les deux préparations P1 et P2 ont la même cinétique de gonflement et un taux de gonflement d'environ 17.6 % pendant 30 min ; l'équilibre est atteint à environ 45 min avec le même taux de gonflement.

Dans tous les milieux étudiés, le taux de gonflement était élevé au début du processus de gonflement car la différence de potentiel chimique ionique contrôle le gonflement. Après, les ions internes et externes ont atteint leur état d'équilibre et les interactions entre polymère et solvant, qui sont inférieures à la différence de potentiel chimique ionique, ont dominé le processus et, par conséquent, la vitesse de gonflement a diminué.

Un faible gonflement dans le milieu acide peut être dû à la création davantage de liaisons hydrogène dans les groupes hydroxyle de KC, ce qui donne des réseaux plus compacts et donc moins de gonflement [44].

III.2.2. Spectres FTIR des hydrogels

Le spectre FTIR de l'hydrogel P1 (concentration de 100% kappa-carraghénane et 0% de xanthane modifié) est représenté dans la Figure III.4.

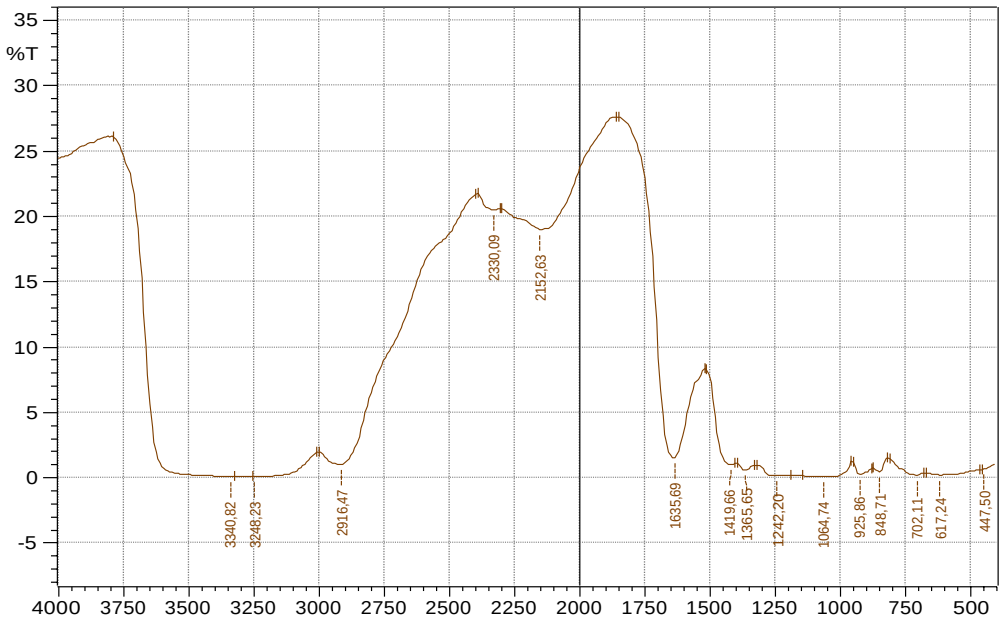


Figure III.4 : Spectres FTIR de la formulation P1

Le spectre présente de larges bandes d'absorption caractéristiques de tous les polysaccharides. On trouve à 3340 cm^{-1} des groupements O-H liés à l'hydrogène, et on a des bandes d'absorption à 1242 cm^{-1}, ce qui révèle un taux de sulfatation pour le polysaccharide KC, et un pic à 2916 cm^{-1}, 2152 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1} relatif aux groupements alkyle, la liaison C≡C, et la liaison C=C conjuguée, respectivement.

Cependant, les spectres FTIR des hydrogels de la formulation P2 sont représentés dans la Figure III.5. Les résultats de l'infrarouge montrent une bande large due au groupe OH lié à l'hydrogène qui est apparue entre 2500 - 3700 cm^{-1}. Les bandes d'absorption à 1242 cm^{-1} révèlent un faible taux de sulfatation pour le PEC. On observe également une bande à 2924 cm^{-1} relative à la présence de l'alkyle. Une autre bande est apparue à 2160 cm^{-1}, relative à la présence de la liaison C≡C. La bande d'absorption à 1604 cm^{-1} présente la liaison C=C aromatique.

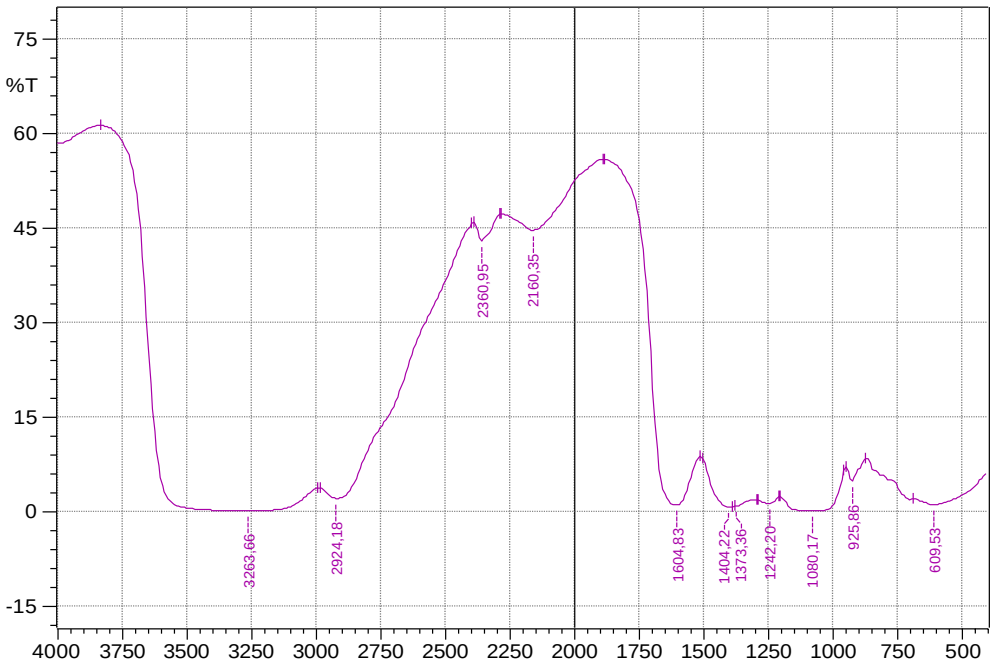


Figure III.5 : Spectres FTIR des hydrogels pour la préparation P2

Les spectres FTIR des hydrogels de la préparation P3 sont présentés dans la Figure III.6.

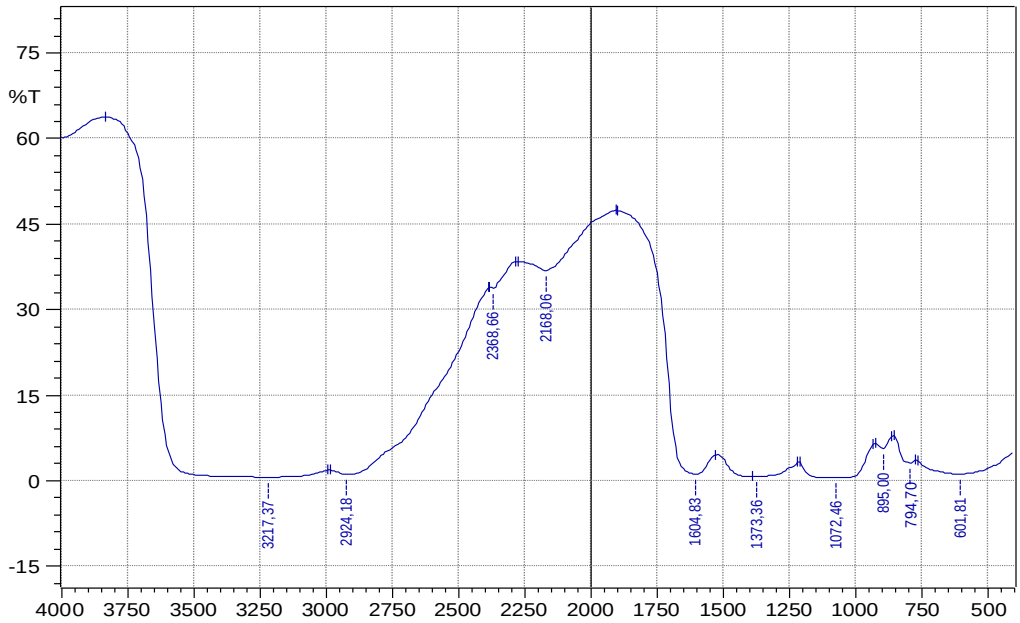


Figure III.6 : Spectres FTIR de l'hydrogel de la préparation P3

Les résultats montrent de fortes bandes d'absorption au groupe OH lié à l'hydrogène qui sont apparues entre 2500 et 3750 cm^{-1}, caractéristiques de tous les

polysaccharides. Une autre bande à 2924 cm^{-1} présenté l'alkyle. La bande d'absorption à 2168 cm^{-1} présente la liaison C≡C et une bande d'absorption à 1604 cm^{-1} présente la liaison C=C aromatique.

III.2.3. Courbes d'écoulement des hydrogels

L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des préparations P2, P3 et P4 est présentée dans la Figure III.7, et pour la préparation P5 présentée dans la Figure III.8.

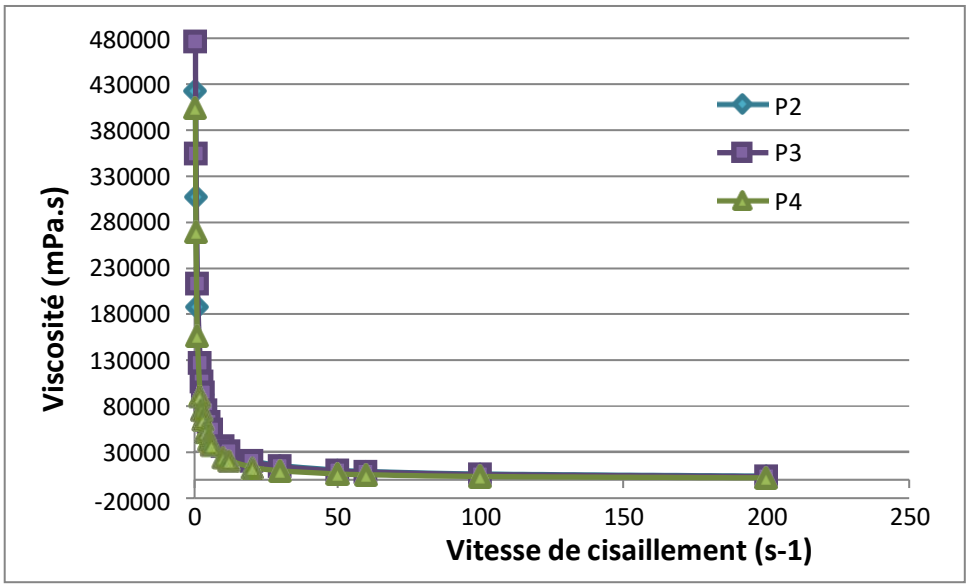


Figure III.7 : Viscosité des hydrogels de la préparation « P2, P3, P4 »

On remarque dans tous les cas que la viscosité diminue rapidement aux faibles vitesses de cisaillement. Pour les cisaillements moyens, la viscosité diminue également, mais d'une manière linéaire pour se stabiliser aux forts taux de cisaillement. On remarque que le comportement rhéologique est identique pour les trois formulations. Il est caractéristique d'un fluide non-Newtonien de type pesudo-plastique. Dans ce cas, la viscosité est inversement proportionnelle à la vitesse de cisaillement.

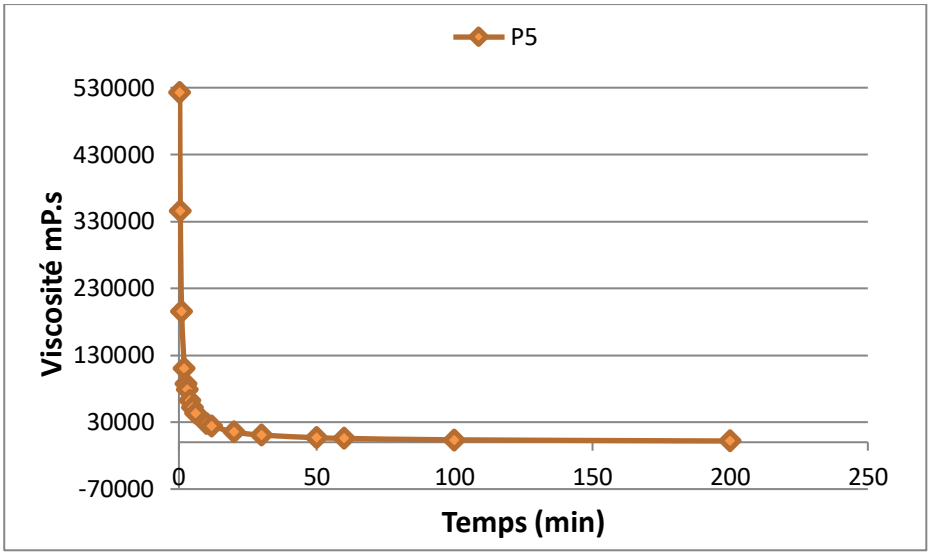


Figure III.8 : Viscosité d'hydrogels de la préparation « P5»

On remarque que l'hydrogel formulé à partir de la préparation « 5 » présente un comportement rhéofluidifiant. En revanche, la viscosité des hydrogels à base des complexes polyélectrolytes est plus grande que celle du xanthane modifié,

III.3. Conclusion

Les principaux résultats obtenus ont montré que les meilleurs hydrogels sont ceux formulés avec un PEC à base de kappa-carraghénane (biopolymère anionique) et de xanthane modifiée (biopolymère cationique). Les hydrogels ainsi obtenus ont subi une série d'analyses physicochimiques en termes de gonflement, structure chimique et propriétés rhéologiques. Pour les trois formules sélectionnées, le taux de gonflement a été trouvé aux alentours de 16%, un taux obtenu au bout de 30 min. Les structures chimiques déduites de l'analyse FT-IR a confirmé la formation des PEC. Aussi, les résultats de rhéologie (courbes d'écoulement) ont confirmé que les hydrogels ont un comportement non-Newtonien de type pseudo-plastique.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Des hydrogels de type bulk à base d'un polyélectrolyte (PEC) formé de kappa-carraghénanne et de de xanthane modifié à différentes concentrations ont été préparés. L'optimisation de leurs caractéristiques a été faite dans le but de diversifier leurs applications, notamment dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques.

La formation de l'hydrogel bulk est basée sur l'enchevêtrement de ses chaines macromoléculaires qui ne se produisent qu'au-delà d'une certaine concentration critique. Ces hydrogels se désintègrent dans l'eau à cause de la faiblesse des liaisons hydrogène. Leur dureté croit significativement avec l'augmentation de la concentration PEC.

Plusieurs formulations ont été alors synthétisées et soumises à différents tests physico-chimiques pour étudier l'effet de la concentration en polymère dans le PEC, comme la composition chimique, la capacité de gonflement et la viscosité.

La première étape fut l'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) à l'issue de laquelle les spectres ont confirmé la formulation des hydrogels par les pics assigné au groupement des kappa-carraghénane et du xanthane modifié dans l'hydrogel.

L'étude du gonflement des hydrogels dans différents milieux de pH a été réalisée. Les résultats obtenus ont révélé une faible augmentation de taux de gonflement dans un mileu basique (pH= 10). En revanche, on a enregistré un taux de gonflement de 17.6 % pendant 30 min pour la préparation ayant une concentration de 75% kappa-carrghénane et 25% de xanthane modifié. Ainsi, le faible gonflement dans le milieu acide peut être dû à la création davantage de liaisons hydrogène dans les groupes hydroxyle du carraghénane, qui conduisent à la formation de réseaux plus compacts et par conséquent, de gonflement.

L'étude viscosimétrique a montré que les formulations préparées ont le même comportement rhéologique, où la viscosité est inversement proportionnelle à la vitesse de cisaillement. Le comportement est non-Newtonien et il est en particulier de type pseudo-plastique.

Les résultats obtenus à l'issue de cette étude semblent prometteurs. Les hydrogels ainsi formulés peuvent être utilisés dans différentes applications, comme vecteurs de médicaments et de nutriments, et dans l'agriculture.

Comme perspective de ce travail, il serait intéressant de préparer les mêmes systèmes à base de kappa-carraghénanne et de xanthane modifié en utilisant un plan d'expériences, ce qui pourrait élargir le champ d'investigations. Il serait également intéressant de faire une étude rhéologique approfondie ainsi qu'une étude cinétique en utilisant des traceurs modèles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

[1] Weiss P. (2009-2010). La chimie des polymères. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires.

[2] Lapointe J. (2012). Fabrication et caractérisation d'hydrogels thermosensibles pour des applications de livraison ciblée de médicament et d'embolisation. Ecole Olytechnique de Montréal.

[3] Bounouira F. (2015). Les gels, aspects théoriques et applications faculté de médecine et de pharmacie - rabat. Thèse du doctorat en pharmacie.

[4] Megherbi R. (2020-2021). Polycopié de Cours sur les biopolymères. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran M.B – Faculté de Chimie.

[5] Holy N.R / Paquot M / Dubois P. (2006) Les polymeres issus du végétal. Publication Universitaire Biotechnologie Agronomie Société et Environnement/Biotechnology, Agronomy, Society and Environment 1370- 6233 1780-4507.

[6] Hammani N / Ben Gara A / Bargougui K / Ayedi H / Ben Abdellah F / Belghith K. (2018). Improved in vitro antioxidant and antimicrobial capacities of polysaccharides isolated from Salicornia arabica. International Journal of Biological Macromolecules.

[7] Sinquin C. Colliec-Jouaoult S. (2014) Les polysaccharides marines et leurs application dans le domaine de la santé. article.

[8] Vipul D. / Pankaj M. / Girish K. / Himanshu K. (2014) Carrageenan: A natural seaweed polysaccharide and its applications. Department of Pharmaceutics, S.S.R. College of Pharmacy, Saily-Silvassa Road, Saily, Silvassa, U.T. of Dadra and Nagar Haveli 396230, India.

[9] Roger O. (2002). Etude d'oligosaccharides bioactifs issus d'exopolysaccharides bactériens : obtention, caractérisation et relation structure/fonction. thèse de Doctorat de l'Université Paris 13.

[10] Benaoun F. (2017). Caractérisation Structurale et Potentiel Biologique des Polysaccharides issus de Plantago notata Lagasca (Plantaginaceae) et Urginea noctiflora Batt et Trab. (Liliaceae)thése de doctorat Ouargla).

[11] Rohit Rajendra Bhosale / Riyaz Ali M. Osmani / Afrasim Moin. (2014). Review on Natural Polysaccharide Based Particulate Drug Delivery Systems: An Inimitable Tactic in Novel Drug Delivery Systems. International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research.

[12] Benasla A. (2012) Production d'exopolysaccharides par des souches de lactobacilles. Thèse de Magister de l'Université d'Oran.

[13] Hadrich A. (2019). Nouveaux hydrogels à base de polysaccharide obtenus par voie biomimétique ou par photo réticulation. Thèse de doctorat de l'Université de Ouargla.

[14] Kouassi M.C. (2017) Polysaccharides fonctionnalisés par des composés d'origine naturelle aux propriétés antioxydantes et antibactériennes.. Chimie organique. Normandie Université.

[15] Patterson C.A. (2008). Polysaccharides pour la santé de l'intestin. the Pathfinders Research & Management Ltd.

[16] Ezzroug. K. (2019). Formulation et évaluation de vecteurs particulaires à base de polysaccharides natifs et modifiés. Applications pharmaceutiques. Thèse de Doctorat de l'Université de Médéa.

[17] MEKIDECHE Rim. KADI Meriem. (2020). Modification chimique de la gomme Agar et son utilisation comme excipient pharmaceutique. Mémoire fin d'étude de master. Univ-medea.

[18] Jhonatas R.B / Junior R.N. (2021). Polysaccharides obtained from natural edible sources and their role in modulating the immune system: Biologically active potential that can be exploited against COVID-19. Journal homepage.

[19] S. Relleve / P. Lope / M. Dela / V. Abad. (2022). Philippine Nuclear Research Institute. Department of Science and Technology (PNRI-DOST), Commonwealth Ave., Diliman, Quezon City, 1101, Philippines.

[20] Jean E / Verhaeghe G. (2002). Carraghenanes et cancer du côlon: Etude expérimentale chez des rats à flore humaine, Mécanismes d'action. Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier.

[21] Jasim A. (2022). Optimization of high-pressure-assisted xanthan gum dispersions for the maximization of rheological moduli: Application of time- pressure/ temperature superposition principle. Environment & Life Sciences Research Center, Kuwait Institute for Scientific Research, P.O. Box 24885, Safat, 13109, Kuwait.

[22] Chalah K. (2012). Influence de lajout des polymeres (PAC HEC) et de la température sur le comportement rheologique et les propriétes electroniques des fluudes de forage à base d'eau. Mémoire de Magister de l'Université de Blida.

[23] Rouy E.K. (2003). Fomulation d'un gel oxydnt à matrice oramgnique applicble à lavdécontamination ucléaire: propriétés rhéologiques, acido-basiques et ozonolyse de la matrice. Thèse de Doctorat.

[24] Létisse F. (2000). Quantification des contraintes nutritionnelles et métaboliques associées à la production de gomme xanthane par Xanthomonas campestris. Thèse de Doctorat.

[25] Karım M.F. (2007). Amélloration des propriétés rhéologiques des fluides de forage a base de biopolymeres application aux puits horizontaux. Mémoire de Magister.

[26] Bixler H.J / Porse H. (2010). A decade of change in the seaweed hydrocolloides industry. Journal of Applied phycollogy 23.

[27] Magnin D. (2004). Inclusion de molécules bioactives dans une matrice polyionique à base de chitosane et xanthane. Thèse de Doctorat en Sciences Appliquées.

[28] Xinyu Hu / Yongmei Wang / Liangliang Zhang / Man Xu. (2020). Formation of self- assembled polyelectrolyte complex hydrogel derived from salecan and chitosan for sustained release of Vitamin C. Key Lab of Biomass Energy and Material.

[29] Hui E. (2017). Caractérisation et optimisation d'hydrogels de chitosane bioactifs et injectables pour applications biomédicales. Mémoire de l'École de Technologie Supérieure.

[30] Panel A / Guyomard-Lack C.M / Delorme N / Marquis M / Fang A / Bardeau J.F / Cathala B. (2012). Patterning surface by site selective capture of biopolymer hydrogel beads.

[31] A.D / H.J / D.J. (2006). Alginate hydrogels as biomaterials,Macromolecular Bioscience.article.

[32] Hadrich A. (2019). Nouveaux hydrogels à base de polysaccharide obtenus par voie biomimétique ou par photoréticulation. Polymères. Normandie Université, NNT: 2019NORMR017.

[33] Gupta A / Kowalczuk M / Heaselgrave W / Britland S. T / Martin C / Radecka I. (2018). The production and application of hydrogels for Wound Management: A Review. European Polymer Journal.

[34] Macron J. (2014). Hydrogels en milieux immergés: de l'adhésion macroscopique aux mécanismes moléculaires. Polymères. Université Pierre et Marie Curie - Paris.

[35] Zouati N. (2018). Exploitation théorique des diagrammes de phases des systèmes polymères/Cristaux liquides. Mémoir de Master physique. Université Dr Tahar Moulay, Saida faculté des sciences.

[36] Zhu T et al. (2019) Recent Progress of Polysaccharide-Based Hydrogel Interfaces for Wound Healing and Tissue Engineering. Advanced Materials Interfaces.

[37] PanchamiPatelPrachiThareja. (2022). Hydrogels differentiated by length scales: A review of biopolymer-based hydrogel preparation methods, characterization techniques, and targeted applications.

[38] Camponeschi F et al. (2015). New Formulations of Polysaccharide-Based Hydrogels for Drug Release and Tissue Engineering. epartment of Biotechnology, Chemistry and Pharmacy of University of Siena, Via Aldo Moro 2, 53100 Siena, Italy.

[39] Jaspreet K / Bhatia B / Singh K / Susheel K. (2013). Polysaccharide Hydrogels: Synthesis, Characterization, and Applications. Publisher. Springer Berlin Heidelbe.

[40] Sourbh Thakur / Vijay Kumar Thakur / Omotayo Ademola Arotiba. History, Classification, Properties and Application of Hydrogels. An Overview.

[41] Romero MR, Wolfel A, Igarzabal CIA (2016) Smart valve: polymer actuator to moisture soil control. Sens Actuat B: Chem 234:53–62

[42] Boudoukhani M / Yahoum M. M / Lefnaoui S / Moulai-Mostefa N / Banhobre M. (2019). Synthesis, characterization and evaluation of deacetylated xanthan derivatives as new excipients in the formulation of chitosan-based polyelectrolytes for the sustained release of tramadol. Saudi Pharmaceutical Journal. doi:10.1016/j.jsps.2019.09.009

[43] Mezger T.G. (2002). the rheology Handbook: for users of rotational and oscillatoryrheometers. Edition CATING COMPENDIA, Germany.

[44] Kozlowska J / Pauter K / Sionkowska A. (2018). Carrageenan-based hydrogels: Effect of sorbitol and glycerin on the stability. swelling and mechanical properties.

[45] Zilong Guoa / Yanshang Weia / Yu Zhanga / Yinxiao Xua / Ling Zhenga / Benwei Zhua,b / Zhong Yaoa. (2022). Carrageenan oligosaccharides: A comprehensive review of preparation, isolation, purification, structure, biological

activities and applications. College of Food Science and Light Industry, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China Faculty of Fisheries Sciences, Hokkaido University, Hokkaido 041-8611, Japan.