

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة محمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

BELKACEMI Mohamed

BENBOURICHE Menad

15 Novembre 2020

Thème

Elaboration et caractérisation d'un biomatériau à base d'un polysaccharide

M ^{me} SOUAG Rafika	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Présidente
M ^{me} SEDDIKI Nesrinne	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Promotrice
M ^{me} GUEMMOUR Hind	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions « ALLAH » le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la patience et la volonté pour terminer ce travail d'autant plus que nous vivons dans cette circonstance mondiale exceptionnelle pour la pandémie COVID 19.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute nos reconnaissances.

*Nous adressons toutes nos gratitude et nos remerciements à **Mme SEDDIKI Nesrinne**, pour avoir accepté l'encadrement scientifique de ce travail, et de l'avoir suivi minutieusement jusqu'à sa fin, et aussi pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexions.*

*Nous désirions remercier également, **Mme SOUAG Rafika** Pour avoir accepté la présidence de jury de ce travail et aussi, **Mme GUEMMOUR Hind** pour avoir accepté La réussite de ce sujet et pour leur aide.*

Aussi nous remercions nos familles pour leurs aides durant nos études et leurs soutiens.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de notre projet de fin d'étude.

DEDICACE



Je dédie le fruit de mon modeste travail : A mes chers parents.

*Ma mère pour m'avoir mis au monde et pour m'avoir accompagné tout le long
de ma vie.*

Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici.

A tous ceux qui me sont chers :

Mes frères «Khaled, Bakro et Mahdi» et Mon grand-père

A toute mes amies surtout : «Alaa» et «Messaoud».

A mon ami bien aimé «MACHANA Rabah»

Ainsi à toute ma famille : BELKACEMI.

A ma tante : «Malika»

A mon binôme Menad qui je souhaite du bonheur et de la réussite.

A toute la promotion de chimie des matériaux 2019/2020.

MOHAMED

DEDICACE



Avec joie, fierté et respect, je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents pour leurs soutiens, leurs patiences, leurs encouragements et leur douaa durant mon parcours scolaire.

A mes sœurs : Assia, Lamia, Mellissa et ma petite sœur Amira

A mes frères : Nassim, Chamesso et mon petit frère Addem

Ainsi à toute ma famille : BENBOURICHE

A ma sœurs : Assia et son marie Saïd

A monsieur : BERKANE Salem

A Mme : LAMRAOUI Mounira

A tous mes amis : Karim, Addem, Fouad et Oussama

A mon binôme : Mohammed

A toute la promotion de chimie des matériaux 2019/2020.

MENAD

Table des matières

Remerciements	I
DEDICACE.....	II
Table des matières	IV
VII Liste des figures	VII
Liste des abréviations	VIII
INTRODUCTION GENERALE :.....	1
CHAPITRE I : LES HYDROGELS	
I-1-INTRODUCTION	3
I-2- CLASSIFICATION	3
I-2-1- Classification basée sur la source	3
I-2-2- Classification selon la composition polymérique	3
I-2-3- Classification basée sur la configuration	3
I-2-4- Classification basée sur le type de réticulation	3
I-2-5- Classification basée sur l'apparence physique	4
I-2-6- Classification selon la charge électrique du réseau	4
I-2-7- Classification selon le mécanisme contrôlant la libération du médicament	4
I-3-RETICULATION DANS LES HYDROGELS	4
I-3-1- Réticulation par polymérisation radicalaire	5
I-3-2- Réticulation par réaction chimique de groupes complémentaires	5
I-3-3- Réticulation par interactions ioniques	5
I-3-4- Réticulation par cristallisation	6
I-3-5- Importance de la réticulation	6
I-4-HYDROGELS EN RESEAU INTERPENETRANT	7
I-4-1-Hydrogel homopolymère	7
I-4-2-Réseau semi-inter-pénétrant (semi-IPN)	8
I-4-3-Réseau interpénétrant (IPN)	8
I-5-HYDROGELS SENSIBLES AUX STIMULI	9
I-5-1-Les hydrogels sensibles au pH	9
I-5-2- Les hydrogels sensibles à la température	10
I-5-3- Hydrogels sensibles au glucose	11
I-5-4-Hydrogels sensibles aux antigènes	11
I-6-GONFLEMENT DES HYDROGELS	12
I-6-1-Taux de réticulation	13
I-6-2-La structure chimique	13
I-6-3-Force mécanique	13

I-7- APPLICATIONS	14
I-7-1-Applications biomédicales	14
I-7-2-Application biotechnologique	14
I-7-3-Applications pharmaceutiques	15
I-7-4-Applications en agriculture	15
I-7-5-Cosmétique	15
I-7-6-Application dans l'industrie agro-alimentaire	16
I-7-7-Technologie de séparation	16
 Chapitre II : LES POLYSACCHARIDES	
I-LES POLYSACCHARIDES	19
I-1-INTRODUCTION	19
I-2-CLASSIFICATION DES POLYSACCHARIDES	20
I-2-1-Polysaccharides animaux	20
I-2-2-Polysaccharides extraits d'algues	22
I-2-3-Polysaccharides végétaux	24
a-Polysaccharides de réserves	24
b-Polysaccharides de structures	27
II- GREFFAGE	29
II-1-INTRODUCTION	29
II-2-DEFINITION	31
II-3-GREFFAGE PAR COPOLYMERISATION RADICALE	31
II-3-1-Greffage «Grafting-Onto»	32
II-3-2-Greffage «Grafting through»	33
II-3-3-Greffage «Grafting from»	33
 Chapitre III: PARTIE EXPERIMENTALE	
I-GREFFAGE DE POLYACRYLAMIDE SUR UN POLYSACCHARIDE LA GOMME DE GUAR	36
I-1-INTRODUCTION	36
I-2-TECHNIQUES DE CARACTERISATION	36
I-2-1-Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	36
I-2-2- La Fluorescence X (XRF)	37
I-2-3- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	37
I-2-4- Analyse Thermogravimétrique (ATG)	38
I-2-5- Détermination de la viscosité intrinsèque	38
II-METHODES DE SYNTHÈSE	39
II-1- Greffage de polyacrylamide sur la gomme de Guar (GG-g-PAM).....	39
II-2-Purification des copolymères greffé	39

III -RESULTATS ET DISCUSSIONS	40
III -1- Spectroscopie infra rouge (FTIR)	40
III -2- La Florescence X	41
III -3-Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	42
III -4-Analyse thermogravimétrique	43
III -5- la viscosité intrinsèque	45
CONCLUSION GENERALE.....	46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
Résumé	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Hydrogels a capacite de sorption a lequilibre maximum pour les ions de metaux lourds et les colorant ionique.....	17
Tableau 2: Détails de la synthese initiéé par micro-ondes :.....	39
Tableau 3: Résultat des spectres FTIR	41
Tableau 4: Analyse élémentaire.	42
Tableau 5: Détails de la synthèse de la synthèse initiée par micro-ondes.....	45

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Illustration du changement de configuration réversible du PNIPA à des températures au-dessous et au-dessus du LCST	10
Figure 2: Processus de gonflement- libération des hydrogels	12
Figure 3: Schéma d'un réseau polymérique réticulé	18
Figure 4: Structure générale du glycogène	20
Figure 5: Structure chimique de la chitine et du chitosane	23
Figure 6: Photo de la plante de Guar(a), graine de Guar(b)	25
Figure 7: Structure chimique de la gomme de Guar (GG)	26
Figure 8: Distribution du galactose et du mannose dans la gomme de Guar	26
Figure 9: Méthodes courantes de synthèse de copolymères greffés basées sur les «radicaux libres»	30
Figure 10: greffage des polymères synthétiques sur la cellulose	31
Figure 11: Représentation schématique de l'approche «Grafting-onto»	32
Figure 12: Représentation schématique de l'approche «Grafting-from».....	34
Figure 13: Spectres FTIR de (a) gomme de guar (GG) et (b)	41
Figure 14: Image MEB du la gomme de Guar (a) et du (GG-g-PAM2) (b)	43
Figure 15: Diagramme ATG, (a) : la gomme de Guar (GG) et (b) GG-g-PAM	44

LISTE DES ABBREVIATIONS

PHEMA	Polyhydroxyéthyl méthacrylate
EDMA	Ethylène glycol di-méthyl acrylate
PVA	Polyalcool vinylique
T _g	Température de transition vitreuse
PEG	Polyéthylène glycol
IPN	Réseau semi-inter-pénétrant
NaPAA	Polyacrylate de sodium
PDEMA	Méthacrylate de polydiéthylaminoéthyle
PNIPA	Poly (N-isopropylacrylamide)
PDEAAm	Poly (N, N-diéthylacrylamide)
AAC	Acide acrylique
AAm	Acide acrylamide
PEO	Oxyde de polyéthylène
PPO	Oxyde de polypropylène
LCST	Température de solution critique inférieure
Poly HEMA	Poly (2-hydroxyethyl methacrylate)
PMA	Polyméthylacrylate
PDEAEM	Poly (2-diéthylaminoethyl methacrylate)
PASP	Polyacide aspartique
PLGA	Poly (Lactide-Co-Glycolide)
PVP	Polyvinylpyrrolidone
q _{max}	Capacité d'adsorption maximal à l'équilibre
PEGDA	Diacrylate de polyéthylène glycol
GG- g- PAM	Gomme de guar greffé au Polyacrylamide
HPC	Hydroxypropylcellulose
MBA	Méthylène bisacrylamide
SA	Alginate de sodium

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

La civilisation humaine a été classée selon le pré matériau dominant sur lequel repose la technologie contemporaine comme l'âge de pierre, l'âge du fer et maintenant l'âge des polymères [1]. Cette dernière est appelé à juste titre l'âge des polymères en raison de l'utilisation généralisée des polymères dans tous les domaines de la vie. C'est peut-être dans l'utilisation structurelle comme les avions ULM à base de fibres renforcées ou les usages fonctionnels comme les lentilles de contact, les agents hémostatiques, les polymères conviennent bien partout. Les polymères sont dérivés à la fois de sources naturelles et synthétiques. Les polysaccharides sont l'une de ces sources de polymères naturels à partir desquels des polymères semi-synthétiques peuvent se présenter sous forme de copolymère greffés, polymères réticulés, etc. on peut classer les copolymères en copolymères greffés et copolymères blocs. Alors que le premier consiste en un squelette d'un type de polymère et ses branches qui sont chimiquement de type différent, le second consiste à une alternance constituante de différents monomères [2]. Les copolymères greffés sont un type spécial de polymères ramifiés qui peuvent conduire à des propriétés souhaitables qui ne sont pas inhérentes au squelette parent. Comme le greffage est généralement lié aux chaînes latérales du squelette du polymère, il n'affecte pas le squelette polymère, et cela ne provoque qu'une petite perturbation des propriétés moléculaires du squelette [3]. Un agent externe est utilisé pour créer les sites de radicaux libres sur ce polymère préformé.

L'utilisation de l'hydrogel pour des applications biomédicales remonte à 1960 lorsque *Wichterle* et *Lim* ont développé du poly (hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA) réticulé [4]. Les premiers hydrogels synthétiques de HEMA avec EGDMA (éthylène glycol di-méthyl acrylate) comme réticulant ont été préparés pour une utilisation biologique et plus tard utilisés pour la production de lentilles de contact [5].

En raison de leurs propriétés polyvalentes et uniques, les hydrogels ont de large applications, y compris les couches de stabilisation sol / eau dans les structures agricoles et de génie civil, les conditionneurs de sol, la libération contrôlée d'engrais, l'étanchéité des fibres et des câbles métalliques, dans les technologies de l'eau, les agents épaississants pour les cosmétiques, dans les systèmes d'administration de médicaments et dans de nombreux autres domaines [6].

Ce travail représente une recherche bibliographique sur le greffage des polymères hydrogels sur les polysaccharides et leurs applications dans différents domaines.

Dans ce mémoire nous présentons :

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions actuelles sur les hydrogels, leurs compositions chimiques, classifications, structures chimiques, préparations et leurs applications dans différents secteurs.

- **Le deuxième chapitre** nous présentons les différents types de polysaccharides, naturels, végétaux, les structures chimiques, la modification des polysaccharides par greffage, les techniques de greffage et leurs différentes applications.
- **Le troisième chapitre** nous exposons des travaux expérimentaux de *Gautam Sen, et col* [7], sur greffage de polyacrylamide (PAM) sur un polysaccharide c'est la gomme de Guar (GG) par une nouvelle méthode (initiation par micro-onde) et son application comme une matrice à libération contrôlée d'un médicament. La caractérisation a été effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la fluorescence X (XRF), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermogravimétrique (ATG), par la suite nous discutons les résultats obtenus.

Une conclusion générale termine ce travail, elle résume les différents résultats obtenus et les perspectives projetées à partir de ce travail.

CHAPITRE I :
LES HYDROGELS

I-LES HYDROGELS

I-1-INTRODUCTION :

Le terme de gel échappe à toute définition précise. Le gel est un état de la matière, il s'agit généralement d'une solution ou une suspension colloïdale qui subit une transformation physique ou chimique conduisant à un état semi-solide tout en conservant une grande partie du solvant à l'intérieur de sa structure [8].

I-2- CLASSIFICATION :

La classification des hydrogels dépend de leurs propriétés physiques, de la nature du gonflement, de la méthode de préparation, de l'origine, des charges ioniques, des sources, du taux de biodégradation et de la nature de réticulation [9,10].

I-2-1- Classification basée sur la source :

Les hydrogels peuvent être classés en deux groupes en fonction de leurs origines naturelles ou synthétiques.

I-2-2- Classification selon la composition polymérique :

La méthode de préparation conduit à la formation de certaines classes importantes d'hydrogels. Ceux-ci peuvent être illustrés par ce qui suit :

1. Hydrogels d'homopolymères
2. Hydrogels de copolymères
3. Hydrogel polymère interpénétrant multipolymère (IPN)

I-2-3- Classification basée sur la configuration :

La classification des hydrogels dépend de leur structure physique et leur composition chimique peut être classée comme suit :

1. Amorphe (non cristallin)
2. Semi-cristallin : mélange complexe de phases amorphe et cristalline
3. Cristallin

I-2-4- Classification basée sur le type de réticulation :

Les hydrogels peuvent être divisés en deux catégories en fonction de la nature chimique ou physique des jonctions réticulées :

1-Les réseaux réticulés chimiquement ont des jonctions permanentes

2-Alors que les réseaux physiques ont des jonctions transitoires qui résultent soit d'enchevêtrements de chaînes polymères, soit d'interactions physiques telles que des interactions ioniques, des liaisons hydrogène ou des interactions hydrophobes.

I-2-5- Classification basée sur l'apparence physique :

L'apparence des hydrogels sous forme de matrice, de film ou de microsphère dépend de la technique de polymérisation impliquée dans le processus de préparation.

I-2-6- Classification selon la charge électrique du réseau :

Les hydrogels peuvent être classés en quatre groupes, selon la présence ou l'absence de la charge électrique située sur les chaînes réticulées :

1. Non ionique (neutre).
2. Ionique (y compris anionique ou cationique).
3. Electrolyte amphotère (ampholytique) contenant à la fois des groupes acides et basiques.
4. Zwitterioniques (polybétaines) contenant à la fois des groupes anioniques et cationiques dans chaque motif structurel répétitif.

I-2-7-Classification selon le mécanisme contrôlant la libération du médicament

Ils sont classés en :

1. Systèmes de libération contrôlée par diffusion
2. Gonflement des systèmes à libération contrôlée
3. Systèmes à libération contrôlée chimiquement
4. Systèmes sensibles à l'environnement

I-3-RETICULATION DANS LES HYDROGELS :

Une fois les réticulations entre les différentes chaînes polymères introduites, les réseaux ainsi obtenus présentent un comportement viscoélastique et parfois purement élastique.

Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour les gels physiquement réticulés.

La raison principale est que l'utilisation d'agents de réticulation pour préparer de tels hydrogels est évitée. Ces agents peuvent non seulement affecter l'intégrité des substances à piéger (par exemple, protéines, cellules), mais ces agents sont souvent des composés toxiques qui doivent être éliminés / extraits des gels avant de pouvoir être appliqués.

Pour créer des gels physiquement réticulés, différentes méthodes ont été étudiées.

1-3-1- Réticulation par polymérisation radicalaire :

L'une des caractéristiques de l'hydrogel est que le gonflement peut être contrôlé par la quantité d'agent de réticulation. De plus, des matériaux sensibles aux stimuli peuvent être obtenus par l'ajout d'un agent de réticulation avec des propriétés prédéterminées. Outre la polymérisation radicalaire de mélanges de monomères vinyliques, des hydrogels réticulés chimiquement peuvent également être obtenus par polymérisation radicalaire de polymères hydrosolubles dérivés avec des groupes polymérisables. Différents polymères hydrosolubles (synthétiques, semi-synthétiques et naturels) ont été utilisés pour la conception d'hydrogels par cette voie [11].

1-3-2- Réticulation par réaction chimique de groupes complémentaires :

La solubilité des polymères hydrosoluble est due à la présence des groupes fonctionnels (principalement OH, COOH, NH₂) qui peuvent être utilisés pour la formation d'hydrogel. Les liaisons covalentes entre les chaînes polymères peuvent être établies par la réaction de groupes fonctionnels avec une réactivité complémentaire, comme une réaction amine-acide carboxylique ou une réaction isocyanate – OH / NH₂, ou par formation d'une base de Schiff.

De plus, réticulation par des réactions de condensation, réticulation par réactions d'addition, réticulation par irradiation à haute énergie et une réticulation utilisant des enzymes a été rapportée pour les hydrogels chimiques [11].

1-3-3-Réticulation par interactions ioniques :

L'alginate est un exemple bien connu de polymère qui peut être réticulé par des interactions ioniques. L'alginate est un polysaccharide avec des résidus d'acide mannuronique et glucuronique et peut être réticulé par des ions calcium. La réticulation peut être effectuée à température ambiante et à pH physiologique. Par conséquent, les gels d'alginate sont fréquemment utilisés comme matrice pour l'encapsulation de cellules vivantes et pour la

libération de protéines. De manière intéressante, les gels peuvent être déstabilisés par extraction des ions Ca du gel par un agent chélateur. La libération de protéines à partir de microparticules d'alginate, obtenue par pulvérisation d'une solution d'alginate de sodium dans une solution aqueuse de chlorure de calcium, peut être modulée en enrobant les particules avec des polymères cationiques, par exemple, le chitosane et la polylysine [11].

I-3-4- Réticulation par cristallisation :

Le poly (alcool vinylique) (PVA) est un polymère soluble dans l'eau. Lorsque les solutions aqueuses de PVA sont conservées à température ambiante, elles forment progressivement un gel, mais avec une faible résistance mécanique. Une fois que les solutions aqueuses de ce polymère subissent un processus de congélation-décongélation, un gel solide et hautement élastique se forme.

Les propriétés du gel dépendent du poids moléculaire du PVA, de la concentration de PVA dans l'eau, de la température et du temps de congélation et du nombre de cycles de congélation. La formation de gel est attribuée à la formation des cristallites de PVA qui agissent comme des sites de réticulation physiques dans le réseau. Les gels préparés dans des conditions optimisées sont stables pendant 6 mois à 37 ° C [12].

I-3-5- Importance de la réticulation :

L'ajout de réticulations entre les chaînes de polymère affecte les propriétés physiques du polymère en fonction du degré de réticulation et de la présence et de l'absence de cristallinité. La réticulation entraîne :

a-Élasticité :

Ils peuvent s'étirer et revenir à leur forme d'origine. Les élastomères sont des polymères élastiques créés par réticulation limitée. Cependant, à mesure que le nombre de réticulations augmente, le polymère devient plus rigide et ne peut pas s'étirer autant ; le polymère deviendra moins visqueux et moins élastique et pourrait même devenir cassant.

b- Diminution de la viscosité :

Pour que les polymères s'écoulent, les chaînes doivent se déplacer les unes par rapport aux autres et la réticulation empêche cela. En raison de la restriction de l'écoulement, le comportement au fluage s'améliore [13].

c-Insolubilité du polymère :

La réticulation entraîne une insolubilité car les chaînes sont liées entre elles par de fortes liaisons covalentes. Les matériaux réticulés ne peuvent pas se dissoudre dans les solvants, mais peuvent absorber les solvants. Le matériau réticulé après avoir absorbé beaucoup de solvant est appelé un gel. Par exemple, un gel de polyacrylamide réticulé. Le polyacrylamide non réticulé est soluble dans l'eau, et les polyacrylamides réticulés peuvent absorber l'eau mais sont insolubles. Des gels aqueux de polyacrylamides réticulés sont utilisés pour fabriquer des lentilles de contact souples [13].

d- Augmentation de la Tg :

La réticulation modifie le compactage moléculaire local, ce qui entraîne une diminution du volume libre, conduisant à une augmentation de la Tg. Le PVA réticulé avec de l'acide borique a montré une température de transition vitreuse accrue [14].

I-4-HYDROGELS EN RESEAU INTERPENETRANT :

Sur la base des méthodes de préparation, les hydrogels peuvent être classés en homopolymères, copolymères, réseaux semi-interpénétrants et réseaux interpénétrants[11].

Les hydrogels homopolymères sont des réseaux réticulés d'un type de motif monomère hydrophile, tandis que les hydrogels copolymères sont produits par réticulation de deux motifs comonomères, dont au moins un doit être hydrophile pour les rendre gonflables. Enfin, des hydrogels polymériques interpénétrants sont produits en préparant un premier réseau qui est ensuite gonflé dans un monomère. Ce dernier réagit pour former une deuxième structure de réseau entrelacée [11].

I-4-1-Hydrogel homopolymère :

Les homopolymères désignent des réseaux de polymères dérivés d'une seule espèce de monomère. C'est l'unité structurelle de base, comprenant tout réseau polymère [15]. Les homopolymères peuvent avoir une structure squelettique réticulée en fonction de la nature du monomère et de la technique de polymérisation. Les hydrogels à base de polyéthylène glycol (PEG) réagissent aux stimuli externes et, par conséquent, ces hydrogels intelligents sont largement utilisés dans les systèmes d'administration de médicaments. Les hydrogels PEG chimiquement réticulés sont utilisés comme échafaudages pour la recombinaison des protéines et la production de tissus fonctionnels. C'est un biomatériau approprié pour la

libération efficace et contrôlée de médicaments, protéines, biomolécules et facteurs de croissance [14].

I-4-2-Réseau semi-inter-pénétrant (semi-IPN) :

Si un polymère est linéaire et pénètre dans un autre réseau réticulé sans aucune autre liaison chimique entre eux, on parle de réseau semi-pénétrant [16]. Les semi-IPN peuvent préserver plus efficacement les taux de réponse cinétique rapide au pH ou à la température en raison de l'absence d'un réseau élastique interpénétrant restrictif, tout en offrant des avantages tels que la taille des pores modifiée et la libération lente du médicament. Un exemple pour justifier la situation est le piégeage du chlorure de polyallylammonium cationique linéaire dans des hydrogels de copolymère acrylamide / acide acrylique, qui confèrent à la fois une résistance mécanique plus élevée et un changement de pH totalement réversible de la libération de théophylline. Ce semi-IPN sensible au pH a été synthétisé par copolymérisation de matrice en présence de N, N'-méthylène bisacrylamide comme agent de réticulation [17]. Le réseau contenait à la fois des liaisons covalentes et ioniques. Les liaisons covalentes ont conservé la structure tridimensionnelle de l'hydrogel et les liaisons ioniques ont conféré à l'hydrogel une résistance mécanique plus élevée et une réversibilité sensible au pH.

I-4-3-Réseau interpénétrant (IPN) :

Les IPN sont classiquement définis comme la combinaison intime de deux polymères, dont au moins l'un est synthétisé ou réticulé en présence immédiate de l'autre [18]. Ceci est généralement réalisé en immergeant un hydrogel prépolymérisé dans une solution de monomères et un initiateur de polymérisation. La méthode IPN peut surmonter l'incompatibilité thermodynamique qui se produit en raison de l'interverrouillage permanent des segments de réseau et une séparation de phase limitée peut être obtenue. On pense que la structure imbriquée des composants IPN réticulés assure la stabilité de la morphologie de masse et de surface [19]. Les principaux avantages des IPN sont que des matrices d'hydrogel relativement denses peuvent être produites qui présentent des propriétés mécaniques plus rigides et plus résistantes, des propriétés physiques contrôlables et un chargement de médicament plus efficace par rapport aux hydrogels conventionnels. Le chargement du médicament est souvent réalisé en conjonction avec la polymérisation de la phase hydrogel interpénétrante [19]. La taille des pores de l'IPN et les chimies de surface peuvent également être contrôlées pour ajuster la cinétique de libération

du médicament et l'interaction entre l'hydrogel et les tissus environnants ainsi que ses propriétés mécaniques [20].

I-5-HYDROGELS SENSIBLES AUX STIMULI :

Les hydrogels sensibles aux stimuli répondent aux stimuli environnementaux et subissent des changements inattendus dans leurs actions de croissance, la structure du réseau, la résistance mécanique et la perméabilité, donc appelés hydrogels intelligents sensibles à l'environnement [21]. Les stimuli physiques comprennent la lumière, la pression, la température, les champs électriques, les champs magnétiques, les contraintes mécaniques et l'intensité de diverses sources d'énergie, qui modifient les interactions moléculaires aux points critiques de début. Les stimuli chimiques comprennent le pH, les facteurs ioniques et les agents chimiques, qui modifient les interactions entre les chaînes polymères et les solvants et entre les chaînes polymères au niveau moléculaire.

Une autre classe, appelée hydrogels à réponse double, résulte d'une combinaison de deux mécanismes de réponse aux stimuli dans un système d'hydrogel. L'acide polyacrylique-acide co-polyvinylsulfonique est un exemple d'un système polymère à double réponse [22]. Un stimulus biochimique implique les réponses au ligand, à l'enzyme, à l'antigène et à d'autres agents biochimiques [21]. Ainsi, les hydrogels sensibles aux stimuli sont des biomatériaux intéressants pour les applications pharmaceutiques, biomédicales et biotechnologiques [23].

I-5-1-Les hydrogels sensibles au pH :

Patel et Mequanint [24] ont rapporté des hydrogels polymères avec des groupes pendants ioniques qui peuvent accepter ou donner des protons en réponse à un changement de pH environnemental. Dans un hydrogel sensible au pH à un pH spécifique, le degré d'ionisation connu sous le nom de pKa ou pKb, est radicalement changé. Ce changement rapide de la charge nette du groupe pendant ionisé provoque une transition de volume soudaine en générant des forces de répulsion électrostatiques entre les groupes ionisés, ce qui crée une grande force de gonflement osmotique.

Il existe deux types d'hydrogels sensibles au pH : hydrogels anioniques et cationiques. Les hydrogels anioniques ont des groupes pendants tels que l'acide carboxylique ou sulfonique, où la déprotonation se produit lorsque le pH environnemental est supérieur au pKa conduisant à l'ionisation des groupes pendants, qui à son tour, augmente le gonflement de

l'hydrogel [25,26]. D'autre part, les hydrogels cationiques contiennent des groupes pendants tels que des groupes amine, où l'ionisation a lieu en dessous du pK_b , ce qui augmente le gonflement en raison des répulsions électrostatiques accrues [22, 27].

I-5-2- les hydrogels sensibles à la température :

Les hydrogels démontrant une sensibilité à la température sont les plus étudiés, et sont caractérisés par la présence de groupements hydrophobes, tels que des groupements méthyle ($-CH_3$), éthyle ($-C_2H_5$) et propyle ($-C_3H_7$), en plus des groupements hydrophiles typiques aux hydrogels. Ceux-ci leur confèrent des propriétés de transition autour d'une certaine température, transition au cours de laquelle un changement discontinu de volume a lieu.

Cette thermosensibilité peut se manifester de trois manières, soit de manière négative, c'est-à-dire qu'une augmentation de température mènera à une diminution du volume. Le PNIPA (polyN-isopropylacrylamide), les copolymères de PNIPA et le (PDEAAm) poly (N,N-diéthylacrylamide) possèdent ce type de sensibilité [28]. La thermosensibilité peut également se manifester de manière positive, où une augmentation de température mènera à une augmentation du volume.

Les copolymères d'acide acrylique AAc et d'acrylamide AAm possèdent ce type de comportement. Le troisième cas est celui des gels réversibles thermiquement, qui démontrent une transition solution-gélation (sol-gel) à une certaine température dite la LCST (Lower Critical Solution Temperature), causée par une réticulation physique plutôt que chimique des molécules de polymère. Par exemple, les polymères blocs d'oxyde de polyéthylène (PEO) et d'oxyde de polypropylène (PPO) possèdent ce type de comportement [28].

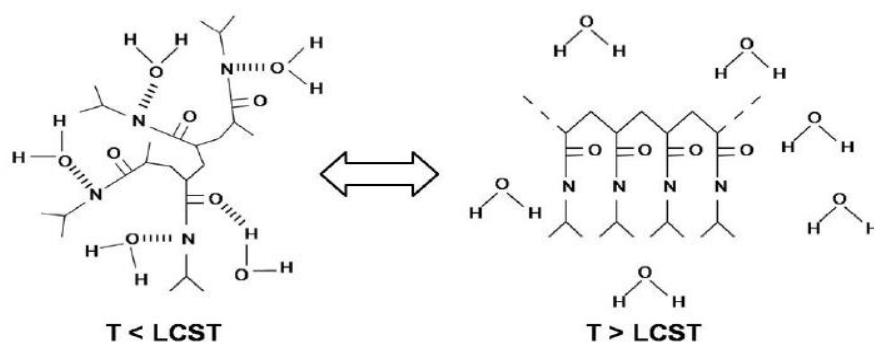


Figure 1 : Illustration du changement de configuration réversible du PNIPA à des températures au-dessous et au-dessus du LCST [29]

1-5-3- Hydrogels sensibles au glucose :

Pour le traitement du diabète, afin que le support de détection du glucose déclenche la libération d'insuline, des systèmes d'hydrogel d'administration d'insuline appropriés doivent être développés. Les hydrogels sensibles au glucose sont des porteurs d'insuline et des mélanges de glucose oxydase attractifs [11].

Podual [30] et *Brahim et al* [31] ont suggéré une classe de matériel appelé «bio-intelligent», dans lequel la reconnaissance moléculaire artificielle est couplée à l'actionnement, consistant en HEMA et PMA. Le pH local du système est réduit lorsque le glucose est converti en acide gluconique par la glucose oxydase en présence d'oxygène, ce qui augmente le gonflement des hydrogels cationiques et libère de l'insuline. Pour réduire sa diffusion rapide hors du système et améliorer la charge contrôlée d'insuline, le glucose oxydase a été attaché de manière covalente au système d'hydrogel.

1-5-4-Hydrogels sensibles aux antigènes :

Les hydrogels sensibles aux antigènes sont conçus en greffant des antigènes sur des squelettes polymères hydrophiles pour délivrer des biomolécules à un site ciblé spécifique [32]. Ces hydrogels peuvent être mélangés avec des squelettes polymères hydrophiles réticulés greffés par anticorps. En l'absence d'antigène libre, la structure de l'hydrogel rétrécit en raison de la liaison antigène-anticorps intrachaine dans le réseau polymère.

La formulation d'un dispositif de détection d'antigène en fait des biomatériaux utiles pour la délivrance de biomolécules, de protéines ou de médicaments aux sites souhaités, où la caractéristique remarquable est la reconnaissance moléculaire spécifique des hydrogels sensibles à l'antigène. Miyata et coll. [32] ont rapporté un hydrogel répondant à un antigène, qui peut être préparé en greffant l'antigène et l'anticorps correspondant au réseau polymère, de sorte que la liaison entre les deux introduit des réticulations dans le réseau. Selon l'auteur, liaison compétitive de l'antigène libre déclenche une modification du volume de l'hydrogel, en raison de la rupture de ces réticulations non covalentes comme le montre la figure 2, ils ont également signalé que les hydrogels affichent un comportement de mémoire de forme et une perméation pulsatile des protéines à travers le réseau par un changement par étapes dans la concentration d'antigène.

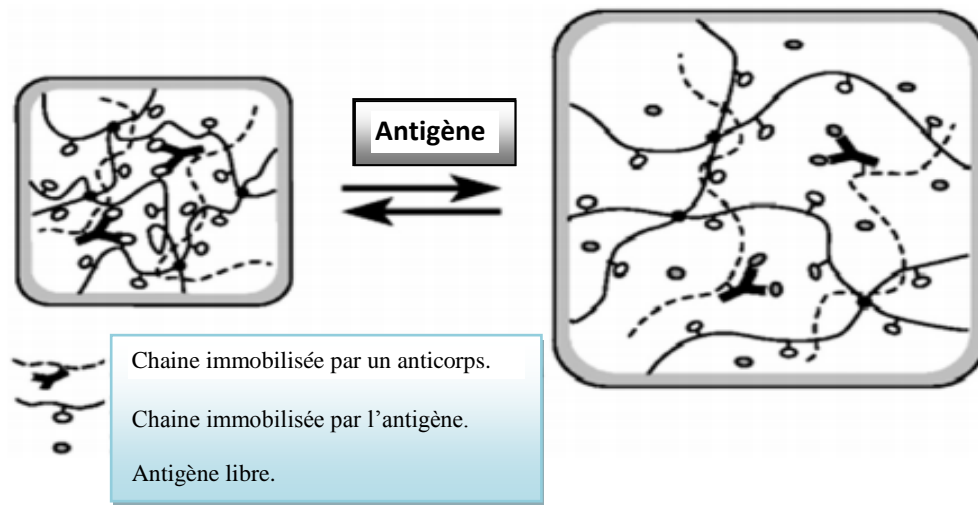


Figure 2 : *Processus de gonflement- libération des hydrogels [33].*

I-6-GONFLEMENT DES HYDROGELS :

Les hydrogels peuvent être fabriqués comme super-absorbants et servir à maintenir la fertilité du sol en absorbant une quantité énorme d'eau. Les propriétés des hydrogels sont régies principalement par l'interaction primaire avec les molécules d'eau via la formation de liaisons hydrogène. Quand un hydrogel sec commence à absorber de l'eau, les premières molécules d'eau vont d'abord hydrater les groupements hydrophiles du réseau. Une fois que ces derniers sont hydratés, les groupements hydrophobes seront à leur tour exposés aux molécules d'eau. Quand les régions polaires et hydrophobes auront interagi avec les molécules d'eau liée, le réseau va imbiber de l'eau additionnelle en raison de sa force d'énergie d'osmose. Ainsi, l'hydrogel va atteindre un niveau de gonflement d'équilibre [34].

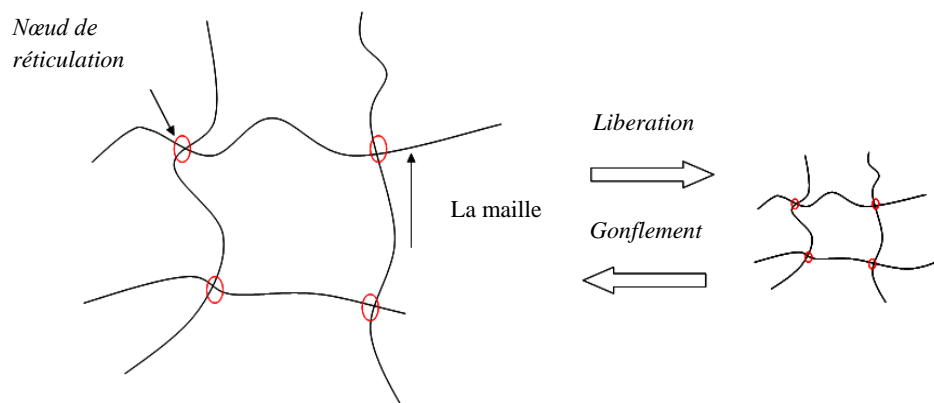


Figure 3 : *Schéma d'un réseau polymérique réticulé [33].*

La propriété la plus importante des gels est leur capacité à absorber les liquides et par extension toute sorte de solutions. Le gonflement est un paramètre important qui gouverne la perméabilité du gel à faible densité de réticulation. Il est contrôlé par le nombre d'unités monomères entre les nœuds de réticulation et peut être exprimé en fonction de la variation de masse du gel entre son état sec et son état gonflé [35] :

$$SW(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_1} \cdot 100 \quad (1)$$

Avec :

SW : c'est le taux de gonflement en (%), (W_1) la masse de gel gonflé et (W_0) gel à l'état sec.

On peut également exprimer le dégonflement (Dsw) d'un hydrogel par l'équation :

$$Dsw = \frac{W_1}{W_0} \quad (2)$$

Le gonflement des hydrogels peut être affecté par plusieurs paramètres :

I-6-1-Taux de réticulation :

Un taux d'agent réticulant élevé conduit à une structure rigide empêchant ainsi la mobilité des chaînes polymériques et par conséquent diminue le gonflement de l'hydrogel [35].

I-6-2-La structure chimique :

Le taux de gonflement des hydrogels comportant des groupements hydrophiles tels que OH, COOH et CONH₂, est plus important comparé à celui des hydrogels ayant des groupements hydrophobes [35].

I-6-3-Force mécanique :

C'est la propriété importante des hydrogels qui sont principalement utilisés dans le domaine biomédical et pharmaceutique comme pansement, réparation tendineuse, administration de médicaments, ingénierie tissulaire et comme substance de remplacement

du cartilage. Il peut maintenir la texture physique des hydrogels lors de l'administration de médicaments. En augmentant la densité de la réticulation, la résistance mécanique peut être augmentée de sorte que les hydrogels plus forts résultants et le pourcentage d'allongement du gel diminuent, d'où le gel se transforme en structure fragile [37].

I-7- APPLICATIONS :

Depuis l'utilisation des hydrogels en tant que verres de contact mous dans les années 1960, les hydrogels, en tant que biomatériaux modernes, ont été développés pour de nombreuses applications dans divers domaines, pharmaceutique, biomédical, cosmétique, agriculture, alimentaire, industriel [38].

I-7-1-Applications biomédicales :

Les hydrogels copient le comportement des organes humains en réponse aux changements des conditions environnementales telles que le pH, la température, les enzymes et le champ électrique, qui trouvent des applications dans les implants médicaux, les muscles ou organes prothétiques, les pinces robotiques, les dispositifs de diagnostic des muscles artificiels, la stabilisation de l'os implants, épaissement intimal chez les animaux et diminution de la thrombose [11,39]. L'une des applications avancées des hydrogels rapportées par *Park et al* [40], est leur capacité à convertir des stimuli électrochimiques en travail mécanique (contraction), c'est-à-dire, contraction et relaxation réversibles sous stimuli physico-chimiques pour le développement de muscles artificiels, qui fonctionnent comme le muscle et les tissus humains mais avec un muscle entraîné comme des actionneurs.

I-7-2-Application biotechnologique :

Les hydrogels ont été utilisés comme membranes matricielles immédiates dans des capteurs avec la dureté, l'élasticité, la diffusion sélective de l'analyte et les indices de réfraction souhaités. Des hydrogels intelligents ont été utilisés pour concentrer des solutions aqueuses diluées de solutés macromoléculaires, y compris des protéines et des enzymes, sans perturber l'activité de l'enzyme en ajustant la température ou le pH de l'environnement en fonction de la taille et de la charge nette [11,41].

Les hydrogels intelligents en solution, par gonflement et rétrécissement réversibles en réponse à un petit changement de la situation environnementale, sont également fonctionnels dans les dispositifs de purification [43].

I-7-3-Applications pharmaceutiques :

Une grande partie de la recherche sur les hydrogels s'est concentrée sur l'application dans l'administration contrôlée de médicaments. Alors que la libération de médicaments d'ordre zéro est importante pour la plupart des médicaments [43].

I-7-4-Applications en agriculture :

Les hydrogels sont communément utilisés dans l'agriculture principalement en tant que granulés de stockage d'eau. Le besoin d'améliorer les propriétés physiques du sol pour accroître sa productivité dans le secteur agricole fut envisagé dans les années 1950 [44]. Une grande attention est accordée aux hydrogels superabsorbants pour leur application en agriculture pour l'amélioration du sol et la croissance des plantes. Les hydrogels d'acrylamide et d'acide crotonique ont été utilisés pour l'enrobage de fertilisants tels que le sulfate d'ammonium, le nitrate de potassium, et le nitrate d'ammonium et leur relargage contrôlé, ce qui permet de faire face à l'utilisation impropre des fertilisants qui causent la pollution par les nitrites, les nitrates et les phosphates [44,45].

I-7-5-Cosmétique :

Les hydrogels sont également très utilisés dans le secteur de la cosmétique. Ils permettent de piéger des ingrédients actifs cosmétiques et de les libérer de manière contrôlée, grâce à un stimulus extérieur comme une variation de pH par exemple.

De plus, les actifs piégés dans l'hydrogel sont protégés de l'environnement extérieur pouvant éventuellement les dégrader. Dans leurs travaux, *Morales et al* [46], décrivent et évaluent un traitement cosmétique contre la cellulite, dont la formulation utilise un hydrogel qui libère les actifs. Leurs études rhéologiques montrent que la formulation exhibe un comportement viscoplastique qui lui confère une texture plaisante et appropriée à l'application sur la peau.

I-7-6-Application dans l'industrie agro-alimentaire :

Les polysaccharides extraits d'algues rouges, représentés par les agars et carraghénanes, sont des phycocolloïdes utilisés pour leur pouvoir gélifiant [47]. Les alginates, les carraghénanes et l'agar sont des hydrocolloïdes ayant des propriétés gélifiantes, stabilisantes et épaississantes qui entrent dans la composition de très nombreux produits cosmétiques et alimentaires, et sont commercialisés en tant qu'additif codé d'E400-E407.

Les applications des carraghénanes dans l'industrie laitière sont très vastes : crèmes, glaces, gâteaux, flans... Le carraghénane intervient essentiellement dans la confection des desserts, par la légèreté des gels qu'il produit. Les gels de κ -carraghénanes sont plus durs, plus cassants. Afin de les améliorer, on peut y inclure de la farine de konjac ou de graine de guar [48].

Dans les industries agroalimentaires. Les alginates sont utilisés comme agents de texture. En solution, les gels d'alginates n'ont ni goût, ni odeur, ni couleur ; ils ne modifient donc pas les qualités organoleptiques des produits de l'industrie agroalimentaire où on les introduit. Ils sont généralement employés comme additifs à des concentrations relativement faibles (0,5 à 2%). Ils sont épaississants de sauces, de potages, de crèmes dessert. Dans les produits lactés où ils sont introduits, ils provoquent une gélification à froid à cause du calcium présent dans le lait. Ces gels sont stables à la chaleur (non thermoréversibles). Pour ces capacités de gélification en présence de cations, ils sont très utilisés dans les produits reconstitués, qu'il s'agisse de viande (steaks hachés), de poisson, de fruits ou de légumes[49].

I-7-7-Technologie de séparation :

La pollution de l'eau est un problème environnemental majeur car une variété de colorants utilisés dans l'industrie sont rejetés en grandes quantités et sont non biodégradables, toxiques et cancérigènes. Des approches classiques telles que la coagulation, la précipitation chimique, l'extraction par solvant, la filtration membranaire, l'oxydation et le traitement biologique sont engagées pour l'élimination de colorants des eaux usées industrielles, qui ne sont pas toujours efficaces. Par conséquent, le concept d'adsorption est considéré comme une méthode économique et efficace pour éliminer ces colorants, avec

des propriétés telles que la flexibilité dans le choix d'un adsorbant adéquat, et dans l'exploitation et la fabrication d'effluents aptes à être réutilisés. Une variété des adsorbants [50,51] basés sur des ressources renouvelables ont été rapportés dans la littérature. Le tableau (1) résume les hydrogels à capacité d'adsorption à l'équilibre maximale pour les ions de métaux lourds et les colorants ioniques.

Tableau 1 : *Hydrogels à capacité d'adsorption maximal à l'équilibre, pour les métaux lourds et les colorants ioniques, (SD) : Dosage du sorbant (g/L), q_{max} (mmol/g) [49].*

Sorbant	Ion métallique	SD	pH	T (°C)	q_{max}
Semi-IPN PMAAm/CP	Fe ²⁺	10	-	25	0.178
Semi-IPN PMAAm/HPC	Cu ²⁺	20	-	25	0.2
Semi-IPN SA-g-PAA/PVP/GE	Ni ²⁺	2	5	30	3.158
Semi-IPN SA-g-PAA/PVP/GE	Zn ²⁺	2	5	30	3.035
Sequential-IPN poly(PEGDA)/PMAA	Pb ²⁺	2	5	30	2.913
Semi-IPN poly(PEGDA)/PMAA	Cd ²⁺	1	5	25	0.33
Colorants anioniques					
Semi-IPN CS/ (AAM-PEG macromer)	Méthyl orange	0.6	-	25	185.24
Semi-IPN (NaAA-co HEMA/MBA)	Rouge de Congo	1	7	25	172
Semi-IPN Cs/ (AAM-PEG macromer)	Le rouge acide	0.6	-	25	342.54
Colorants cationiques					
Semi-IPN Alg/PASP	vert de malachite	2	-	25	300
Semi-IPN (AA-co-HEMA/MBA)/SA	violet de méthyle	1	7	25	126.18
Semi-IPN AA/AM/n-BA/amylose	violet de gentiane	0.2	7.4	25	35.02

Chapitre II :
LES POLYSACCHARIDES

I-LES POLYSACCHARIDES

I-1-INTRODUCTION :

Les polysaccharides, polyosides, ou glycanes sont arbitrairement définis comme des polymères de haut poids moléculaire résultant de la condensation d'un grand nombre d'oses. Chaque ose est lié à son voisin par l'intermédiaire d'une liaison osidique formé par élimination d'une molécule d'eau entre l'hydroxyle hémiacétalique en C1 d'un ose et l'un quelconque des hydroxyles de l'autre molécule osidique [52].

Dans le groupe des Polysaccharides on peut distinguer :

-Les Homopolysaccharides (homoglycannes) qui sont constitués par un seul type d'oses :

- polyglucosides ou glucanes (amidon, glycogène, cellulose).
- polymannosides ou mannanes.
- polygalactosides ou galactanes.
- polyfructosides ou fructosanes ou fructanes (inuline).
- polyxylosides ou xylanes (ce sont aussi des pentosanes).

Certaines polygalactosides peuvent être sulfatés (agar-agar et carraghénane).

-Les Hétéropolysaccharides (ou polyholosides mixtes) qui par hydrolyse donnent naissance à plusieurs oses :

- galactomannanes (galactose et mannose).
- hémicellulose (xylose et arabinose).

On peut rattacher à cet ensemble les polyuronides qui forment un groupe important de Colloïdes naturels:

- pectine (polygalacturonides).
- acides alginiques (polymannuronides).
- gomme arabique, constituée de molécules très ramifiées contenant de l'acide Glucuronique, de l'Arabinose, Rhamnose et du Galactose [53].

I-2-CLASSIFICATION DES POLYSACCHARIDES :

I-2-1-Polysaccharides animaux :

Hormis le glycogène et la chitine, les polysaccharides animaux appartiennent à la famille des glycosaminoglycane et sont issus des protéoglycane (association GAG protéine par une séquence saccharidique). Ces polymères sont soit impliqués dans la structure des tissus conjonctifs (hyaluronane, dermatane sulfate et chondroïtine), soit dans des mécanismes de communications cellulaires via leurs propriétés fonctionnelles (héparine et héparane sulfate) [54].

a-Glycogène :

Le glycogène est un polysaccharide de réserve utilisé comme source de carbone et d'énergie par les animaux et les bactéries. Egalement connue sous le nom "d'amidon animal"[81]. Le Glycogène est un polymère ne contenant qu'un seul type de monomère le glucose. La plupart des sucres élémentaires d'une molécule de Glycogène sont unis entre eux par des liaisons glucosidiques α (1 \rightarrow 4) [56,57].

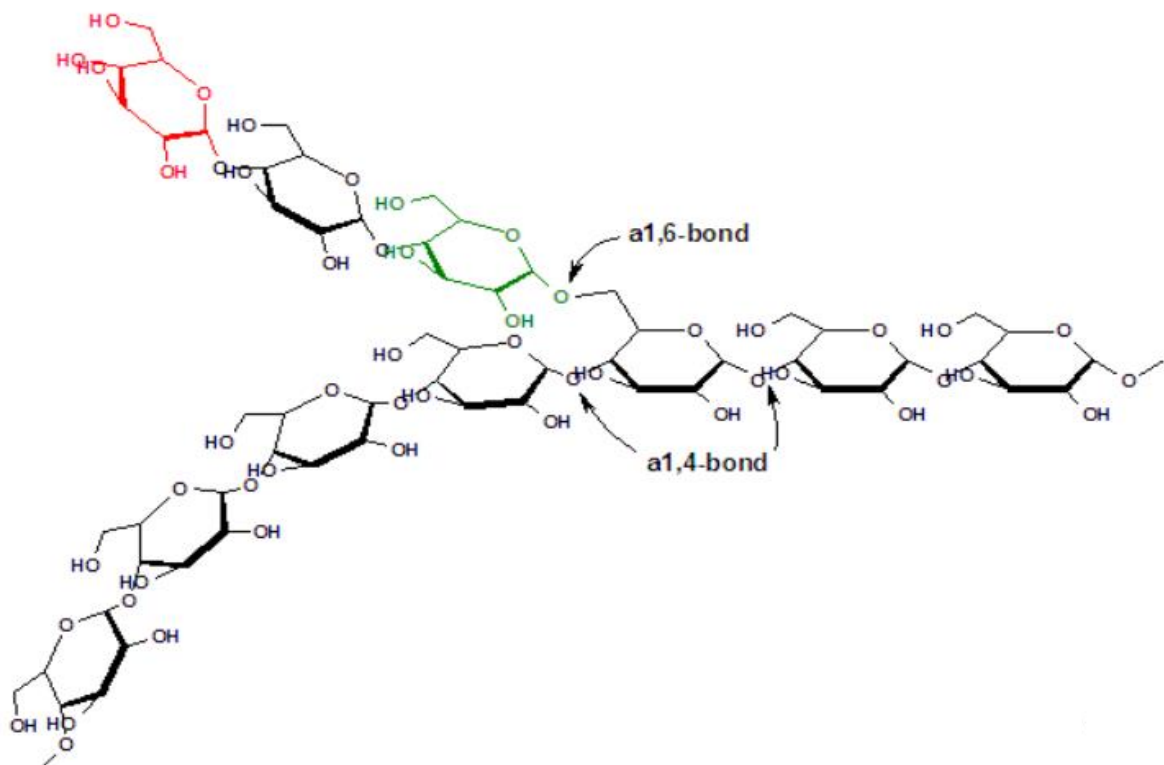


Figure 4 : Structure générale du glycogène [58].

Il y a une ramification tous les dix sucres élémentaires environ : chaque ramification, un sucre est lié à trois unités voisines au lieu de deux dans les segments non ramifiés du polymère. Le troisième sucre, qui est à l'origine de la ramification, est attaché par une liaison glucosidique α (1 \rightarrow 6). Chez la plupart des animaux, le rôle du Glycogène est de servir d'entrepôt pour les surplus d'énergie chimique, les muscles squelettiques de l'homme par exemple, contiennent normalement assez de Glycogène pour alimenter une activité modérée pendant 30 minutes environ. Plusieurs facteurs influencent le poids moléculaires du Glycogène, qui atteint normalement un à quatre millions de daltons environ [56].

b-Acide hyaluronique :

C'est un polymère de l'acide hyaluronique. Ce disaccharide est formé par l'association d'acide β -glucuronique et de N acétylglucosamine selon une liaison osidique (1 \rightarrow 3) [57]. L'acide hyaluronique est présent naturellement dans divers tissus du corps, comme la peau (essentiellement dans l'espace intercellulaire de l'épiderme¹⁹), le cartilage. Il est donc adapté aux applications biomédicales visant ces tissus. Le premier produit biomédical à base d'acide hyaluronique, Healon, a été développé dans les années 1970 et approuvé pour des usages en chirurgie ophtalmique : transplantation de cornée, cataracte, glaucome, etc.

c-Chondroïtine et chondrotine – sulfates :

La Chondroïtine, isolée de la cornée de Bœuf (et assez rarement rencontrée), ne diffère de l'acide hyaluronique que par la présence de galactosamine au lieu de glucosamine [53]. Les acides chondroïtine-sulfuriques, ce composé extrait du cartilage possède une structure voisine mais la N-acétylglucosamine est remplacée par la N-acétylgalactosamine estérifiée par l'acide sulfurique en position 4 ou 6 selon l'origine [57].

d-Dermatane-sulfate :

On trouve le Dermatane-sulfate dans la peau, les tendons, les ventricules cardiaques et l'aorte. L'acide uronique est ici l'acide L-Iduronique [53].

e-Héparine :

L'héparine est sécrétée par les mastocytes du tissu conjonctif. Elle est abondante dans le foie, les muscles et le poumon. Elle possède une action anticoagulante et permet la libération de la lipoprotéine lipase ou facteur clarifiant [53]. Héparane-sulfate ou héparitine-sulfate on trouve l'hépartinesulfate dans le derme et dans l'aorte.

1-2-2-Polysaccharides extraits d'algues :

Les algues les plus étudiées sont classées selon la nature des pigments contenus dans leur thalle :

- pigments bruns : Phaeophyceae (algues brunes)
- pigments verts : Chlorophyceae (algues vertes)
- pigments rouges : Rhodophyceae (algues rouges)

Les parois des algues rouges contiennent essentiellement des galactanes sulfatés tels que les carraghénanes [54].

a-Carraghénanes :

Les carraghénanes sont des galactanes, polymères du D-galactose fortement sulfatés, polyélectrolytes anioniques de masse moléculaire comprise entre 10⁵ et 10⁶. Tous les carraghénanes ont une structure linéaire de type (AB)_n à liaisons alternées (1→3)-(1→4) où A et B sont des résidus galactopyranosyle [52].

Les carraghénanes entrent également dans la formulation des produits d'hygiène et de cosmétique : pâtes dentifrices, shampooings, crèmes, gels, laits, lotions, etc.

b-Agar-agar (gélose) :

L'Agar-agar est extrait à partir des thalles de diverses Rhodophyceae. Ce polysaccharide est un galactane complexe, autrefois considéré comme un mélange de deux fractions, l'agarose et l'agaropectine. C'est un support pour chromatographie d'exclusion et, après greffage de substances diverses, pour la chromatographie d'affinité ; c'est aussi un support d'électrophorèse et de techniques immunologiques. Comme les autres hydrocolloïdes d'origine végétale, l'agar-agar est inscrit dans la catégorie des agents de texture autorisés (E406) et utilisé à ce titre par l'industrie agroalimentaire [52].

C-Alginate :

L'alginate est un copolymère linéaire d'acide β-Dmannuronique et l'acide α-L-guluronique, liés par des liaisons en (1→4). Sa masse moléculaire peut atteindre 800 k Da. Ces résidus d'acides uroniques sont arrangés en blocs qui peuvent être soit des séquences homopolymériques, soit des séquences hétéropolymériques.

En pharmacotechnie, les alginates sont recherchés pour leurs propriétés épaississantes, liantes (stabilisation des émulsions, des suspensions) et dés intégrantes (formulation des comprimés). Ils sont également utilisés pour des formulations retard (comprimés à matrice hydrophile) et résistantes. Les acides alginiques sont reconnus comme étant dépourvus de toxicité à court et long terme et donc autorisés comme additifs alimentaires [54].

d- La Chitine :

La chitine est le biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. C'est un polysaccharide, plus précisément un aminoglucoopyranane, composé d'unités de (GlcNAc) N-acétyl D-glucosamine et de (GlcN) D-glucosamine (figure (5)), reliées par des liaisons covalentes β (1 \rightarrow 4).

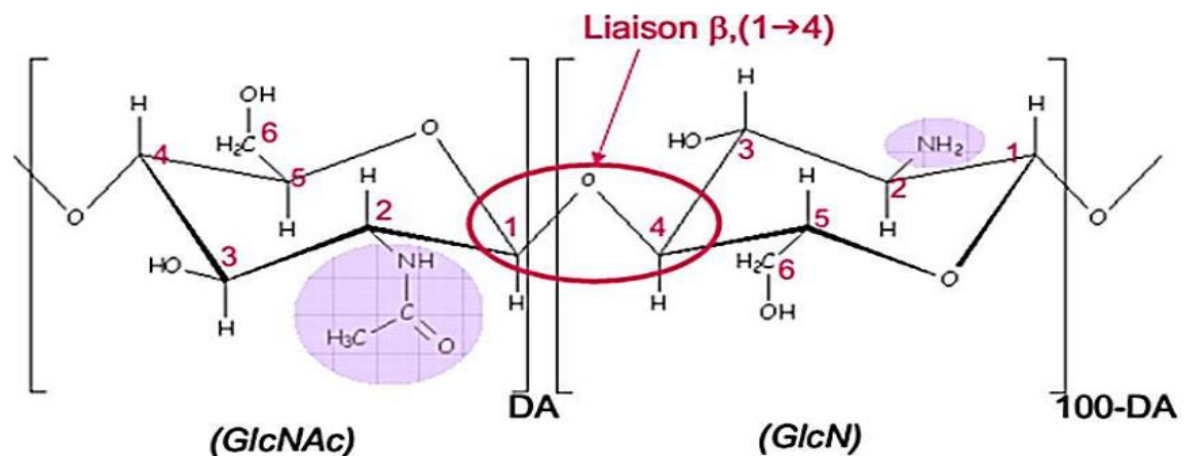


Figure 5 : Structure chimique de la chitine et du chitosane [58].

En raison de cette liaison spécifique, la chitine présente une structure extrêmement robuste qui entre dans la composition de la cuticule, ou exosquelettes, des arthropodes (crustacés, insectes, arachnides) ainsi que dans l'endosquelette des céphalopodes (calamars, seiches). Elle est également présente dans les parois cellulaires de la plupart des champignons, de certaines levures et algues [56]. Elle joue plusieurs rôles structurels et fonctionnels vitaux. Elle forme une barrière physique entre le corps de l'organisme et son environnement. Elle participe à sa protection contre les radiations, la chaleur, les agressions chimiques et physiques [59].

I-2-3-Polysaccharides végétaux :

Les polysaccharides végétaux appartiennent à trois groupes principaux ; les polysaccharides de structures (propriétés biomécaniques) qui composent la paroi pectocellulosique des cellules (cellulose, hémicellulose, pectines), les polysaccharides de réserve (amidon, caroube, inuline) constituant des formes de stockage de carbone, les polysaccharides exsudats (gomme arabique) et enfin les mucilages. Les polysaccharides végétaux sont utilisés dans de nombreux domaines industriels comme l'agro-alimentaire, l'industrie cosmétique ainsi que les industries pharmaceutique, papetière et textile [54].

a-Polysaccharides de réserves :

Les polysaccharides de réserve sont de véritables centrales d'énergie pour cellules qu'elles soient animales ou végétales.

a-1-Amidon :

Il peut représenter jusqu'à 30 ou 60 % du poids sec d'un tissu végétal. C'est la principale réserve glucidique des végétaux et d'aliment glucidique le plus important pour l'homme. Il est abondant dans les graines et les tubercules mais aussi largement répandu dans beaucoup de cellules végétales. L'amidon est un polyglucose riche en liaisons (1→4) [57].

Les granules d'amidon contiennent deux types de polymères, L'amylose et l'amylopectine, l'amylose est un polymère non ramifié de glucose dont les résidus, entre 200 et 500 par chaîne, sont associés par liaisons glucosidiques α (1→4). L'amylopectine possède le même type de liaison mais présente, en plus, des ramifications, liées en position 1→6 tous les 25 ou 30 résidus [58].

a-2-Gomme de Caroube :

La gomme de caroube est constituée d'un D-galacto-D-mannane presque pur (95%), ce polymère est formé par l'enchaînement de β -D mannose liés en 1→4 avec des Branchement latéraux d'une seule unité d' α -D galactose liée en α (1→6) [52].

L'adhésivité et le pouvoir épaississant des solutions de gomme de caroube font qu'elle est très utilisée dans l'industrie agroalimentaire. La gomme de caroube est utilisée largement comme un épaississement au liant en particulier pour les conserves par les produits alimentaires principalement dans la formation de produits lactés frais ou congelés (crèmes,

glaces, etc.).L'industrie pharmaceutique et celle des produits cosmétiques ainsi que de nombreuses autres industries (textile, papier) [60].

a-3- Inuline :

Les fructanes sont des polymères du fructose liés par une liaison β (2 \rightarrow 1) à une molécule de glucose terminale : on peut considérer que ce sont les homologues supérieurs du saccharose comme l'amidon, ils constituent une forme de stockage du carbone fixé par la photosynthèse ; on le trouve exclusivement au niveau vacuolaire. S'ils sont assez fréquents chez les végétaux, ces polymères s'accumulent surtout dans une dizaine de familles : inuline des dicotylédones [52].

Il s'agit en effet de levanes constituées de chaînes non ramifiées assez courtes, de 100 résidus de fructose sous forme furanique en liaison β (2 \rightarrow 1), avec souvent un résidu glucose à l'extrémité non réductrice de la chaîne [57].

a-4-Gomme de Guar :

La gomme de Guar (GG) est un polymère de glucides comestibles, qui appartient à un groupe commun de gommes de graines, existe largement dans la nature, Figure (6). Ces gommes agissent comme des réserves alimentaires pour la germination des graines. Les gommes de graines sont communément appelées galactomannanes car elles sont principalement constituées d'unités de sucre de mannose et de galactose.



(a)



(b)

Figure 6 : Photo de la plante de Guar(a), graine de Guar(b) [61]

Le squelette de la gomme de Guar extrait des graines de *Cyamopsis Tetragonolobus* est constitué de β -D-mannopyranoses liées (1 \rightarrow 4) avec des extensions latérales d' α -D-galactose liées (1 \rightarrow 6). Le rapport du mannose à l'unité galactose (M / G) varie de 1,8: 1 à 2: 1 en raison de l'origine géographique [61].

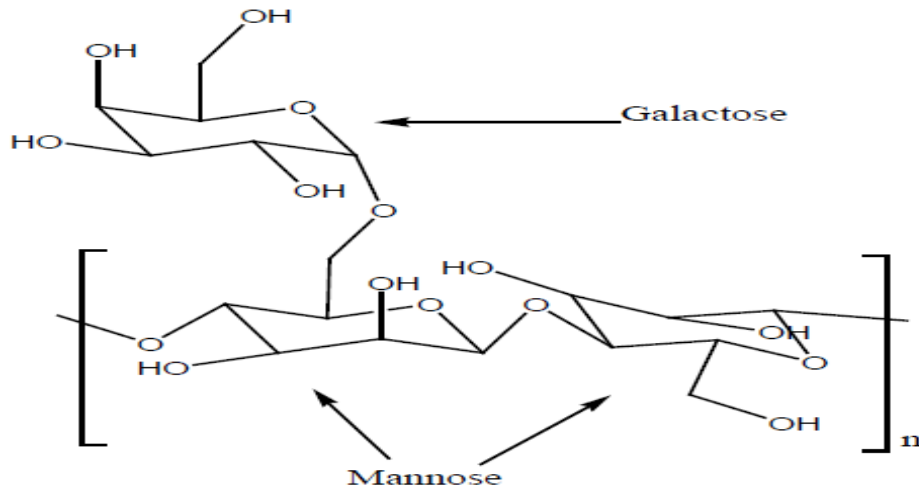
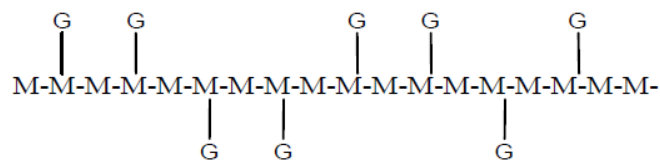


Figure 7 : Structure chimique de la gomme de Guar (GG) [61].

La GG peut être modifiée chimiquement par l'éthérisation, l'estérification, l'oxydation, la réticulation, l'hydrolyse enzymatique et la greffe afin de faire progresser son applicabilité [61].

Distribution régulière



Distribution aléatoire

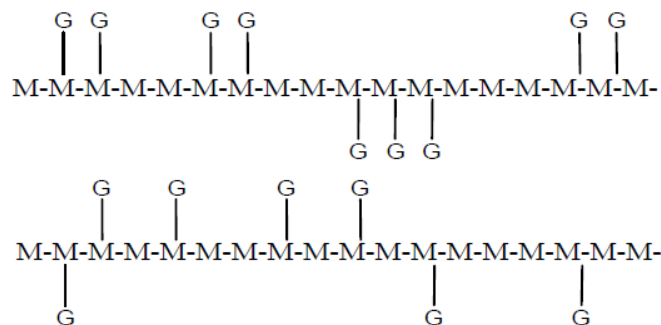


Figure 8 : Distribution du galactose et du mannose dans la gomme de Guar [61].

-Propriétés de la gomme de Guar

La gomme de Guar possède les propriétés suivantes [61,62] :

- Il est soluble dans l'eau chaude et froide mais insoluble dans la plupart des solvants organiques.
- La solution de gomme de Guar est très visqueuse en raison de son grand volume hydrodynamique en solution et de la nature de ses interactions intermoléculaires spécifiques (enchevêtrements).
- Les produits à base de gomme de Guar présentent un effet de dilution thermique évident lorsque leurs solutions sont chauffées. Ceci est causé par la perte d'eau d'hydratation autour de la molécule de polymère.
- Les nombreux groupes hydroxyle ainsi que la molécule de gomme de Guar permettent différentes possibilités de fonctionnalisation. Ces groupes hydroxyle forment également une forte liaison hydrogène intramoléculaire sur toute la molécule.
- C'est un excellent agent épaississant et stabilisant.
- C'est un émulsifiant exceptionnel.
- Il est hautement compatible avec une variété de substances inorganiques et organiques, y compris certains colorants et divers constituants alimentaire.

b-Polysaccharides de structures :***b-1-Cellulose :***

La cellulose est le composé organique le plus synthétisé sur la terre [63]. Et appartient à la famille des b-D-glucanes. C'est un homopolymère linéaire constitué par l'enchaînement d'unités D-glucoopyranoses liées entre elles par les liaisons glycosidiques B (1→4) [54].

La masse moléculaire peut être supérieure à 2×10^6 daltons et la longueur voisine de 1 à 1.5, la cellulose est la substance de soutien qui constitue la paroi des cellules jeunes des végétaux [53], où elle assure un rôle de maintien sous forme de micro fibrilles, la teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40 % dans le bois, elle passe à 95-99 % dans les fibres de cotons [54].

Dans les conditions naturelles la cellulose est caractérisée par une grande inertie chimique. Les enzymes qui catalysent son hydrolyse en cellobiose, les cellulases ou cytases, sont peu répandues. On trouve ce type d'enzymes chez quelque bactéries dites cellulolytiques (bactéries du sol et bactéries intestinales des ruminants), quelque moisissures et champignons, et dans l'hépatopancréas d'escargot. Les sucs digestifs de l'homme en sont dépourvus et de ce fait n'attaquent pas la cellulose [57].

b-2-Callose :

Le callose est un polysaccharide sous forme de β (1 \rightarrow 3)-glucane avec quelques branches de β (1 \rightarrow 6) ce qui confère à l'ensemble de la molécule une forme en hélice à pas large. Cette structure, contraire à des arrangements cristallins, conduit à la formation de dépôts amorphes [63]. La callose est répandue dans les plantes supérieures, dans lesquelles elle est un composant de parois cellulaires spécialisées ou de structures associées à la paroi cellulaire à des stades particuliers de croissance et de différenciation.

La callose est impliquée à plusieurs stades du développement du pollen en tant que composant structurel. Elle est également déposée sur les plaques cellulaires pendant la cytokinèse. De plus, la callose peut être déposée au niveau des plasmodesmes (PD) pour réguler le mouvement de cellule à cellule des molécules en contrôlant la limite d'exclusion de taille (SEL) de PD, cellule à cellule.

b-3-Hémicelluloses :

Sont des polysaccharides constitués d'acides uroniques comme l'acide glucuronique et d'oses neutres tels que la xylose, le mannose, l'arabinose, le glucose et, le galactose. Ainsi, on les retrouve sous forme d'homopolymères (mannanes, glucanes, xylanes) ou d'hétéropolymères (xyloglucanes, arabinoxylanes, glucuronoxylanes...) [54].

Dont la structure varie en fonction de multiples critères (espèce végétale, degré de secondarisation des parois) : xyloglucanes (surtout chez les Dicotylédones), xylanes, glucuronoxylanes, arabinoxylanes, glucuronoarabinoxylanes (constituant principaux des parois des Monocotylédones, connus sous le nom de pentosanes) [52]. Leur structure diffère selon qu'elles appartiennent aux parois primaire ou secondaire.

b-4-Pectines :

Les pectines sont des macromolécules de nature glucidique, d'origine exclusivement végétale. Elles sont les principaux constituants de la lamelle moyenne des parois des cellules et sont essentiellement composées d'acides galacturonique. Elles forment alors un véritable ciment biologique (ciment pectique) qui rattache les cellules les unes aux autres. On retrouve également des pectines dans la matrice des parois primaires et en plus faible quantité dans les parois secondaires des cellules [54]. Les pectines sont abondantes dans les fruits tels que la pomme et le citron où leur nature évolue avec l'âge des tissus : d'abord insolubles elles assurent la rigidité des tissus, elles sont ensuite dégradées en sucres et en acides par voie enzymatique au cours du mûrissement. Au niveau industriel, elles sont utilisées comme additifs dans l'industrie textile et agro-alimentaire pour leurs propriétés stabilisantes, épaississantes et gélifiantes (ex : les confitures). La variabilité structurale des pectines en fait l'un des polysaccharides pariétaux les plus complexes. On peut les diviser en deux sous catégories : les substances pectiques acides (homogalacturonane, rhamnogalacturonane I et II) et les substances pectiques neutres (arabinanes, galactanes, arabinogalactanes) associées de manière covalente au sein de la macromolécule pectique [54].

II- GREFFAGE :**II-1-INTRODUCTION :**

La synthèse de la cellulose greffée avec des polymères a marqué le premier départ des moyens traditionnels de la modification de la cellulose. En 1943, certains esters d'allyle et esters de vinyle de la cellulose ont été copolymeriser avec des esters d'acide maléique. Il a été obtenu certains produits insolubles qui ont probablement été les premiers copolymères greffés [64]. Depuis cette invention, des études approfondies ont été menées sur la synthèse, les propriétés et les applications de la cellulose greffée avec des polymères [65].

Le greffage étant généralement lié aux chaînes latérales du squelette du polymère, il n'affecte pas le squelette polymère, et cela ne provoque qu'une petite perturbation des propriétés moléculaires du squelette.

Un agent externe est utilisé pour créer les sites de radicaux libres sur ce polymère préformé. Les principales méthodes de synthèse de copolymères greffés impliquent l'utilisation d'initiateurs chimiques de radicaux libres (méthode conventionnelle), de rayonnements à haute énergie (rayons gamma ou faisceau d'électrons), de méthodes basées sur les rayons UV et de méthodes basées sur les micro-ondes. Parmi toutes les méthodes disponibles de synthèse de copolymère greffé (Figure(9)), la synthèse initiée par micro-ondes est la méthode avec une reproductibilité maximale.

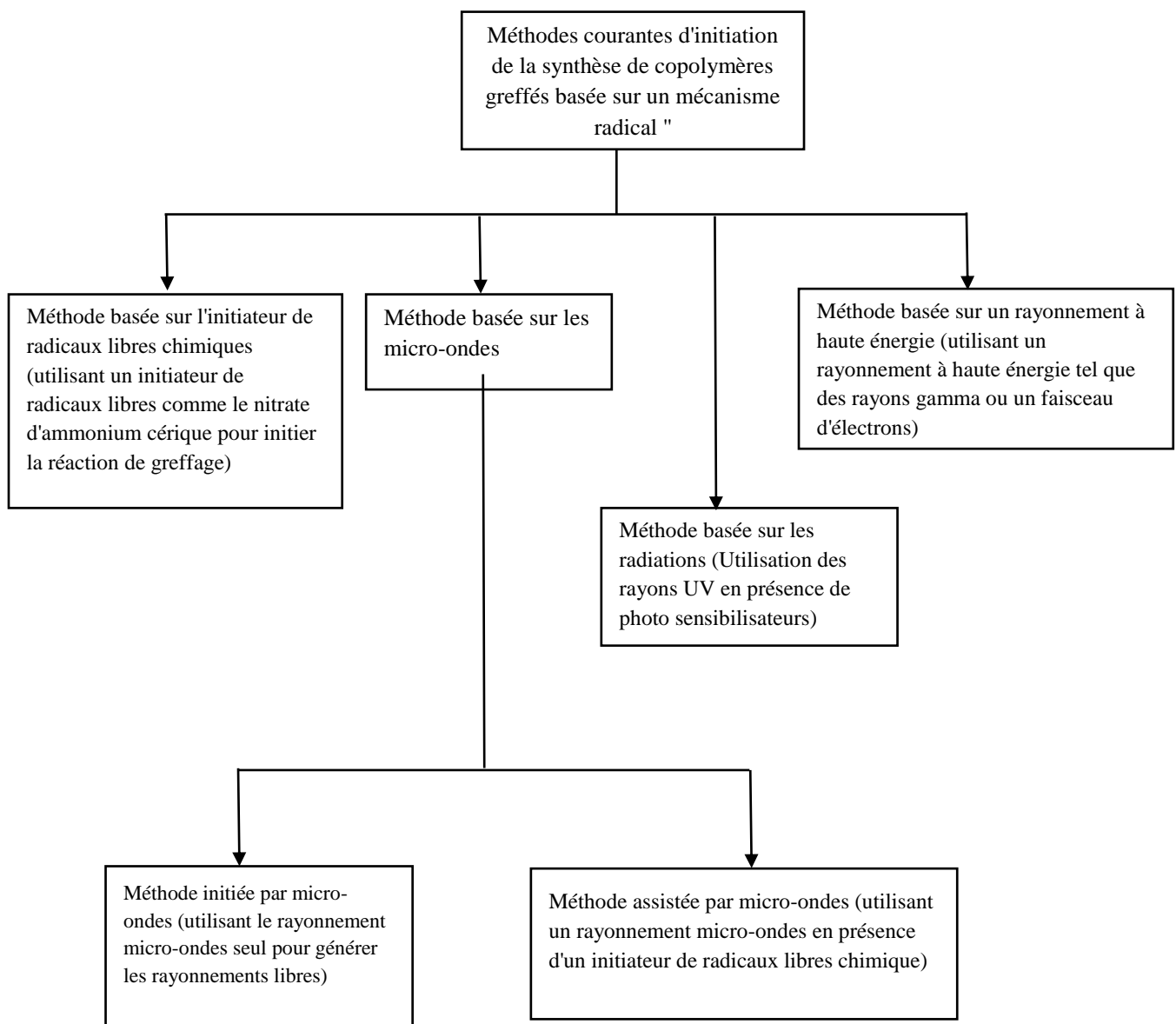


Figure 9 : Méthodes courantes de synthèse de copolymères greffés basées sur les «radicaux libres» [7]

II-2-DEFINITION :

Un copolymère greffé est généralement constitué d'une longue séquence d'un monomère, nommée le squelette de polymère (chaîne principale) avec une ou plusieurs branches (greffons) des longues séquences d'un monomère différent [66]. Parmi les méthodes de modification de polymères, on peut citer la copolymérisation par greffage qui offre des moyens attrayants et polyvalents afin de conférer une variété de groupes fonctionnels à un polymère [67].

La copolymérisation par greffage permet de combiner les meilleures propriétés de deux ou plusieurs polymères dans une unité physique. Selon l'utilisation finale ou les besoins spécifiques, la taille exacte des copolymères greffés peut être contrôlée par des méthodes de copolymérisation spécifiques [68].

II-3-GREFFAGE PAR COPOLYMERISATION RADICALE :

La polymérisation radicalaire est un processus de réaction en chaîne, composée principalement de trois étapes, amorçage, propagation et terminaison. Les chaînes sont initiées par des radicaux initiateurs afin de former des macroradicaux qui servent à initier les monomères. L'addition des monomères aux radicaux est la base de l'étape de propagation de la chaîne. La terminaison de la chaîne a lieu lorsque les radicaux propagés réagissent entre eux par combinaison, dismutation ou par transfert de chaîne (Figure 10) [66] Cette méthode est très simple mais présente un problème fatal ; les produits sont le mélange du copolymère greffé et de chaque homopolymère. Par conséquent, son application était limitée à un domaine tel que les matériaux de mélange de polymères [69].

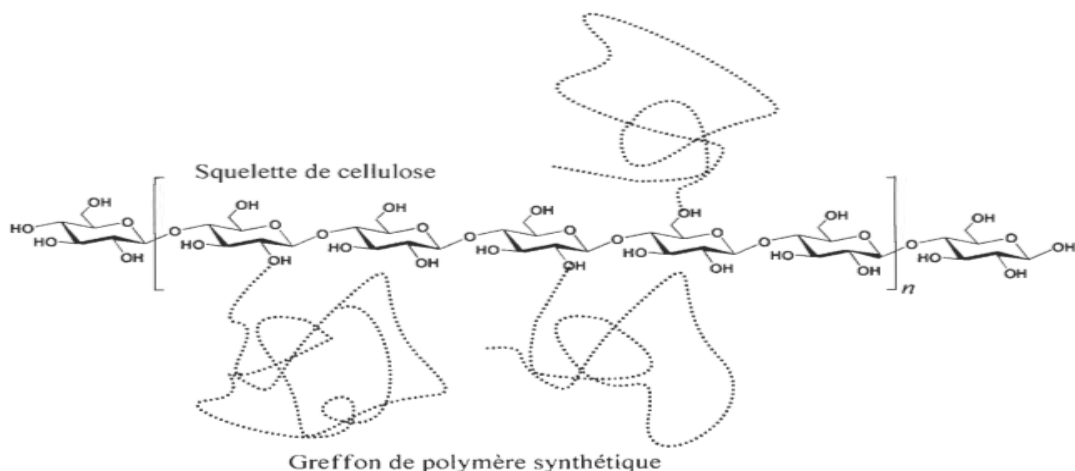


Figure 10 : greffage des polymères synthétiques sur la cellulose [66].

Les stratégies pour attacher des polymères pendants sur un polymère de squelette sont classées en trois méthodes. Ces méthodes sont généralement basées sur trois approches : «*Grafting-to*», «*Grafting from* » et «*Grafting-through*» [69].

II-3-1-greffage «*Grafting-Onto*» :

La méthode de greffage est basée sur la réaction de couplage polymère-polymère, dans laquelle des polymères à chaîne latérale sont reliés à un polymère de squelette. Il y a un avantage que la longueur du squelette et des chaînes latérales peut être facilement ajustée car les deux chaînes sont pré-synthétisées indépendamment. Cependant, une réaction de couplage hautement efficace est nécessaire pour préparer les polymères greffés avec des densités élevées de chaînes latérales ou avec des chaînes latérales plus longues [69].

De plus, l'élimination des chaînes latérales n'ayant pas réagi est nécessaire en raison de la faible réactivité de la réaction de couplage polymère-polymère. L'essentiel de la synthèse de copolymères greffés par la méthode de *Grafting-Onto* est l'utilisation de réactions de couplage efficaces.

Les premiers travaux relatifs à cette approche datent des années 70, son principe repose sur le greffage de chaînes polymères préformées porteuses de fonctionnalités réactives vis-à-vis des sites superficiels de la chaîne cellulosique (Figure (11)) [70].

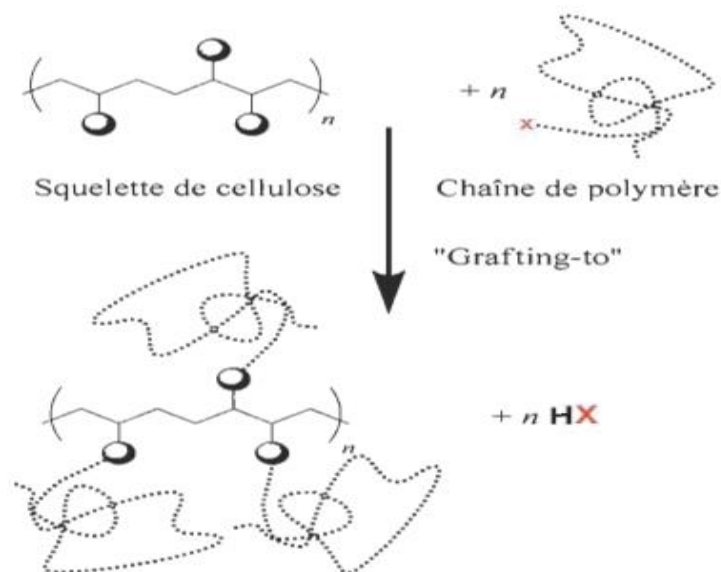


Figure 11 : Représentation schématique de l'approche «*Grafting-onto*» [70].

II-3-2- greffage «Grafting through» :

Cette méthode de greffage est la copolymérisation des macromonomères, qui ont un groupe polymérisable. Une variété de macromonomères est synthétisée via l'introduction d'un groupe fonctionnel polymérisable à l'extrémité du polymère. Grâce à la synthèse de macromonomères, qui forment les chaînes latérales des copolymères greffés, le degré de polymérisation des chaînes latérales est facilement déterminé [69].

Un autre avantage est la possibilité d'introduire les chaînes latérales avec une densité de greffage de 100%, ce qui ne peut être obtenu par les autres méthodes. Cependant, la faible polymérisabilité du macromonomère est extrêmement désavantageuse, car la réaction est conduite entre le centre actif stériquement encombré situé à l'extrémité du poly (macromonomère) et le groupe polymérisable du macromonomère [69].

II-3-3-greffage «Grafting from» :

Cette méthode de greffage est basée sur une polymérisation contrôlée/ vivante démarrée à partir de plusieurs groupes d'initiation sur un polymère pour former le copolymère greffé (Figure(12)). Ce type de polymère introduit par un initiateur est pré-synthétisé à partir des monomères fonctionnels avec un groupe initiateur pour d'autres polymérisations ou par l'introduction de groupes initiateurs dans le précurseur. Les chaînes latérales de copolymère greffé sont cultivées à partir du polymère via des polymérisations contrôlées / vivantes pratiquement de manière radicalaire ou par ouverture de cycle [69].

Cette méthode permet de synthétiser les copolymères greffés avec un grand nombre de chaînes latérales par rapport aux deux autres méthodes, car la polymérisation dans cette méthode est due à une réaction polymère-monomère qui est moins affectée par l'encombrement stérique.

L'inconvénient de cette méthode est la difficulté de caractériser les chaînes latérales. Le nombre de chaînes latérales introduites est inconnu ainsi que leur degré de polymérisation et Leur distribution de poids moléculaire [69].

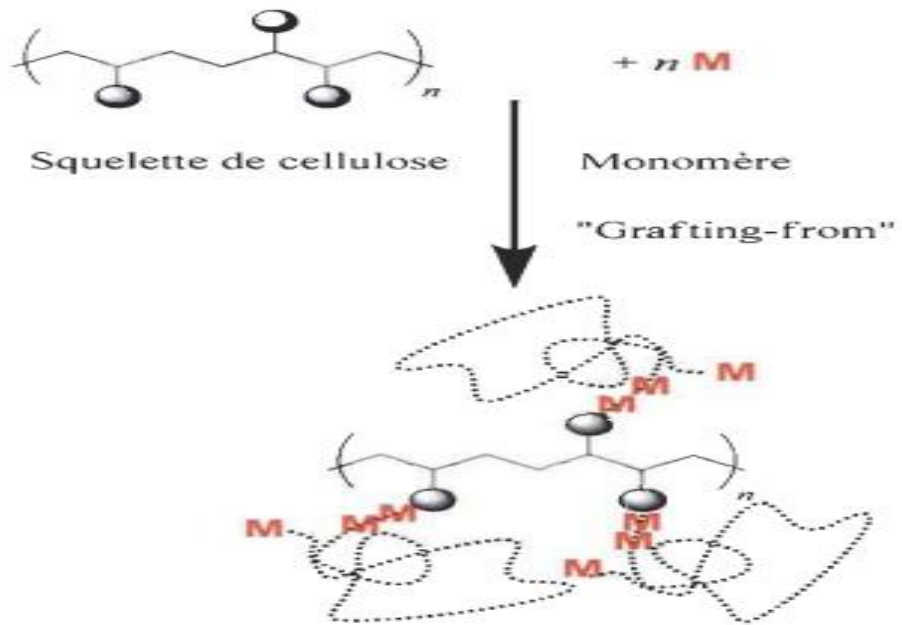


Figure 12 : Représentation schématique de l'approche «Grafting-from» [70].

Chapitre III :
PARTIE EXPERIMENTALE

I-GREFFAGE DE POLYACRYLAMIDE SUR UN POLYSACCHARIDE LA GOMME DE GUAR

I-1-INTRODUCTION :

Ce chapitre est consacré à la présentation des travaux effectués par *Gautam Sen et col* [7], concerne l'élaboration d'un matériau hydrogel par greffage d'un polymère c'est le polyacrylamide (PAM) sur un polysaccharide la gomme de Guar (GG) par polymérisation radicalaire initiée par micro-onde.

Ces matériaux ont été caractérisés par analyse structurale (spectroscopie Infra rouge a transformée de Fourier (FTIR), Fluorescence X (XRF)), la stabilité thermique a été étudiée par Analyse thermogravimétrique (ATG), la morphologie a été observé par microscopie électronique à balayage (MEB) par la suite la viscosité intrinsèque a été calculé.

I-2-TECHNIQUES DE CARACTERISATION :

I-2-1-Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectrophotométrie infrarouge est une technique de routine d'identification des polymères. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier. Après avoir vu sa position privilégiée menacée par d'autres méthodes comme la RMN ou la spectrométrie de masse, la spectrométrie infrarouge a connu, grâce au développement de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), un nouvel essor qui lui permet d'occuper une place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères [71].

Sous l'effet d'un rayonnement excitateur IR, les molécules de l'échantillon vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques à chaque groupement moléculaire à la sortie de l'échantillon, un interféromètre de Michelson transforme le rayonnement en une série de signaux dont les longueurs d'ondes et les intensités sont différentes. Le signal total est détecté et traité mathématiquement (transformée de Fourier) par un ordinateur relié au spectromètre qui fournit un spectre [71].

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen).

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques.

L'appareil utilisé dans ce travail est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier *SHIMADZU* modèle *IR-Prestige 21*. Les spectres des échantillons ont été enregistrés dans une phase de KBr à température ambiante, dans l'intervalle de longueur d'onde de 4000 à 400 cm^{-1}

1-2-2- La Fluorescence X (XRF) :

L'analyse élémentaire a été réalisée avec un analyseur élémentaire (*Model Vario EL III, Elementer, Allemagne*). L'estimation de quatre éléments, à savoir le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène a été effectué.

1-2-3- Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Les avantages de la microscopie électronique à balayage sont multiples. Tout d'abord, la grande profondeur de champ observable qui va de quelques centimètres à faible grandissement ($X 10$) à de quelques micromètres au grandissement maximum ($X 100\ 000$). Ensuite la très bonne résolution, de l'ordre du micromètre, et enfin une préparation simple des échantillons permettant une observation directe des surfaces.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Les principaux éléments composant un Microscope Electronique à Balayage sont : une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images.

Dans ce travail la morphologie des échantillons ont été observé par un microscope modèle *JSM-6390LV, Jeol*.

I-2-4- Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. Elle permet également de qualifier la stabilité thermique des composés.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un dispositif TGA instrument modèle *DTG-60, Shimadzu, Japon*, Les échantillons (environ 10 mg) ont été chauffés dans un support en alumine de la température ambiante à 800°C à la vitesse de 5°C.min⁻¹ et sous un flux d'azote.

I-2-5- Détermination de la viscosité intrinsèque :

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important que le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [72,73].

Cette technique permet également d'obtenir des renseignements intéressants sur les interactions polymère-solvant [74].

Les mesures de viscosité des solutions de polymère ont été effectuées avec un viscosimètre *Ubbelodhe type CS / S : 0,003899* à 25 ° C. Les viscosités ont été mesurées dans des solutions aqueuses diluées dans un milieu neutre. Le temps d'écoulement des solutions a été pris pour quatre concentrations différentes.

II-METHODES DE SYNTHESE :

II-1- Greffage de polyacrylamide sur la gomme de Guar (GG-g-PAM) :

Les hydrogels (GG-g-PAM) sont synthétisés par voie radicalaire, la réaction est initiée par micro-ondes. Les solutions de la gomme de Guar sont préparées dans l'eau distillée sous agitation pendant 4 heures. Les solutions aqueuses de l'AAM sont préparées dans l'eau distillée, l'agitation est maintenue pendant 1 heures sous atmosphère d'azote, la quantité de la gomme de Guar est fixée à 1g dans 40 ml et la quantité d'acrylamide à 5g dans 10ml.

Dans la procédure de synthèse, la solution de monomère est ajoutée à la dispersion de la gomme de Guar, le greffage radicalaire des hydrogels est effectué à la micro-onde à une puissance de 900kw à différents temps de 2min à 4min [7].

Après polymérisation, les hydrogels sont retirés ensuite immergés dans l'acétone à température ambiante, Enfin, les gels extraits sont séchés sous vide à 30 °C.

Le tableau (2) ci dessous représente la composition et les paramètres de synthèse des hydrogels (GG-g-PAM)

Tableau 2 : paramètres de synthèse des polymères (GG-g-PAM) [7].

Polymère	Quantité de guar (g)	Quantité d'acrylamide (g)	Temps (min)	Puissance (W)	% G
GG-g-PAM 1	1	5	2	900	32
GG-g-PAM 2	1	5	3	900	58
GG-g-PAM 3	1	5	4	900	23
Gomme de guar (GG)	-	-	-	-	0

II-2-Purification des copolymères greffé :

L'élimination des homopolymères de polyacrylamide doit être effectuée après la synthèse. L'extraction est effectuée dans un mélange de solvants (formamide/acide acétique) (1 :1) en volume [77].

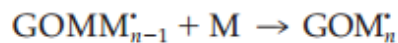
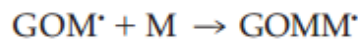
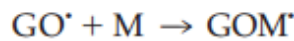
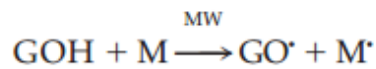
Par la suite le taux de greffage (G%) est calculé par la formule :

$$G\% = \frac{Wh - Wgg}{Wgg} \cdot 100 \quad (3)$$

Ou :

Wh : la masse de polymère greffé et Wgg la masse de polysaccharide

Le Mécanisme de synthèse proposé :



III -RESULTATS ET DISCUSSIONS :

III -1- Spectroscopie infra rouge (FTIR) :

En spectroscopie ils ont d'abord caractérisé la gomme de Guar pure puis le polysaccharide greffé. La Figure (13) présente les spectres FTIR des hydrogels.

Le spectre de la gomme de Guar pure, Figure (13 (a)) présente la bande caractéristique à 3608.81cm^{-1} des vibrations d'élongation de -OH. Ensuite les vibrations d'élongation à 1018.41 et 869.90cm^{-1} des bandes C-O-C, un pic à 2887.44cm^{-1} à la vibration C-H.

Le spectre de polymère greffé (GG-g-PAM) (Figure 13 (b)) montre la présence des bandes d'absorption typiques du PAM situées aux environs de 3489cm^{-1} pour les élongations N-H, à 2893cm^{-1} pour les élongations C-H. La présence de nouvelle bandes d'absorption à 1676cm^{-1} caractérise la bande amide I assignée à l'élongation du carbonyle C=O, celle à 1595cm^{-1} caractérise la bande amide II, elle correspond à la flexion plane de N-H, la bande à 1405cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison C-N qui confirme le greffage de PAM sur la GG [76]. Le tableau 3 résume les différentes bandes essentielles de spectre FTIR.

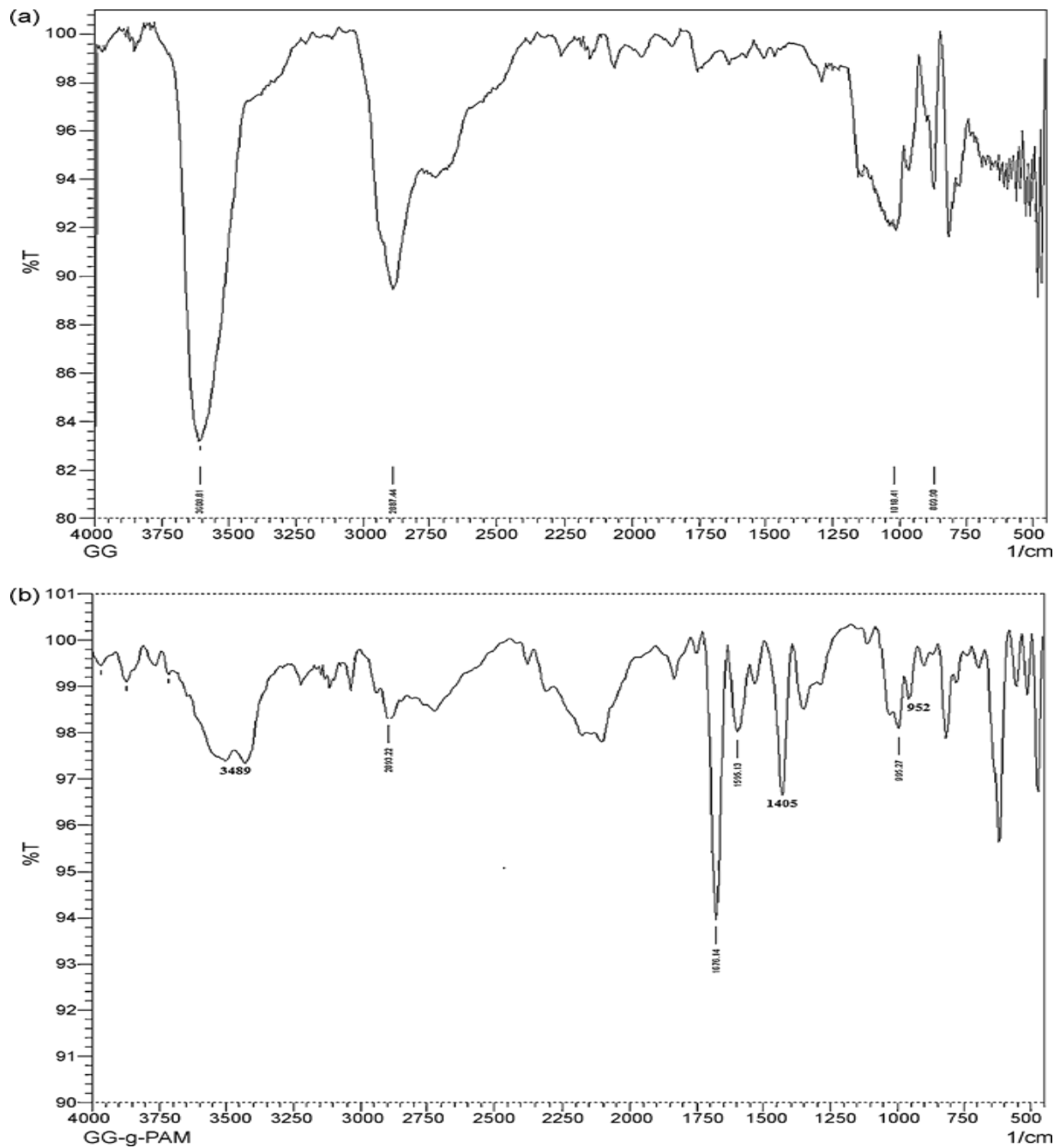


Figure 13 : Spectres FTIR (a) la gomme de Guar (GG), (b) : (GG-g-PAM) [7].

Tableau 3 : Bande d'absorption de spectre FTIR des polymères [7]

Polymer	ν_{OH} (cm ⁻¹)	ν_{CH} (cm ⁻¹)	ν_{C-O-C} (cm ⁻¹)	CH ₂ scissoring	$\nu_{C=O}$ (amide-I) (cm ⁻¹)	ν_{NH} (amide-II) (cm ⁻¹)
GG	3608.81	2887.44	1018.41, 869.90	-	-	-
GG-g-PAM 2	3489	2893	995, 952	1440	1676	1595

III -2- La Florescence X :

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination des espèces chimiques contenues dans un échantillon.

Le tableau (4) présente la composition chimique de la gomme de Guar pure et des polymères greffés.

Tableau 4 : Composition chimiques des (GG-g-PAM) [7].

Matériel	Composition élémentaire (%)			
	C	H	N	O
La gomme de guar	52.67	8.35	0.00	38.98
GG-g-PAM 1	52.01	7.93	5.30	34.22
GG-g-PAM 2	51.86	7.80	7.23	32.66
GG-g-PAM 3	52.15	8.03	3.68	35.55
Acrylamide	50.80	7.00	19.70	22.50

D'après les résultats de la fluorescence X, on peut déduire un certain nombre de conclusions :

- Apparition de l'azote dans les polymères qui confirme le greffage de PAM sur la gomme de Guar.
- Le taux de greffage le plus élevé est observé pour le (GG-g-PAM) à 58%.

III -3-Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La Figure (14) montre les images observées par le MEB de la gomme de Guar pure (Figure 14 (a)) et le polymère greffé (Figure 14 (b)).

Nous observons un changement très clair de la morphologie de la gomme de Guar après greffage. La morphologie granulaire de la gomme de Guar est perdue après greffage de polyacrylamide est transformée a une morphologie fibreuse.

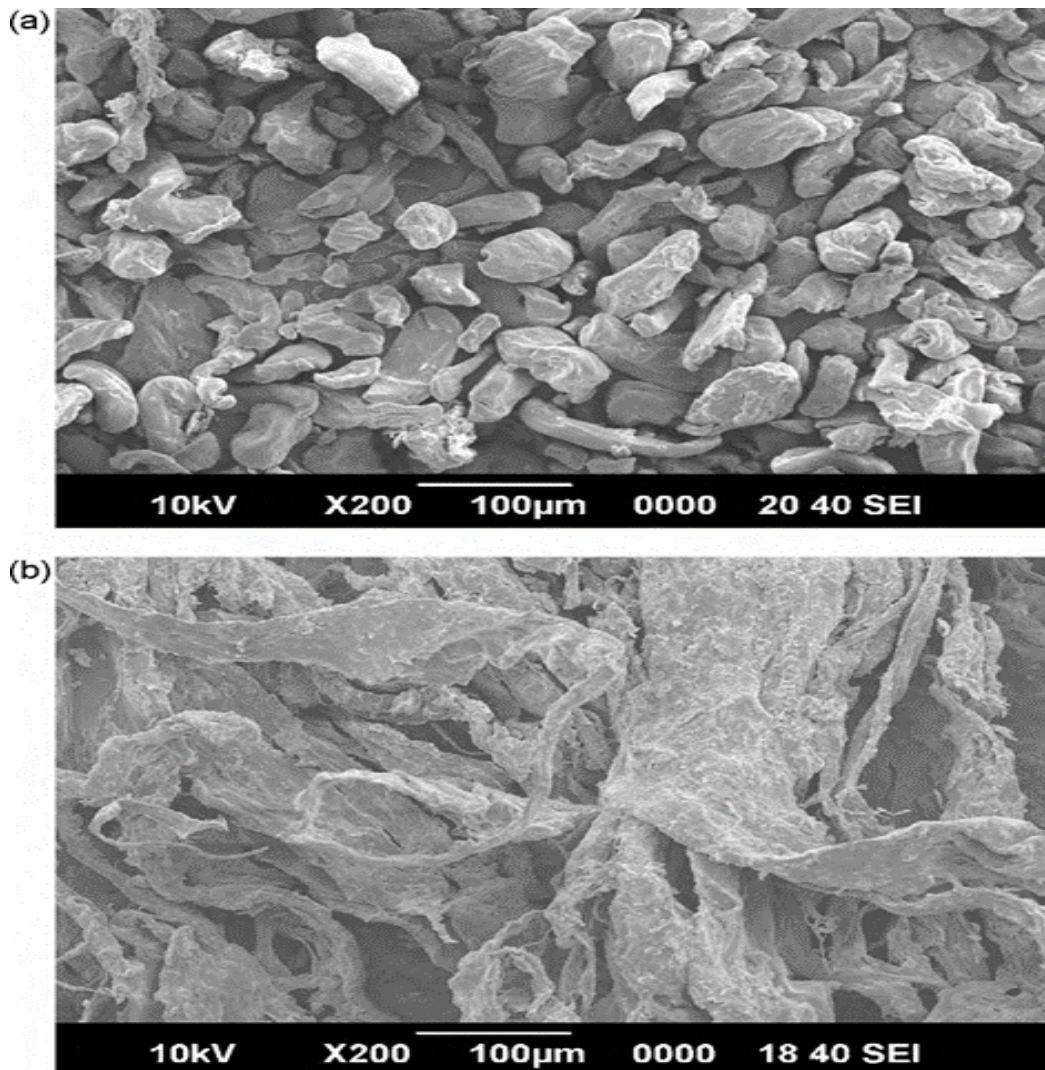


Figure 14 : Image MEB du la gomme de Guar (a) et du (GG-g-PAM2) (b) [7].

III -4-Analyse thermogravimétrique :

La méthode consiste à déterminer en fonction de la température les quantités des constituants volatils dégagés pendant la dégradation thermique de l'échantillon. La stabilité thermique est la capacité d'un matériau de maintenir ses propriétés physiques quand il est exposé à des températures élevées.

Les courbes ATG et entre 20°C et 800°C pour la gomme de Guar et ses composites greffés qui sont illustrées dans la Figure 15. Pour tous les échantillons de la GG, les courbes montrent deux départs d'eau marqués, le premier à basse température correspond à l'eau hygroscopique (eau adsorbée dans la structure poreuse), le deuxième à 400°C correspond à la perte de l'eau liée [75].

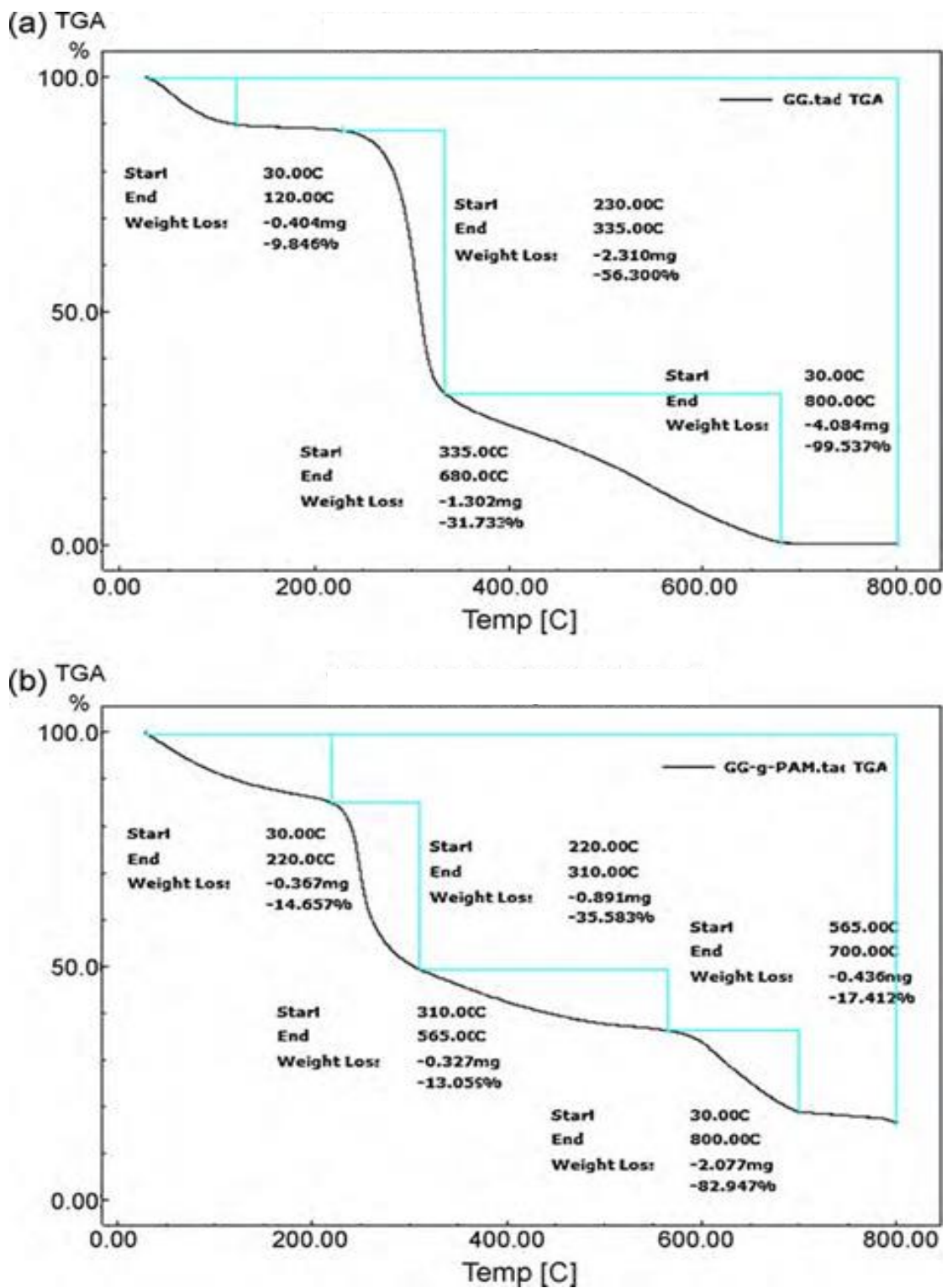


Figure 15 : diagramme ATG, (a) : la gomme de Guar (GG) et (b) GG-g-PAM [7].

Les courbes de TGA de la Figure 15 montrent que les hydrogels greffés sont des matériaux plus stables que le polysaccharide seul.

Les deux courbes de l'ATG montrent trois zones de perte de masse :

- La première zone entre 30 °C et 120 °C correspond à l'eau adsorbée physiquement.
- Dans la seconde, la dégradation dans l'intervalle 230 °C à 335 °C, est attribuée d'abord à la perte de l'eau liée et ensuite à la dégradation du polymère (alcool secondaire CHOH).
- La troisième zone la perte de masse entre 335 °C et 680 °C qui correspond à la dégradation du polymère (alcool primaire $-\text{CH}_2\text{OH}$).

Pour le cas des polymères greffés, nous avons observé une autre zone de dégradation autour de 565 °C et 700°C qui peut être attribué à la perte des groupements amide ($-\text{CONH}_2$) de polyacrylamide greffé sur le polysaccharide. Qui nous confirme aussi le greffage de PAM sur la GG.

III -5- La viscosité intrinsèque :

Le Tableau 5 présente les valeurs de la viscosité intrinsèque de la gomme de Guar (GG) et de la gomme de Guar greffée (GG-g-PAM).

D'après le tableau nous remarquons que la viscosité pour tous les polymères greffés est supérieure à celle de la gomme de Guar. L'augmentation de la masse moléculaire est due au greffage de polyacrylamide sur la gomme de Guar qui confirme la loi de Mark-Houwink.

Tableau 5 : viscosité intrinsèque des hydrogels [7].

Polymère	Viscosité intrinsèque (dl / g)	% G
GG-g-PAM 1	9.6	32
GG-g-PAM 2	14.0	58
GG-g-PAM 3	9.5	23
Gomme de guar (GG)	8.78	0

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Les polymères tels les protéines, les polysaccharides, et les acides nucléiques sont présents en tant que composants de base dans les systèmes organiques vivants.

Des polymères synthétiques, conçus pour imiter ces biopolymères, ont été développés dans un domaine d'application très actif à cause de leur valeur ajoutée industrielle et scientifique. Ils ont été progressivement développés à partir de la reproduction des propriétés particulières des biopolymères. Pour cela une approche implique la réponse d'un système de polymère aux stimuli, qui est un processus commun pour les biopolymères dans les organismes vivants

L'objectif de cette étude théorique est divisé en :

- La première partie a été consacrée pour une étude théorique sur les différents types des hydrogels polymériques, le mode de synthèse et les paramètres qui influent sur l'absorption. Nous avons déduit que les hydrogels sont des matériaux innovants et des biomatériaux compatibles avec le corps humain et surtout les hydrogels sensibles à la température, pH, champ magnétique, électrique,...etc, d'où leurs applications la plus importante c'est dans le domaine médical, biomédical et pharmaceutique.
- La deuxième partie c'est une étude sur les polysaccharides existants dans la nature, leurs modifications, les propriétés importantes ainsi leurs applications. Nous avons conclu de cette partie que les polysaccharides sont des polymères de choix, leur caractère hydrophile leur permet d'être biocompatible avec le corps humain, l'extraction simple de ses polysaccharides soient naturelles ou végétales, et leurs propriétés mécaniques les rendent des matériaux excellents dans de nombreuses applications.
- La troisième partie a été consacrée pour une étude expérimentale sur le greffage de polyacrylamide sur une matrice polysaccharide c'est la gomme de Guar, qui est un polymère naturelle extrait des algues, la synthèse de ses polymères greffés a été réalisée par une nouvelle méthode c'est l'initiation par micro-ondes.

Cette méthode nous a permis d'éliminer l'initiateur chimique et de le remplacer par les radiations ce qui est plus écologique.

- La caractérisation par FTIR nous a confirmé la présence des bandes de PAM ce qui confirme le greffage de PAM sur la gomme de GG. La morphologie a été observée par les photos de MEB ou la différence est bien remarquable, l'étude de la stabilité thermique a été confirmée par l'ATG ou la présence de PAM a été approuvée.
L'étude viscosimétrie, nous a permis de confirmer nos synthèses par l'augmentation de la masse molaire pour les différents échantillons.

Les perspectives :

- De réaliser une application comme matrice à libération contrôlée pour les médicaments.
- Greffage avec d'autres polymères sensibles aux facteurs extérieurs et l'utilisation d'autres polysaccharides.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] G. Richard, & Griskey. (1995). Polymer process engineering. USA: International Thomson publishing.
- [2] V. Gowariker, N. Viswanathan, & J. Sreedhar. (1986). Polymer science. New age International (p) Ltd.
- [3] A. Bhattacharya, J. Rawlins & P. Ray, (Eds.). (2008). Polymer grafting and crosslinking. New York: John Wiley & Sons.
- [4] O. Wichterle, D. Lim. Hydrophilic gels in biologic use. Nature 1960; 117.
- [5] O. Jensen, P. Hansen. (2002) Cement Concr. Res., 32: 978.
- [6] W. Kulicket, AH. Kull, W. Kull, Thielking, HJ. Engelhardt, J. Pannek. (1996) Polymer 37: 2730.
- [7] S. Gautam, M. Sumit, J. Usha, P. Sagar, Microwave initiated synthesis of polyacrylamide grafted guar gum (GG-g-PAM), International Journal of Biological Macromolecules 47 (2010) 170.
- [8] Y. Bar-Cohen, Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges, SPIE Press (2001).
- [9] B. Rajeswary, C. Sowmya, C. Suryaprakash, P. Priyanka, S. Chandana, An Overview on Hydrogels, International Journal Of Pharmacy & Technology, (2016); 8(2): 3990.
- [10] SK. Anil, K. Ashwini, M. Shubhrajit, An Overview Hydrogel, International Journal of Innovative Pharmaceutical Science And Research, (2014); 2(10): 2562.
- [11] U. Faheem, B. Muhammad, O. Hafi, J. Fatima, A. Zulkifli, Md. Hazizan. Classification, processing and application of hydrogels: A review. Materials Science and Engineering C 57 (2015) 433.
- [12] W. Hennink, C. Van Nostrum., Novel crosslinking methods to design hydrogels, Adv. Drug Deliv. Rev. 64 (2012) 236.
- [13] M. Jaya, Sh. Vivek Kumar, Cross-linking in Hydrogels - A Review, American Journal of Polymer Science 2014, 4(2): 31
- [14] J. Lim, A. Chouai, S.-T. Lo, W. Liu, X. Sun, E.E. Simanek, Design, synthesis, characterization, and biological evaluation of triazine dendrimers bearing paclitaxel using ester and ester/disulfide linkages, Bioconjug. Chem. 20 (2009) 2161.
- [15] T. Iizawa, H. Taketa, M. Maruta, T. Ishido, T. Gotoh, S. Sakohara, Synthesis of porous poly (N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology, J. Appl. Polym. Sci. 104 (2007) 850.
- [16] J.-T. Zhang, R. Bhat, K.D. Jandt, Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties, Acta Biomater. 5 (2009) 497
- [17] Y. Zhang, F. Wu, M. Li, E. Wang, pH switching on-off semi-IPN hydrogel based on crosslinked poly (acrylamide-co-acrylic acid) and linear polyallylamine, Polymer 46 (2005) 7700.

- [18] Y.S. Lipatov, Polymer blends and interpenetrating polymer networks at the interface with solids, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1801
- [19] G.S. Liou, P.H. Lin, H.J. Yen, Y.Y. Yu, T.W. Tsai, W.C. Chen, Highly flexible and optical transparent 6F-PI/TiO₂ optical hybrid films with tunable refractive index and excellent thermal stability, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 536.
- [20] D. de Britto, S.P. Campana-Filho, Kinetics of the thermal degradation of chitosan, *Thermochim. Acta* 465 (2007) 82.
- [21] E.S. Gil, S.M. Hudson, Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 1222.
- [22] S.I. Kang, Y.H. Bae, A sulfonamide based glucose-responsive hydrogel with covalently immobilized glucose oxidase and catalase, *J. Control. Release* 86 (2003) 121.
- [23] N. Kashyap, N. Kumar, M.R. Kumar, Hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications, *Crit. Rev. Ther. Drug Carrier Syst.* 22 (2005) 150.
- [24] A. Patel, K. Mequanint, Hydrogel biomaterials, *Biomedical Engineering—Frontiers and Challenges* 142011 .296.
- [25] E. Jabbari, S. Nozari, Synthesis of acrylic acid hydrogel by gamma-irradiation crosslinking of polyacrylic acid in aqueous solution, *Iran. Polym. J.* 8 (1999) 270.
- [26] J. Li, X. Li, X. Ni, X. Wang, H. Li, K.W. Leong, Self-assembled supramolecular hydrogels formed by biodegradable PEO–PHB–PEO triblock copolymers and alpha-cyclodextrin for controlled drug delivery, *Biomaterials* 27 (2006) 4140.
- [27] J.P. Baker, D.R. Stephens, H.W. Blanch, J.M. Prausnitz, Swelling equilibria for acrylamide-based polyampholyte hydrogels, *Macromolecules* 25 (1992) 1958.
- [28] N. Das, Preparation methods and properties of hydrogel: a review, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 5 (2013) 117.
- [29] H. G. Schild, "Poly (N-isopropylacrylamide): Experiment, Theory and Application," *Progress in Polymer Science*, vol. 17, p. 249, 1992.
- [30] K. Podual, F. Doyle III, N. Peppas, Preparation and dynamic response of cationic copolymer hydrogels containing glucose oxidase, *Polymer* 41 (2000) 3983.
- [31] S. Brahim, D. Narinesingh, A. Guiseppi-Elie, Bio-smart hydrogels: co-joined molecular recognition and signal transduction in biosensor fabrication and drug delivery, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2002) 981.
- [32] T. Miyata, N. Asami, T. Urugami, A reversibly antigen-responsive hydrogel, *Nature* 399 (1999) 769.
- [33] W.A. Laftah, S. Hashim, A.N. Ibrahim, Polymer hydrogels: a review, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 50 (2011) 1486.

- [34] S.K.H. Gulrez, S.AL Assaf and G.O. Philips, progress in molecular and environmental bioengineering. From Analysis and Modeling to Technology Applications, Angelo Carpi(Ed),ISBN : 978-953-307-268-5,(2011).
- [35] N. Das. "Preparation methods and properties of hydrogels: a review", International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, vol. 5, pp. 117, 2013
- [36] N. A. Peppas, FL: CRC Press, Boca Raton, vol I-III, (1987).
- [37] K. Saini. "Preparation method, Properties and Crosslinking of hydrogel: a review", PharmaTutor, vol. 5, pp. 36, 2016.
- [38] S. Vervoort, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris,Sciences et génie des matériaux (2006).
- [39] A.J. DeFail, C.R. Chu, N. Izzo, K.G. Marra, Controlled release of bioactive TGF- β 1 from microspheres.
- [40] H. Park, K. Park, Hydrogels in bioapplications, ACS Symposium Series, ACS Publications, New York, 1996 2–10.
- [41] H. Abd El-Mohdy, A. Safrany, Preparation of fast response superabsorbent hydrogels by radiation polymerization and crosslinking of N-isopropylacrylamide in solution, Radiat. Phys. Chem. 77 (2008) 279.
- [42] M. Marchetti, E. Cussler, Hydrogels as ultrafiltration devices, Sep. Purif. Methods 18 (1989) 192.
- [43] Kost, J.Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery, CRC Press: Boca Raton, FL, 1990.
- [44] E.Karadag, D.Saraydin, Y.Caldiran, and O.Güven, Polymer for Advanced technologies, 11, 68, (2000).
- [45] A.K.Bajpai, A.Giri, Crabohydrate Polymers 53, 271-279, (2003).
- [46] M. E. Morales, V. Gallardo, B. Clares, M. B. Garcia, and M. A Ruiz, Study and description of hydrogels and organogels as vehicles for cosmetic active ingredients. Journal of cosmetic science, 2009, 60, 627.
- [47] M. Lahaye, A. Robic (2007). Structure and functional properties of ulvan, a polysaccharide from green seaweeds. Biomacromolecules, 8, pp. 1765.
- [48] A. M .ALFAWAZ, (2006). Chemical composition of hummayd (Rumex vesicarius) grown in saudi arabia. Journal of food composition and analysis, vol. 19: 555.
- [49] PubMed-NCBI .Alginate in drug delibery systems [en ligne].disponible sur : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12149954> consulté le 23/05/17.
- [50] G. Zhao, X. Wu, X. Tan, X. Wang, Sorption of heavy metal ions from aqueous solutions: a review, Open Colloid Sci. J. 4 (2011) 31.

- [51] G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: a review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 447.
- [52] J. BRUNETON, 1999. Pharmacognosie (Phytochimie, Plantes médicinales) 3e Ed: Tec et Doc, Paris, 34-102.
- [53] G. BISERTE, P. BOOLANGER, P. MANDEL, J. POLONOVSKI, F. TAYEAU, 1977. Biochimie médicale .Ed: Masson, 73.
- [54] D. CÉDRIC., 2005. Stratégie d'obtention d'oligosaccharides anioniques par dégradation enzymatique de gluconate, pdf, 11.
- [55] J. JEROME, PERRY, T. JAMES, STALEY. STEPHEN LORY., 2004. Microbiologie. Ed: DUNOD, Paris, 248.
- [56] G. KARP, 1998. Biologie cellulaire et moléculaire.1edi, De Boeck université,Paris, 48.
- [57] Cl. AUDIGIÉ., F. ZONZAIN, 2002. Biochimie structurale .Ed : doin éditeurs. Paris, 175-181.
- [58] J.JEROME, PERRY. JAMES T., STALEY. STEPHEN LORY., 2004. Microbiologie. Ed : DUNOD, Paris, 248.
- [59] CH. JEUNIAUX., 1963. Chitine et chitinolyse : ED Masson, Paris, 16p.
- [60] L. KAMERLING, GL. BOONS, CH. LEEY, SUZUKIA. TANIGUCHIN et VORAGENA., 2007. COMPREHENSIVE GLYCOSCIENCE, volume 2 ELSEVIER, Paris, 617.
- [61] E. Manar, Abdel-Raouf, Guar Gum Based Hydrogels for Sustained Water Release Applications in Agriculture, a Review, , Egyptian Petroleum Research Institute, DOI: 10.29011/CRBP-111.000011.
- [62] TT. Reddy, S .Tammishetti (2004) Free radical degradation of Guar Gum. *Polymer Degradation and Stability. life, Earth and Health sciences* 86: 459.
- [63] J .GUIGRARD.LOUIS., 1996. Biologie végétale, centre culturel universitaire ALGER, 107.
- [64] T. Kitaoka, A. Isogai, F. Onabe, (1999). «Chemical modification of pulp fibers by TEMPO-mediated oxidation». *Nordic Pulp Paper Res. J.* 14: 284
- [65] H. Krassig, A. V Stannett, (1965), « Graft co-polymerization to cellulose and its derivatives», *Adv. Polym. Sci.*, 156.
- [66] G. Odian, (2004), «Principles of Polymerization», John Wiley and Sons, Hoboken, fourth edn.
- [67] A. Bhattacharya, B. N. Misra, (2004). «Grafting: a versatile means to modify polymers techniques, factors and applications ». *Prog. Polym. Sci.*, 29: 814.

- [68] H. G. Bomer, K. Matyjaszewski, (2002). « Graft copolymers by atom transfer polymerization», *Macromol. Symp.*, 177: 15.
- [69] S. Uchida, Graft Copolymer Synthesis, Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials DOI 10.1007/978-3-642-36199-9_185.
- [70] R. K. Samal, P. K. Sahoo, H. S. Samantaray, S. P. J. Bhattacharjee, (1986), «Graft copolymerization of cellulose, cellulose derivative and lingocellulose». *Sci. R. M. C.*, 26: 81-141.
- [71] The Aldrich Library of infrared spectra. Ed. III J. Charles Pouchert, Aldrich Chemical Company, Inc.
- [72] J. Prud'Homme, RE. Prud'Homme Synthèse et Caractérisation des Macromolécules Canada : Montréal ; partie B : 1981.
- [73] P.J. Flory Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press 1953
- [74] G. Champetier, L. Monnerie, Introduction à la Chimie Macromoléculaire Hermann, Paris 1969.
- [75] L. Keller, synthèse de nanocomposites à matrice polymère et charges lamellaires par photopolymérisation, thèse chimie, université de haute-alsace, 2004.
- [76] C. Gabriel, S. Gabriel, E.H. Grant, B.S.J. Halstead, D.M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 27 (1998) 223.
- [77] G.F. Fanta, Synthesis of Graft and Block Copolymers of Starch, John Wiley & Sons, New York, 1973, pp. 30.

ملخص

المواد الهلامية هي مواد ذات خصائص تتحصر ما بين خصائص المواد السائلة والمواد الصلبة، يتم الحصول عليها عن طريق عمليات كيميائية وفيزيائية مختلفة، كما انها تتميز ببنية على شكل شبكة ثلاثية الابعاد، وهذه الأخيرة تمنحها العديد من المزايا الهامة، لذلك فهي تندرج تقريبا في جميع المجالات العلمية والتقنية، وتلعب دورا رئيسيا خاصة في مجالات الطب والصيدلة والصحة ومنتجات النظافة والتجميل.

عديد السكاريد عبارة عن بوليمرات ناتجة عن تكثيف عدد كبير من السكريات الأحادية. بسبب خصائصها (عوامل التبلور، والمثبتات، والمستحلبات، والمكثفات، وما إلى ذلك) يتم الآن دفع اهتمام خاص إلى السكريات في الصناعة الكيميائية، وصناعة الأدوية، والطب، وكذلك صناعة الأغذية.

في هذا العمل قمنا بعمل دراسة نظرية عامة تتعلق بأساليب التطعيم الجذري، ودراسة تجريبية حول تطعيم بولي أكريلاميد على مصفوفة كربوهيدراتية، وهي صمغ الغوار بطريقة تساعدنا الموجات الدقيقة، وهذه الطريقة تسمح بتجنب استعمال البادئ الجذري بسبب آثاره غير المرغوب فيها على الكائن الحي واستبداله بالإشعاعات وهو أكثر ملاءمة للبيئة.

كلمات مفتاحية: عديد السكاريد، صمغ الغوار، البولي أكريلاميد.

Abstract

Gels are compounds which have intermediate properties between those of liquids and solids, they are obtained by various chemical and physical processes, as they are characterized by a three-dimensional network structure, the latter gives them many important functions, they can be included in almost all scientific and technical areas, that's why they play a key role especially in the fields of medicine and pharmacy, health and hygiene products and cosmetology.

Polysaccharides are polymers resulting from the condensation of a large number of oses. because of their properties (gelling agents, stabilizers, emulsifiers, thickeners, etc.) particular interest is now being paid to polysaccharides in the chemical industry, the pharmaceutical industry and in medicine as well as the food industry.

In this work we made a general theoretical study concerning the radical grafting methods, and an experimental study on the grafting of polyacrylamide on a polysaccharide matrix, it is the guar gome by a method assisted by microwave, This method has allows to eliminate the chemical initiator because of its undesirable effects on the organism and to replace it by the radiations which is more ecological.

Keywords: polysaccharides, guar gum, polyacrylamide.

Résumé

Les gels sont des composés qui ont des propriétés intermédiaires entre celles des liquides et des solides, ils sont obtenus par divers procédés chimiques et physiques, comme ils sont caractérisés par une structure sous forme d'un réseau tridimensionnel, ce dernier leur confère de nombreuses fonctions importantes, ils peuvent être inclus dans presque tous les domaines scientifiques et techniques, c'est pour cela qu'ils jouent un rôle primordial notamment dans les domaines de la médecine et de la pharmacie, des produits sanitaires et d'hygiène et de la cosmétologie.

Les Polysaccharides sont des polymères résultants de la condensation d'un grand nombre d'oses. à cause de leurs propriétés (gélifiants, stabilisants, émulsifiants, épaississants....) un intérêt particulier est maintenant porté aux polysaccharides dans l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique et dans la médecine ainsi que l'industrie agro-alimentaire.

Dans ce travail on a fait une étude théorique générale concernant les méthodes de greffage radicalaire, et une étude expérimentale sur le greffage de polyacrylamide sur une matrice polysaccharide, c'est la gomme de guar par une méthode assistée par micro-ondes, Cette méthode à permet d'éliminer l'initiateur chimique en raison de ses effets indésirables sur l'organisme et de le remplacé par les radiations ce qui est plus écologique.

Mots clés : polysaccharides, gomme de guar, polyacrylamide

