

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Saïda Dr. MOULAY TAHAR

Faculté des Sciences
Département de Biologie



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Option : Biotechnologie Végétale

Présenté par:

M^r. AMEUR Ahmed

M^r. SOUAR Kaddour

Propriétés thermophysiques des polysaccharides pariétales de l'Arganier (*Argania spinosa (L.) Skeels*)

Soutenue le 30/09/2018

Devant la commission du jury, composée par :

Mr. LASRI Boumediene	Professeur	U T. M. de Saïda	Président
Mr. ADLI Djallal eddine Houari	Maître de conférences -A-	U T. M. de Saïda	Examineur
Mr. BOUDRAA Kamel Eddine	Maître de conférences -A-	U T. M. de Saïda	Encadreur
Mr. HACHEM Kadda	Maître de conférences -A-	U T. M. de Saïda	Co-encadreur

Année Universitaire : 2017-2018

Remerciements

*Nous remercions avant tout **ALLAH** tout puissant, de nous avoir guidé toutes les années d'étude et nous avoir donné la volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.*

*Nos remerciements vont tout particulièrement à **Mr Boudraa Kamel Eddine**, qui a bien voulu assurer notre encadrement, c'est un très grand honneur pour nous qu'il ait accepté d'être notre directeur de mémoire.*

*Nous devons une immense reconnaissance et un très grand respect à **Mr Hachem Kadda** d'avoir assuré notre formation de master 2 biologie BTV, qui a bien voulu nous encadrer. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.*

Nous remercions :

***Mr LASRI Boumediene**, professeur, Université de Saida, de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire ;*

***Mr ADLI Djallal Eddine Houari**, maître de conférences -A à l'université de Saida, d'avoir accepté d'examiner ce travail ;*

On ne saurait remercier toutes les personnes qui de près ou de loin nous ont supportés, encouragé, aidé tout au long de ces années.

On sait qu'on oublie des gens. Mais un fait est certain. Bien qu'on demeure les principaux artisans de ce manuscrit, on ne peut pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. On les remercie tous et on souhaite que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

شكر و عرفان:

قال رسول الله صلى الله عليه و سلم:

"من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

صدق رسول الله صلى الله عليه و سلم

الحمد لله على إحسانه و الشكر له على توفيقه و إمتنانه و نشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له تعظيما لشأنه و نشهد أن سيدنا و نبينا محمد عبده و رسوله الداعي إلى رضوانه صلى الله عليه و على آله و أصحابه و أتباعه و سلم.

بعد شكر الله سبحانه و تعالى على توفيقه لنا لإتمام هذا البحث المتواضع أتقدم بجزيل الشكر إلى الوالدين العزيزين الذين أمانوني و شجعوني على الإستمرار في مسيرة العلم و النجاح، و إكمال الدراسة الجامعية و البحث؛ كما أتوجه بالشكر إلى اخوتي و اخواتي

و شكر الجزيل إلى من شرفنا بإشرافهما على مذكرة بحثنا الأستاذان الدكتوران

" بودراع كمال و هاشم قادة " الذين لن تكفينا حروفه

هذه المذكرة لإيمانهما حَقَمَا بصبرهما الكبير علينا، و عمل توجيهاتهما العلمية التي لا تقدر بثمن؛ و التي ساهمت بشكل كبير في إتمام و إستكمال هذا العمل؛ إلى كل أساتذة قسم العلوم البيولوجيا؛ كما أتوجه بخالص شكري و تقديري إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على إنجاز و إتمام هذا العمل. خاصة لعباني أنس و عمال المنبر قمع الغش بسعيدة "رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي و على والدي و أن أعمل صالحا ترضاه و أدخلني برحمتك في عبادك الصالحين"

صوار قدور

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes parents

A ma petite famille

*A mes collègues et mes professeurs de
promotion master2 biotechnologie végétale
2017-2018*

A tous amis et amies

AMEUR Ahmed

Résumé :

Le présent travail porte sur l'étude thermo-physiques des polysaccharides pariétaux de l'*Arganier spinosa*. L'extraction des polysaccharides a donné : 60,9 % de cellulose, 15,8 % d'hémicelluloses, 14,8 % de pectines totales.

L'étude par spectroscopie Infra-Rouge a montré que la bande d'absorption correspondante à la vibration de la molécule du type C=C et C=O est forte, ce qui explique son intensité et l'existence de la bande de vibration moyenne O-H. L'étude de propriétés physiques a montré que, tous les échantillons ne présentent que deux transitions thermiques, la transition vitreuse et la transition de fusion.

Mots clés : *Argania spinosa* (L). *Skeels* - Paroi végétale - Polysaccharides- Spectroscopie infrarouge – Analyse thermique.

Abstract:

The present work deals with the thermo-physical study of parietal polysaccharides of the *Arganier spinosa*. Extraction of the polysaccharides gave: 60.9% cellulose, 15.8% hemicelluloses, and 14.8% total pectins.

The infrared spectroscopy study has shown that the absorption band corresponding to the vibration of the C = C and C = O molecule is strong, which explains its intensity and the existence of the average vibration band. OH. The study of physical properties showed that all the samples show only two thermal transitions, the glass transition and the fusion transition.

Keywords: *Argania spinosa*, (L). *Skeels* - Vegetation wall - Polysaccharides - Infrared spectroscopy - Thermal analysis.

المخلص:

يركز هذا العمل على دراسة فيزيائية-حرارية لسكريات الجدار الخلوي لشجرة الأركان. عملية استخلاص السكريات أعطت: 60,9 % من السليلوز، 15,8 % من النصف-السليلوز ومجموع البكتين 14,8 %.

أظهرت دراسة الأشعة تحت الحمراء الطيفي أن موجة امتصاص الموافقة لاهتزاز الجزيء C = C و C = O عالية، وهو ما يفسر شدته ووجود موجة إهتزاز متوسطة من نوع H-O. أظهرت دراسة الخواص الفيزيائية أن جميع العينات تظهر اثنين فقط من التحولات الحرارية، التحول الزجاجي و الذوبان.

الكلمات المفتاحية - Argania spinosa (L). Skeels: الجدار النباتي - سكريات مركبة - التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء - التحليل الحراري.

Liste des abréviations

DSC : DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

T_g : La température de transition vitreuse

T_C : La température de Cristallisation

T_f : La température de fusion

FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy

RPC : résidu de paroi cellulaire

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

CCM : Chromatographie sur couche mince.

EDTA : Ethylène Diamine Tétracétique.

fig. : Figure.

H₂O : Eau distillée.

K₂MnO₄ : Permanganate de potassium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

PFM : Pectines Faiblement Méthylées.

PHM : Pectines Hautement Méthylées.

V : Volume.

P1.EAU : pectine soluble dans l'eau

P2.EDTA : pectine soluble dans la chélation

F1 KOH 1M : hémicellulosiques dans Hydroxyde de potassium

F2 KOH 4M : hémicellulosiques dans Hydroxyde de potassium

KOH : Hydroxyde de potassium

RP_T : Résidu pectine

R_KOH : Résidu hémicellulosiques dans Hydroxyde de potassium

PH : potentiel d'hydrogène

Liste des figures

	Page
Fig 01 : Sujet d'arganier de la région de Tindouf	07
Fig 02 : Ecorce de l'arganier	08
Fig 03 : Feuille de l'arganier	08
Fig 04 : Fleur de l'arganier	09
Fig 05 : Fruit de l'arganier	09
Fig 06 : Parties du fruit de l'arganier (<i>Argania spinosa</i>)	10
Fig 07 : Le noyau de fruit de l'arganier	10
Fig 08 : Aire bioclimatique de l'arganier au Maroc et en Algérie (région de Tindouf)	12
Fig 09 : Le cycle phénologique de l'arganier	13
Fig 10 : Aire de répartition de l'arganier en Algérie	16
Fig 11 : Aire de répartition de l'arganier au Maroc	17
Fig 12 : Répartition mondiale de l'Arganier	18
Fig 13 : Représentation schématique de la structure de la paroi primaire	27
Fig 14 : Organisation d'une paroi fibreuse de lin (Atlas de biologie cellulaire	28
Fig 15 : La paroi des cellules végétales et ses différents niveaux d'organisation	29
Fig 16 : La paroi par l'ombrage métallique (Structure dispersée)	30
Fig 17 : la paroi par cryodessiccation (Structure parallèle)	31
Fig 18 : Test cytochimique des polysaccharides (PATAg) (Structure en arceaux)	31
Fig 19 : Test cytochimique des Polysaccharides (PATAg)	32
Fig19a : Schéma d'un contreplaqué	32
Fig 20 : Interprétation de la disposition en contre-plaqué des différentes couches de la paroi primaire	32
Fig 21 : Schématisation de la paroi cellulaire	35
Fig 22 : Représentation schématique des interactions des principaux polyosides	36

Fig 23 :	Représentation de la molécule de cellulose	37
Fig 24 :	Exemple de molécule d'hémicellulose	40
Fig 25 :	Principaux glucides constituant les hémicelluloses	41
Fig 26 :	Acide polygalacturonique	42
Fig 27 :	Schéma de principe de la structure des substances pectiques : localisation du rhamnose (R) ¹	43
Fig 28 :	Modèle de la "boîte à oeuf". Un ion calcium peut se lier aux oxygènes de quatre acides galacturoniques et ainsi provoquer la liaison de deux chaînes	43
Fig 29 :	Modèle de structure des pectines	44
Fig 30 :	Structure des alcools	45
Fig 31 :	modèle lignine et les principaux alcools précurseurs	45
Fig 32 :	Exemple d'un appareil DSC Q800 du fabricant <i>TA[®] instruments</i>	48
Fig 33 :	Principe de fonctionnement de la DSC	49
Fig 34 :	Exemple typique d'une T _g	50
Fig 35 :	Exemple typique d'une T _C	51
Fig 36 :	Exemple typique d'une T _f	52
Fig 37 :	Courbe générale d'une analyse par DSC	52
Fig 38 :	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	54
Fig 39 :	d'extraction des polysaccharides pectiques et hémicellulosiques	59
Fig 40 :	spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360	61
Fig 41 :	DSC TA Instruments 2920 CE	63
Fig 42 :	Schéma de la cellule de four DSC	63
Fig 43 :	Allure de la courbe d'étalonnage de la ligne de base (A) Courbe de chauffage et (B) ligne de base corrigée	65
Fig 44 :	Capsules hermétiques en aluminium utilisées	66
Fig 45 :	Détermination de la température de fusion à partir d'un thermo gramme DSC d'un corps pur	67
Fig 46 :	Spectre infrarouge de l'échantillon P1_Tindouf	70

Fig 47 :	Spectre infrarouge de l'échantillon P2_Tindouf	71
Fig 48 :	Spectre infrarouge de l'échantillon F1_Tindouf	72
Fig 49 :	Spectre infrarouge de l'échantillon F2_Tindouf	73
Fig 50 :	Spectre infrarouge de l'échantillon R_KOH	74
Fig 51 :	Spectre infrarouge de l'échantillon RP_T	75
Fig 52 :	Détermination des différentes transitions thermiques pour les échantillons P1 et P2_Tindouf	77
Fig 53 :	Détermination des différentes transitions thermiques pour les échantillons F1 et F2_Tindouf	78
Fig 54 :	Détermination des différentes transitions thermiques pour les échantillons RP_T et R_KOH	79

Liste des Tableaux

Tableau 1:	<i>Classification botanique de l'arganier</i>	06
Tableau 2:	<i>Principaux insectes ravageurs des peuplements à <i>Argania spinosa</i></i>	24
Tableau 3:	<i>Degré de polymérisation de la cellulose de différentes origines</i>	39
Tableau 4:	<i>Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon P1_Tindouf</i>	70
Tableau 5 :	<i>Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon P2_Tindouf</i>	71
Tableau 6 :	<i>Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon F1_Tindouf</i>	72
Tableau 7 :	<i>Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon F2_Tindouf</i>	73
Tableau 8 :	<i>Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon R_KOH</i>	75
Tableau 9 :	<i>Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon RP_T</i>	76

SOMMAIRE

Remerciements

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction

01

Partie I : Données bibliographiques

Chapitre I : Données bibliographiques sur l'Arganier (Argania spinosa L.)

I-	Culture de l'arganier	04
1-	Historique	04
2-	Taxonomie	05
3-	Caractères botaniques et dendrologique	06
4-	Ecologie de l'arganier	11
4-1	Conditions bioclimatiques	11
4-2	Conditions édaphiques	13
4-3	Phénologie	13
4-4	Ecophysiologie	13
4-5	Polymorphisme des graines d'arganier	14
5-	Origine et répartition géographique	14
5-1	En Algérie	14
5-2	En Maroc	16
5-3	Aire d'acclimations	17
II-	Régénération de l'arganier	18
1-	Par semis	18
2-	Par rejets de souche	18
3-	Par la multiplication végétative	19
4-	Essai d'introduction et de germination de l'arganier	19
III-	Utilisations de l'arganier	20
1-	Production de bois	20
2-	Production d'huile	20
3-	Fourrage et élevage	20
4-	Utilisation en médecine traditionnelle	21
5-	Utilisation en cosmétique	21
IV -	Rôle de l'arganier	22
1-	Rôle environnemental	22
	Rôle socio-économique	22
V-	Association de l'arganier	23
VI-	Contraintes influent sur l'arganier	24
1-	Maladies	24
2-	Ravageurs	24
VII-	Facteurs qui influent sur le développement de l'arganier	25
1-	Facteurs climatiques	25
a-	L'humidité	25

b-	La pluviométrie	25
c-	La température	25
2-	Les conditions édaphiques	25
3-	L'altitude	25

Chapitre II : Données bibliographiques sur la structure de la paroi végétale

I-	Structure de la paroi végétale	27
1-	Lamelle moyenne	27
2-	La paroi primaire	27
3-	La paroi secondaire	28
II –	Ultra structure de la paroi végétale	30
1-	Structure dispersée	30
2-	Structure parallèle	30
3-	Structure en arceaux	31
4-	Structure en contreplaqué	32
III-	LES POLYSACCHARIDES DE PAROI VEGETALE	33
1-	La cellulose	37
2-	Les hémicelluloses	39
3-	Les pectines	41
4-	Les lignines	45
5-	Les autres constituants de la paroi	46

Chapitre III : Données bibliographiques sur Etude Thermophysique

I -	La Calorimétrie Différentielle à Balayage	48
1-	Principe de la DSC	48
2-	La courbe DSC	49
a-	La température de transition vitreuse	49
b-	La température de Cristallisation	50
c-	La température de fusion	51
II –	La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	53
1-	Principe	53

Partie II : Etude biologique et thermophysique

Chapitre I : Matériel et méthodes

A.	Etude des polysaccharides pariétaux des feuilles de l'Arganier	57
1-	Le matériel végétal	57
2-	Préparation du résidu de paroi cellulaire (RPC)	57
3-	Extraction des pectines pariétales	57
4-	Extraction des hémicelluloses	58
B.	Etude thermo physique	60
1-	Matériaux	60

2-	Méthodes	60
2-1	Caractérisation thermo physique	60
2-1.1	Analyse Thermogravimétrique spectroscopie infrarouge	60
2-1.1	Banc de caractérisation par FTIR	60
2-1.1.1	Principe de mesure Spectroscopie FTIR	61
2-1.1.2	Préparation des échantillons	61
2-1.2	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	62
2-1.2.1	Principe de mesure du DSC	64
2-1.2.2	Étalonnage du DSC	64
	A. Étalonnage de la ligne de base	65
	B. Étalonnage de la cellule de mesure	65
	C. Étalonnage en température	66
	D. Préparation des échantillons	66
	E. Exploitation des thermo grammes du DSC	67

Chapitre II : Résultats et Discussions

1-	Introduction	69
2-	Etude par spectroscopie Infrarouge	69
2.1-	Spectre Infrarouge des échantillons P1 et P2 Tindouf	69
2.2-	Spectre Infrarouge des échantillons F1 et F2 Tindouf	72
2.3-	Spectre Infrarouge des échantillons RP_T et R_KOH	74
3-	Etude de propriétés physiques	76
3.1-	Cas des échantillons P1 et P2_Tindouf	77
3.2-	Cas des échantillons F1 et F2_Tindouf	78
3.3-	Cas des échantillons RP_T et R_KOH	78
4-	Conclusion	79
	Conclusion et perspectives	81
	References bibliographiques	

Introduction générale

Les polysaccharides sont les macromolécules les plus abondantes de notre planète, on les retrouve sur les terres et dans les océans. Ces macromolécules sont les éléments structuraux majeurs de la paroi des végétaux [1]. Ce sont des substrats solides qui se présentent sous la forme de fibres, de granules ou de gels dont les propriétés physico-chimiques et structurales sont intimement liées à leurs structures chimiques et, par conséquent, à leurs biosynthèses.

Les polysaccharides sont fortement utilisés dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique, pour leurs propriétés technologiques, physiologiques et pharmaceutiques, ce sont des acteurs importants dans l'économie mondiale.

Dans le cadre de la valorisation des ligneux du sud Algérien, il nous a paru utile de nous intéresser à la biologie et la biochimie pariétale de l'Arganier. Ce fossile vivant de la végétation tropicale est bien adapté à des conditions extrêmes d'aridité et de température, et qui se développe abondamment dans les régions sud-ouest Algériennes, précisément dans la wilaya de Tindouf.

L'Arganier (*Argania spinosa* (L.) Skeels) est une angiosperme sapotacée endémique d'Afrique du Nord (Maroc et Algérie). Cette essence est plus remarquable par son intérêt botanique et ses rôles écologique et socio-économique. Vu l'intérêt qu'il peut présenter sur le plan écologique, socio-économique et environnemental, il nous est paru utile de mieux le connaître sur le plan de l'histochimie de ses feuilles, afin de permettre une valorisation de cette espèce. En effet, Les études relatives à l'analyse des polysaccharides sont rares pour l'Arganier Algérien. Ces composés constituent actuellement une source abondante et renouvelable de biopolymères, parmi lesquels la cellulose, les hémicelluloses, les pectines ou encore les lignines. Comptant pour environ 80% de la biomasse végétale, elles intéressent de nombreuses industries [2].

Ce travail s'articule autour de deux grandes parties, chacune de ces parties est divisées en chapitres :

La première partie, qui est constituée de trois chapitres, est destinée globalement à une synthèse bibliographique sur le sujet. Le premier chapitre porte sur la présentation de l'arganier, ses intérêts socioéconomiques et écologiques ainsi que les différents modes de sa propagation.

Dans le second chapitre, nous présentons une étude sur les polysaccharides de la paroi végétale ainsi que leur diversité structurale et leurs propriétés biologiques et enfin dans le troisième chapitre, on présente les différentes méthodes thermique utiles pour l'analyse thermophysique, à savoir la Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC, et la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

La seconde partie, est constituée de deux chapitres. Le premier est dédié à une présentation détaillée de la méthodologie suivie pour l'obtention des échantillons et le deuxième chapitre est dédié à la présentation et la discussion des résultats obtenus.

Ce travail s'achève naturellement par la présentation d'une conclusion générale qui récapitule succinctement les différents travaux entrepris dans ce mémoire. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives

PARTIE I

CHAPITRE I

Données
bibliographiques
sur
l'Arganier

I- Culture de l'arganier

1. Historique

L'historique de l'arganier est bien présenté dans l'ouvrage « Arganier » de M'hirit et ses collaborateurs [3]. Les premiers à avoir mentionné l'existence de cet arbre remarquable au Maghreb sont les géographes et savants arabes. En effet, aux X^{ème}, XI^{ème}, XII^{ème} siècle, les usages du fruit d'arganier ont été relatés par Ali-Ibn-Rodhoan, El Bechri et El Idrissi. Au XIII^e siècle et plus précisément vers 1219, le célèbre médecin égyptien, Ibn-Al-Baytar, dans son ouvrage « Traité des simples » traduit en français par le Dr Leclerc en (1877-1883), parle de l'arganier et le décrit comme « un arbre de haute taille, épineux, donnant un fruit du volume d'une amande et contenant un noyau que l'on recueille, l'on triture et dont on extrait l'huile pour l'employer dans les préparations alimentaires ». En 1515, Hassan Ben Mohammed Al Ouazzan, dans sa description de l'Afrique (Jean Léon l'Africain), a parlé de l'huile d'argan comme étant d'une mauvaise odeur et servant pour l'alimentation et l'éclairage. En 1906, Gentil précise que, dans la région d'Essouira et dans la vallée de l'Asif-N-Ait-Moussa, la répartition de l'arganier est liée aux conditions hygrométriques et thermiques du littoral atlantique. Des sources ont montré que les Phéniciens ont connu l'arbre et l'ont exploité pour en extraire ces huiles (particulièrement dans la région d'Essaouira). En outre, les récits des voyageurs et des agents consulaires anglais au Maroc, au 18^{ème} siècle, révèlent que les forêts d'arganier étaient très denses et s'étendaient d'Ouadaï au Nordde Safi, aux confins du Sahara. En 1737, Carl Von Linne a baptisé l'arganier, et a donné à partir d'échantillons desséchés et sans fleurs la description spécifique de l'espèce dans son Hortuscliffortianus, sous le nom de Sideroxylon Spinosun L du genre Rhammus (Sapotacées). En 1791, au Maroc, Schousboe, Consul Danois, publie ses observations sur la flore marocaine et en particulier sur l'arganier. En 1801, de nombreux auteurs tels Correa de Serra (1806), De Candolle (1844), Vicomté de Noe (1853) et Engler (1897) ont précisé et détaillé les caractères morphologiques de l'arbre. En 1888, Cotton isole un principe actif à partir du tourteau du fruit de l'arbre et l'identifie comme mélange de saponines et l'appelle arganine. En 1924, Emberger définit la distribution géographique de l'arganier dans la région de Rammani et plus précisément dans le bassin supérieur d'Oued Grou. La même année, les travaux de Braun-Blanquet et Maire sur la végétation et la flore marocaine définissent et individualisent un secteur biogéographique à arganier. En 1925, Emberger a découvert un autre îlot sur le versant nord du massif montagneux des Beni Snassen, non loin d'Oujda.

En 1926, Lamaire publie à la suite de ses missions dans la région de Souss un premier article sur la végétation du Sud-ouest marocain, citant deux types d'arganeraies : celle à *EuphorbiaEchinus* du littoral atlantique et celle à *HesperolaBarumPlatycarpum* (Maire) des montagnes d'Adar – ou - Amane ébauchant ainsi la première classification d'arganeraie des plaines et des montagnes. En 1929, Battino s'intéresse à l'huile d'argan et à d'autres produits de l'arganier notamment l'arganine isolée par Cotton et à laquelle il prête une action lénolytique in vivo et in vitro. En 1938, Emberger publie "Les chèvres et l'arganier" tandis qu'en 1965, Monnier, ingénieur des Eaux et Forêts montre déjà que l'exploitation abusive et le défrichement sont les deux principaux dangers qui guettent l'arganier. En 1939, ce même auteur publie l'ouvrage « Aperçu général sur la végétation du Maroc » qui reste jusqu'à nos jours, une référence botanique et écologique synthétique d'un grand intérêt pour le Maroc septentrional [4]. En 1981, Biondi a permis la découverte en Sardaigne d'un bois fossile datant du Tertiaire ayant conduit à la description du genre *Aganioxylon*, dont les affinités avec l'arganier sont importantes. Cette donnée révèle sur le plan historique que les Sapotacées auraient occupé des surfaces très étendues pendant le Tertiaire et que leur disparition et régression, comme le cas pour l'arganier, seraient liées aux bouleversements climatiques du Quaternaire.

2. Taxonomie

L'arganier (*Arganiaspinosa* (L) Skeels) est la seule espèce de genre *Argania*. En français, il tire son nom de l'arbre « Argan », l'origine du nom d'arabe se trouve probablement dans le mot « irgen » qui désigne en berbère « tachelhait », qui est le noyau en bois dur de fruit de l'arbre, d'où les berbères tirent une huile réputée « huile d'argan ».

Il existe deux formes d'arganier l'une dite pleureur, l'autre dressé [5], ceci supposerait l'existence de deux variétés, ou races biologiques au sein de l'espèce.

L'arbre présente une structure typique de dicotylédone, de la famille des « Sapotacées », le genre « *Argania* » est très polymorphe, il présente quelques analogies avec l'olivier, mais on ne le trouve que sur de vastes étendues dans le sud de l'Algérie et du Maroc.

C'est la représentation la plus septentrionale d'une famille qui ne compte guère que des représentants tropicaux. Son aire de répartition pose problème, car l'arganier est séparé des autres arbres de sa nombreuse famille, par plusieurs milliers de kilomètres [6];

L'arganier appartient à la famille des Sapotacées, du genre *Argania* et d'espèce *spinosa*.

Sa classification botanique se présente comme suit (**tableau 1**).

Tableau 1 : Classification botanique de l'arganier[6]

Nom	<i>Argania spinosa L.(skeel)</i>
Embranchement	Phanérogammes
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Sous-classe	Gamopétales
Ordre	Ebenales
Famille	Sapotacées
Genre	<i>Argania</i>
Espèce	<i>Spinosa</i>

3. Caractères botaniques et dendrologiques

L'arganier atteint 8 à 10 mètres de haut et plus selon les conditions écologiques du milieu. La cime est très grande et étalée, dense et à contours arrondis en général ; le tronc est très vigoureux et court, il est constitué assez souvent par plusieurs tiges entrelacées (photo.01) provenant de la soudure de rejets très voisins ou de tiges issues d'un même noyau [7].



Photo.01. Sujet d'arganier de la région de Tindouf.[8]

L'écorce du fût et des grosses branches est rugueuse, et présente un aspect du type « peau de serpent » (**photos.02**). Les ramifications sont très denses, les extrémités des rameaux sont souvent épineuses [9].

Les feuilles sont sub-persistantes, alternées, souvent réunies en fascicules lancéolés, et atténués en un pétiole, avec une nervure médiane très nette et des nervures latérales très fines et ramifiées.

Elles sont de couleur vert sombre à la face supérieure, plus claire en dessous et de forme très variable (**photo.03**) [8].

Les rameaux peuvent être épineux ou non [3].



Photos.02. Ecorce de l'arganier



Photo.03. Feuille de l'arganier

La fleur pentamère est hermaphrodite [7]. Le calice et la corolle gamopétale à lobes imbriqués sont respectivement constitués de cinq sépales et de cinq pétales.

L'androcée est formé de cinq étamines à filets courts (photo.04). L'ovaire ovoïde comprend cinq carpelles et loges.

Les ovules sont basilaires ou axiales, surmontées d'un style conique ne renfermant que 2 ou 3 carpelles uniovulés [10]. La pollinisation anémophile à 80% et entomophile à 20% [11]. Photo.04 [8].



Photo.04. Fleur de l'arganier

D'après [12] le fruit est une baie sessile, formée d'un péricarpe charnu ou pulpe et d'un "pseudo endocarpe" ou noyau, où sont incluses les graines généralement soudées.

Le noyau central est très dur, comprenant 1 à 3 amandes (Photo.05.). Alors, selon la forme et la dimension, nous distinguons six types de fruits : Fusiforme, ovale, ovale apiculé, goutte, arrondie, ou globuleuse [13]. La graine est albuminée et gorgée d'huile [9].



Photo5: Fruit de l'arganier

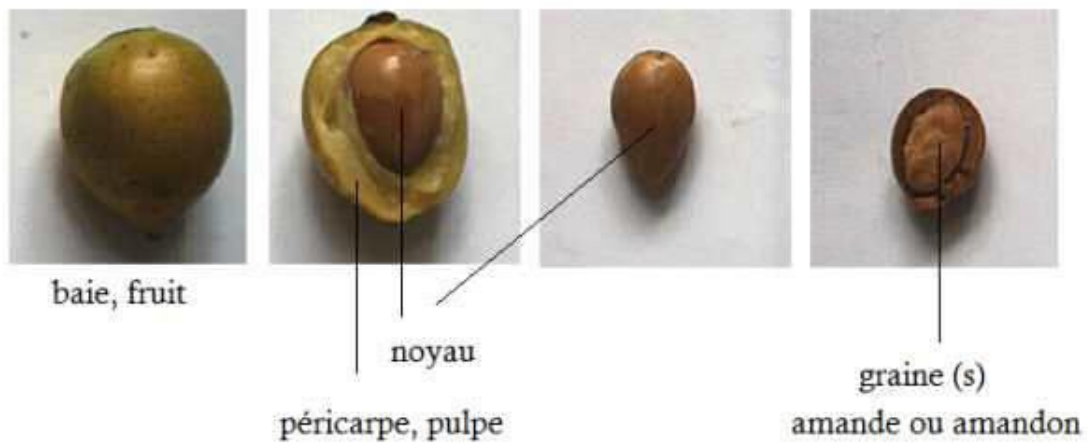
Parties du fruit de l'arganier (*Argania spinosa*)Photo.06. Parties du fruit de l'arganier (*Arganiaspinosa*)

Photo7 : Le noyau de fruit de l'arganier

L'enracinement de l'arganier est très développé, il peut être traçant lorsque les roches dures s'opposent à son extension, ce qui lui permet de profiter même des faibles quantités de pluie. Le tempérament de cette espèce fort ancienne est extrêmement robuste ; Il rejette abondamment de souches, et constitue un hérisson végétal dont le volume croit régulièrement, ce qui met les pousses centrales hors de portée des animaux [14]. On signale que les racines de l'arganier porte des endomycorhizes à arbuscules. [9]

Le bois d'arganier est très compact, sans aubier, jaunâtre et lourd ; sa densité varie de 0.9 à 1. Il fournit un excellent charbon.

L'âge de l'arganier ne peut être estimé qu'approximativement en raison de la croissance irrégulière du bois : les cernes, d'ailleurs peu visibles, correspondent à des périodes de végétation et non à des années [9]. Toutefois, la résistance physiologique peu commune de l'espèce laisse croire que l'âge de l'arganier peut dépasser 200 à 250 ans voir plus après la coupe [3].

4. Ecologie de l'arganier

L'arganier, étant considéré comme une essence xérophile et thermophile, est adaptée aux fortes périodes de sécheresse prolongée et aux effets desséchants du vent. Cette faculté d'adaptation de l'arganier nous semble qu'elle n'est pas liée au fait que cet arbre économise l'eau, mais à sa capacité de puiser l'eau à de grandes profondeurs [15]. Egalement en ces mêmes périodes de sécheresse, la croissance de certains rameaux de l'arbre diminue [16]. D'après [17] plus qu'une région forestière est sèche (étage aride et semi-aride), et plus la densité de ses peuplements adultes est réduite, en raison que les racines ont besoin d'un espace vital considérable pour puiser l'eau du sol.

4-1. Conditions bioclimatiques

L'écologie de l'arganier est fortement liée aux facteurs climatiques, par contre il est considéré comme étant l'essence forestière la moins exigeante en pluviométrie [7]. Néanmoins, l'arganier a besoin d'un certain degré hydrométrique de l'air, d'où il ne peut vivre qu'au-dessus d'une température déterminée à la faveur de l'humidité du littoral, [18].

L'arganier ne s'installe que faiblement vers l'intérieur, au-delà de 150 Kilomètre de l'océan atlantique, justifiant ainsi que l'humidité atmosphérique semble être un paramètre clé de l'écologie de cette espèce. [9]

Dans ce contexte, **WATTIER (1917) et EMBERGER (1939); BOUDY (1950); SAUVAGE (1963)** affirment que la limite altitudinale de l'arganier est l'isotherme ($m = 3.8^{\circ}\text{C}$) et un support thermique remarquablement élevées, de l'ordre de 50°C . De même, **EMBERGER (1924)** signale que le froid constitue le facteur déterminant de la répartition géographique de l'arganier.

BENABDELI (1997) rapporte que chaque espèce forestière possède une aire botanique naturelle au centre de laquelle se situe son aire optimale. L'aire de distribution de l'arganier peut être représentée dans le Climagramme pluviométrique (**Photo.08.**)[19].

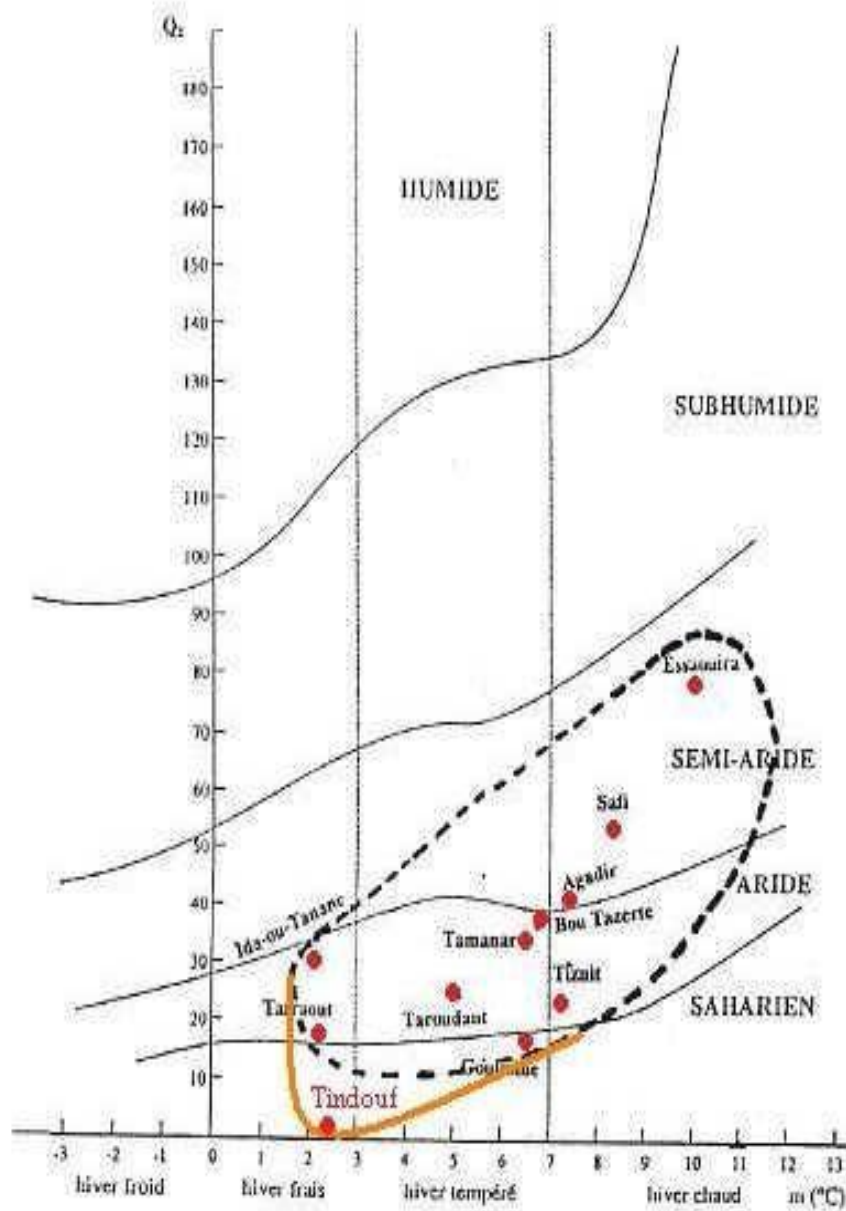


Photo.08.: Aire bioclimatique de l'arganier au Maroc et en Algérie (région de Tindouf)

(D'après AKA COUTOUA, 2006 et Kechairi, 2009). [26]

4-2. Conditions édaphiques

L'arganier pousse sur tous les types de sols, y compris les sols salés.

On le retrouve sur les schistes, les roches calcaires et les alluvions.

Par ailleurs l'arganier semble supporter une large gamme de **PH** allant de 4.6 à 7.5 , mais elle craint toutefois les sables mobiles qui engendrent un décapage des racines [8].

4-3. Phénologie

Le caractère phénologique le plus remarquable chez l'arganier est la défoliation. En effet, des sujets isolés ou même des cantons tous entiers arrivent à perdre leur feuillage et l'arbre mène une vie ralentie pour reverdir lorsque la période est favorable [13]. Le cycle phénologique de l'arganier est résumé dans la figure ci-dessous :

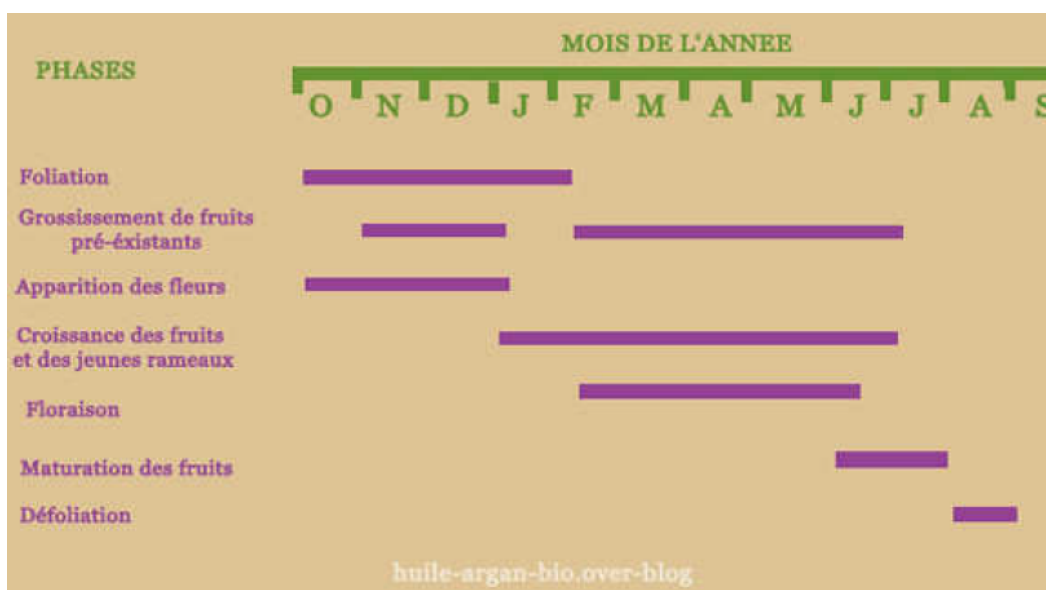


Photo.09. Le cycle phénologique de l'arganier [8]

4-4. Ecophysiologie

PELTIER et al. (1992) ont montré que la sécheresse constitue l'important facteur influant sur la régulation stomatique de l'arganier, d'où elle est dite le moteur de plusieurs mécanismes de régulation du déficit hydrique foliaire. L'arganier peut résister à la sécheresse grâce à son système racinaire puissant lui permettant d'atténuer ou éviter les effets du stress hydrique. En cas de sécheresse sévère ou prolongée, l'arbre d'arganier se dépouille de son feuillage pour résister à la perte en eau due aux phénomènes de l'évapotranspiration, puis il recommence à

bourgeonner et à débourrer plusieurs semaines avant la reprise de la saison des pluies (EMBERGER, 1960).

El ABOUDI (1990) suggère que l'arganier n'est pas particulièrement économe d'eau bien qu'il est pourvu de mécanismes susceptibles de freiner la transpiration. Alors, en se basant sur l'ensemble de ces indices. PELTIER et al. (1990) rapportent qu'il s'agit peut-être d'une éventuelle participation de réservoirs internes dans la régulation du déficit hydrique foliaire pendant la saison sèche.

D'autre part, NOUAIM et al. (1991) parlent de l'existence d'une association symbiotique entre les racines de l'arganier et des champignons possédant des vésicules et arbuscules, jouant probablement un rôle dans la résistance de l'arbre à la sécheresse en même temps favorisent une meilleure alimentation minérale.[19]

4-5. Polymorphisme des graines d'arganier

Certains auteurs comme EMBERGER (1938) ; BOUDY (1950) et RIEUF (1962) ont révélé chez l'arganier, l'existence d'un polymorphisme à cause de la variabilité de la forme des graines et la défoliation. Ensuite, les études de THIERRY (1987) ont montré qu'il n'existe pas de différence entre la forme normale et la forme pleureuse de l'arganier. Par contre, la cause de la déformation des graines est due essentiellement à des enzymes, ce qui a permis à l'auteur suscité de rejeter l'idée du polymorphisme chez l'arganier [19].

5. Origine et répartition géographique

L'arganier (*Argania spinosa*) est originaire de l'Afrique du Nord [20]. On le trouve principalement en Maroc et en Algérie. C'est une essence connue depuis des siècles par les populations berbères du sud-ouest marocain [21].

L'aire principale de l'arganier se situe entre 29 et 32° de latitude Nord et des colonies isolées au Nord-Est de Maroc (35° N, 3° W). Dans les monts de Beni Snassen et à l'ouest de l'Algérie dans l'Oued el Ma (Tindouf 28° N, 8° W) et il existe quelque sujet à *Stidia* au plateau de Mostaganem.

5-1 .En Algérie

Son aire de répartition géographique couvre un territoire relativement important dans le Nord-ouest de la wilaya de Tindouf où cette espèce constitue la deuxième essence forestière après l'*Acacia raddiana*. Il forme dans ce territoire (**Hamada de Tindouf**), des populations

dispersées, regroupées selon un mode contracté, le long des berges des oueds où il trouve les compensations hydriques nécessaires. L'Arganeraie de Tindouf formait, probablement, à l'origine une même unité écologique avec celle du Maroc qui couvrait de vastes territoires [21]. Le premier sujet de l'arganier se trouve dans la zone de « Touref Bouam » puis en allant vers « l'Oued Bouam », le nombre de sujets s'amplifie jusqu'à atteindre une moyenne de 7 à 20 pieds à l'hectare sur une surface d'environ 200 hectare [22]. Le même auteur signale que le nombre d'arbre diminue remarquablement en allant vers la région de « **kereb EL Hamada** ».

A l'issue des prospections, l'aire de répartition de l'Arganier en Algérie englobe, au sein de la hamada de Tindouf, le périmètre suivant :

- ✚ Au Nord-ouest : les crêtes méridionales du djebel Tazout et de djebel Ouarkaziz ;
- ✚ Au Nord et de Nord-Est, les « Kreb », c'est-à-dire les revers rocheux de la hamada ;
- ✚ A l'ouest : l'extrémité occidentale du « Kreb el hamada » au-dessus du plateau Merkala
- ✚ Au sud : la limite méridionale de plateau reliant la Tour de Mrkala à la dépression de Touaref Bou-Aam ;
- ✚ A l'Est, la haute vallée de l'oued El Ma depuis sa jonction avec l'oued El Gahouane jusqu'à sa source au niveau des contreforts du djebel Ouarkziz.

En plus de la région de Tindouf, l'arganier existe également dans la région de « **Stidia** » au plateau de Mostaganem et la région de « Oggaz » à Mascara [22].

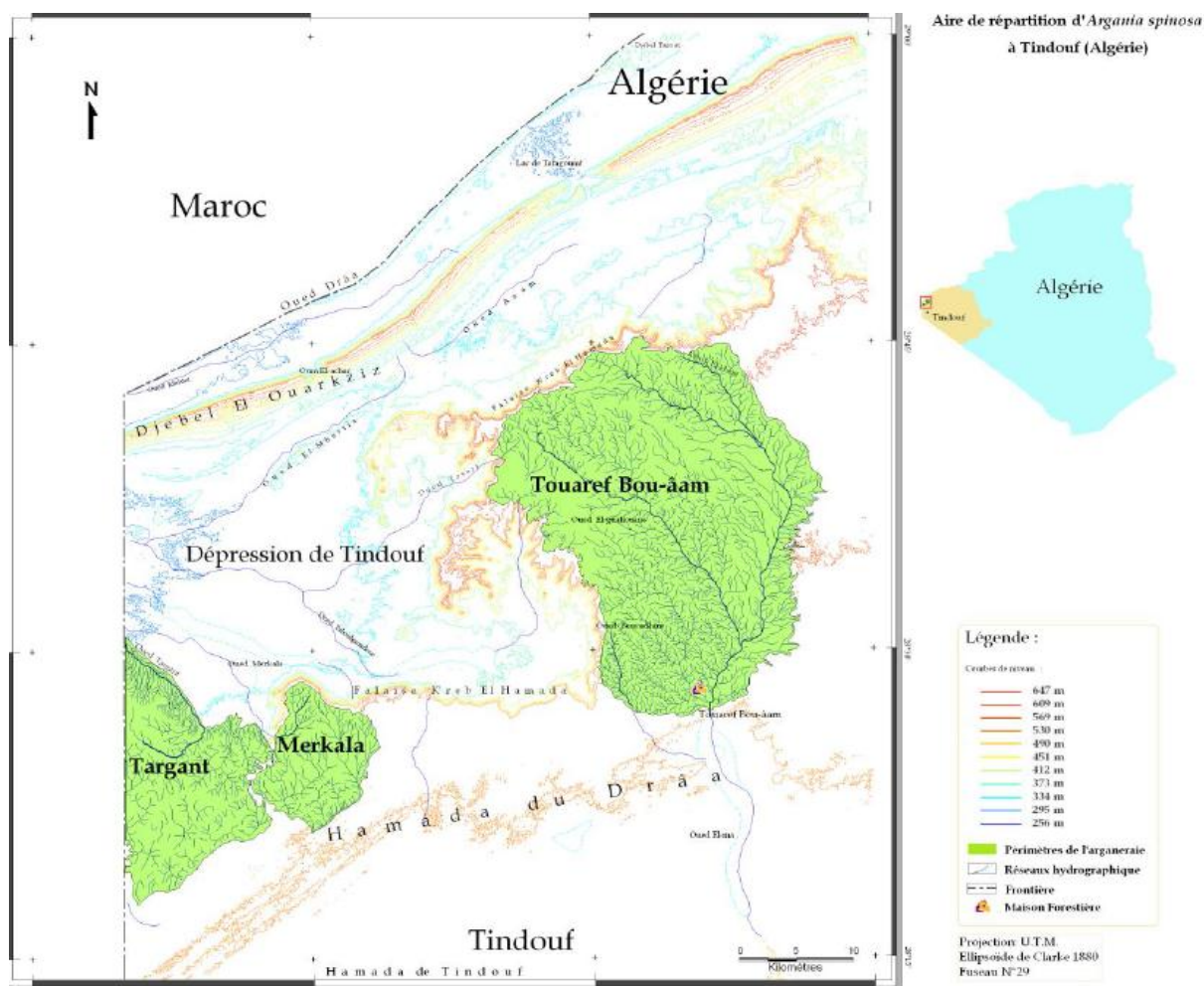


Photo.10. Aire de répartition de l'arganier en Algérie [26]

5-2. En Maroc

L'arganier occupe environ 830 000 ha [3]. C'est la deuxième essence forestière marocaine par la superficie après le chêne vert [23]. Cette essence ligneuse se localise **essentiellement** dans le sud-ouest du Maroc (Figure 1), le long du littoral océanique, depuis l'embouchure de l'oued Tensift au Nord, jusqu'à l'embouchure de l'oued Draa au sud. L'arganier se développe aussi dans la plaine du Sous sur le versant sud du Haut Atlas occidental et sur les versants septentrionaux et méridionaux de l'Anti-Atlas occidental jusqu'à des altitudes de 1300-1500m. Deux petites stations sont signalées dans la haut vallée de l'oued Grou au sud-est de Rabat (région de Khémisset); au nord du Maroc, près de la côte méditerranéenne dans les monts Béni Snassen, au nord-ouest d'Oujda. Ces deux stations, très isolées, résulteraient d'une dispersion assez récente, probablement par l'homme [24].

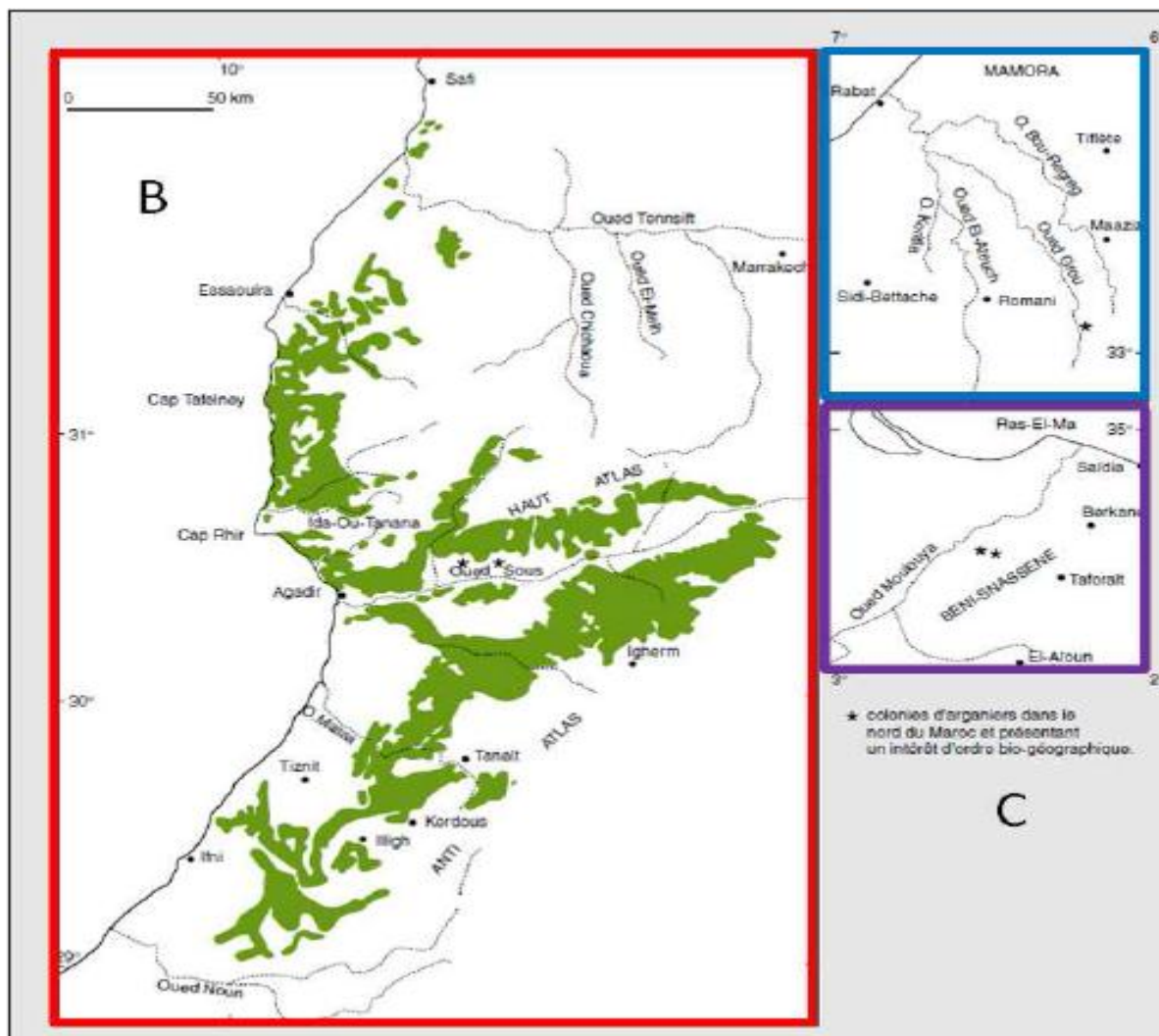


Photo.11. Aire de répartition de l'arganier au Maroc.

B: Agrandissement de la zone bleu (en A) représentant l'aire géographique de l'arganier depuis l'embouchure de l'oued Tensift au nord, jusqu'à l'embouchure de l'oued Drâa au sud du Maroc et dans la plaine du Sous.

C: Agrandissement des zones marron et rouge (en A) représentant successivement deux stations isolées de l'arganier au sud-est de Rabat et au nord-ouest des Béni-Snassen. D'après [24].

5-3. Aire d'acclimations :

De nombreux essais d'introduction ont été faits, notamment en Algérie, en Egypte et en Tunisie. On trouve aussi des spécimens mal développés dans quelques arboretums de la Côte-d'Azur, comme à la Villa Thuret à Antibes. Dans l'ensemble, les résultats obtenus ne semblent pas en faveur d'une extension artificielle de l'aire actuelle. A notre connaissance, il ne subsiste que peu d'exemplaires des essais qui ont été faits dans le passé. Dans la région d'Oran, en Algérie,

une quarantaine de sujets avaient été introduits vers 1960 près de la maison forestière de La Stidia à trois kilomètres de Mostaganem, sur dunes fixées à *Juniperus phoenicea* [25].

De ce fait, la répartition mondiale de l'Arganier reste limitée seulement au Maroc et une partie de l'Algérie comme le montre la carte ci-dessus.

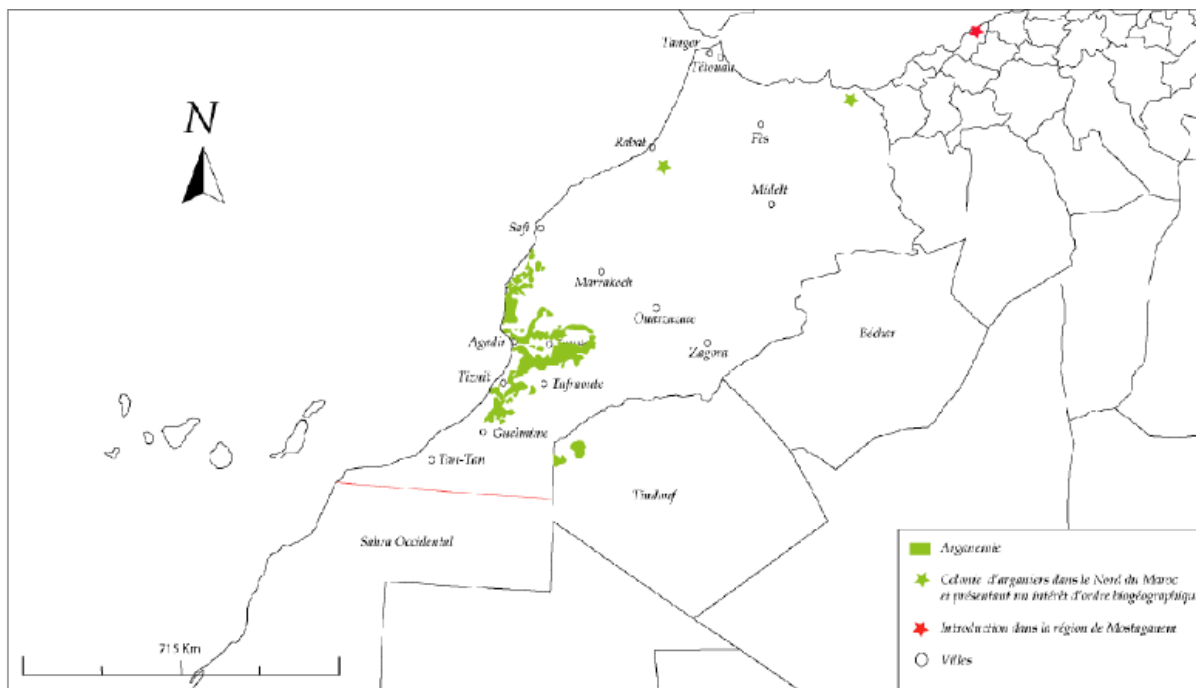


Photo.12.répartition mondiale de l'Arganier

II - Régénération de l'arganier

1. Par semis

La germination de la noix d'argan est très rare, voire même absente, en forêt naturelle ; cela est peut-être dû aux changements des microclimats des survenus à la suite du bouleversement du biotope de l'arganeraie (défrichage du sous-bois épineux, labour, récolte des noix, pâturage excessif, etc)

2. Par rejets de souche

La régénération spontanée reste très rare en raison des conditions difficiles du milieu. Cependant, elle peut avoir lieu à la suite d'incendies ou de coupes). En fait, l'arganier se régénère bien par rejets de souches jusqu'à un âge très avancé d'environ 150 à 200 ans [9].

Les sujets d'arganier commencent à fructifier dès l'âge de 3 à 5 ans, mais le rendement optimal n'est atteint qu'à l'âge de 60 ans. [8

3. Par la multiplication végétative

L'arganier peut se multiplier par bouturage et par greffage qui sont largement utilisés au Maroc et avec des résultats satisfaisants [9].

Mc El-hinny (1990) rapporte que la multiplication in-vitro de l'arganier à partir de pieds mère ne pose aucun problème ainsi cette technique a permis d'obtenir un grand nombre de plants génétiquement contrôlés [8].

4. Essai d'introduction et de germination de l'arganier

Van Der Bergh (1889) note que des essais d'introduction de l'arganier ont été réalisés sur la longe du littoral algérien, mais les résultats ne semblent pas avoir été satisfaisants. D'après Sicard (1957) les tentatives d'introduction de cette espèce ont été continuées au Nord de l'Algérie, précisément dans l'Oranie par «la Société des amis de l'arbre de l'Oranie» avec la collaboration de la conservation des eaux et des forêts d'Oran pendant les années cinquante. Ce même auteur rapporte dans un article spécial les essais et les conditions de germination des graines d'arganier et la transplantation telle qu'à la pépinière d'Oggaz (Mascara), ce qui justifie la présence d'arganier à Oggaz. Six autres sujets sont signalés à Stidia de Mostaganem, quelques sujets au jardin El-hamma et à l'I.N.A (Alger), ainsi qu'à Béchar et Tamanrasset (arboretum de l'INRF). Ceci montre bien l'intérêt pour cet arbre de différents partis en Algérie depuis fort longtemps. Selon Sicard (1957) la germination est facilitée par un trempage de quelques secondes dans l'eau bouillante et durant 48 heures dans de l'eau moyennement chaude 50°C. Selon Kechairi et Lakhdari (2002) ; Miloudi (2006) un pré trempage des graines à l'eau pendant 4 jours est suffisant pour obtenir un pourcentage de germination élevé (>80%).

D'autre part, nous signalons que le pouvoir germinatif des graines d'arganier varie selon la date de récolte et l'état physiologique (Mokhtari, 2002 et Miloudi, 2006).

Nouaim et Chaussod (1994) rapporte qu'à l'âge de six mois de croissance, la longueur moyenne des plantules associées aux mycorhizes est de 3 à 4 fois supérieure à celles des témoins [8].

III. Utilisations de l'arganier

L'arganier est un arbre à usages multiples. Chaque partie ou production de l'arbre est utilisable et est une source de revenu ou de nourriture pour l'utilisateur. Cet arbre a des propriétés écologiques et physiologiques telles qu'il est le plus adapté aux régions arides et semi arides où il pousse. Grâce à ces racines, qui peuvent atteindre jusqu'à 30 mètres de long, cet arbre est très rustique et participe à la fixation des sols qu'il enrichit par ailleurs en matières organiques issues de feuilles mortes. Sous des arganiers, des chercheurs ont recensé jusqu'à cent variétés végétales, qui ne doivent leur survie qu'à son abri protecteur.

1. Production de bois

Extrêmement dur et compact, le bois de l'arganier est fort apprécié comme matériau de charpente et pour la fabrication de toutes sortes d'outils agricoles. Et il est peu utilisé dans l'ébénisterie en raison de sa dureté qui le rend difficile à travailler. Parce qu'il est dense, et se consume lentement, il est massivement utilisé en tant que combustible, sous forme de charbon

2. Production d'huile

L'huile extraite de l'amande est non seulement comestible et est d'un goût agréable, mais elle possède des propriétés diététiques très intéressantes, car constituée à 80 % d'acides gras insaturés. Les acides oléique et linoléique sont présents respectivement à près de 45% et 35%. Ces qualités diététiques en font une huile très recherchée, vendue nettement plus chère que l'huile d'olive, en raison de sa rareté et des nombreuses heures de travail nécessaire à sa production. En effet, celle-ci est entièrement manuelle depuis le concassage des fruits, le grillage et le broyage des amandes, jusqu'au malaxage de la pâte pour en extraire l'huile

- Il existe deux types d'huile d'Argan:
- l'huile issue d'amandons légèrement torréfiés avant le pressage : elle relève le goût et parfume les salades, les légumes, les mets mijotés (poissons), couscous, spaghettis, riz, oeufs....
- l'huile issue d'amandons pressés naturellement, la torréfaction en moins : elle est utilisée par les femmes pour les soins corporels et capillaires [2].

3. Fourrage et élevage

Les feuilles de l'arganier sont consommées par les camelins et les caprins. La pulpe des fruits représente également une source de nourriture pour les animaux. Il semble que ce fourrage

constitue la part la plus importante dans la ration alimentaire des animaux, notamment les chèvres. Ces dernières arrivent à brouter les feuilles en se mettant debout jusqu'à 1.50 mètres au-dessus du sol Enfin le tourteau, résidu d'extraction d'huile, est utilisé comme complément énergétique pour l'engraissement des bovins. [8]

4. Utilisation en médecine traditionnelle

En pharmacopée traditionnelle, l'huile d'Argan est indiquée pour ces propriétés aphrodisiaques. Riche en vitamine E, l'huile d'Argan dynamise de nouveau la peau. Elle agit contre le dessèchement et le vieillissement physiologique en augmentant les apports nutritifs au niveau des cellules. Elle est aussi préconisée dans le traitement des séquelles laissées par l'acné juvénile ou la varicelle.

Selon certaines études, le schotténol contenu dans l'huile d'Argan aurait des propriétés anticarcinogènes. Des chercheurs marocains affirment que la consommation d'huile d'Argan, avec sa composition unique en acides gras saturés peut vraisemblablement rehausser les effets préventifs du cancer. De même, elle est fortement recommandée pour la protection des maladies du coeur et la réduction de l'hypertension. Elle a des effets positifs sur le foie et facilite la digestion.

L'huile d'Argan a des propriétés nutritives, protectrices et adoucissantes qui régénèrent les cheveux ternes et cassants.

Au fur et à mesure des applications, les cheveux gagnent en santé, brillance et éclat. En outre, l'huile d'Argan fortifie les ongles mous, cassants et dédoublés.

L'huile de l'Argan et les feuilles de l'arganier sont utilisées pour leurs propriétés anti-inflammatoires [2].

5. Utilisation en cosmétique

Depuis quelques temps, l'huile d'Argan figure dans la composition de certaines crèmes utilisées en cosmétique en raison de ses propriétés pharmacologiques. Parmi les laboratoires de cosmétique ayant formulé des produits à base de l'huile l'Argan, figurent les laboratoires **GALENIC** qui commercialisent la gamme « **ARGANE** », les laboratoires **YVES ROCHER** avec la gamme « **ACCACIANE** », et la société Colgate Palmolive avec la gamme « **ANTINEA** » (savon dermatologique (CHARROUF, 1995) [2].

IV. Rôle de l'arganier

1. Rôle environnemental

L'arganier joue un rôle **irremplaçable** dans l'équilibre écologique. Grâce à son système racinaire puissant, il contribue au maintien du sol et permet de lutter contre l'érosion hydrique et éolienne. De plus, grâce à son effet ombrage et améliorateur du sol, il peut permettre une production agricole non négligeable dans les conditions climatiques actuelles. Enfin, de nombreux organismes vivants (faune, flore et microflore) sont directement liés à sa présence. La disparition de l'arganier entraînerait inéluctablement la disparition de plusieurs espèces, provoquant une diminution de la biodiversité, ou une réduction du patrimoine génétique, aussi bien pour l'arbre que les autres espèces animales, végétales ou microbiennes [27].

2. Rôle socio-économique

Outre qu'elle offre le pâturage, l'huile alimentaire et le bois de chauffage, l'arganeraie assure la subsistance de quelques trois millions de ruraux. Elle peut ainsi contribuer à la limitation du phénomène de l'exode rural

Au Maroc le bois de l'arganier est fort apprécié comme matériau de charpente et pour la fabrication de toutes sortes d'outils agricoles parce qu'il est dense et se consume lentement, il est massivement utilisé en tant que combustible, sous forme de charbon. En effet, à partir de 1917, une crise de combustible a entraîné la destruction de milliers d'hectares d'arganiers. En plus de cette utilisation, l'arganier fournit également des branches solides utilisées par les berbères pour dresser la clôture des maisons [27].

V. Association de l'arganier

Boudy (1952)²⁰, signale que l'association de l'arganier est complexe en raison d'un mélange d'influence saharo-tropicale.

Au Maroc, l'arganier se trouve en association avec :

- * *Juniperus oxycedrus* * *Ziziphus lotus*
- * *Olea europaea* * *Ceratonia siliqua*
- * *Tetraclinis articulata* * Les Euphorbes cactoides
- * *Pistacia atlantica* * L'Acacia gummifère
- * *Rhus tripartita*
- * Les lianes

En Algérie, une liste floristique établie par une équipe de recherche de l'Agence Nationale de la Conservation de la Nature (ANN) à Tindouf, comprend les espèces suivantes :

- * *Acacia radiana* * *Aristida plumosa*
 - * *Antirrhinum ramosissimum* * *Anvillea radiata*
 - * *Asphodelus tenuifolius* * *Astragalus gombo*
 - * *Brassicamuricata* * *Bubonium graveolens*
 - * *Cleome arabica* * *Colocynthis vulgaris*
 - * *Iflogaspicata* * *Marrubium deserti*
 - * *Moricandia arvensis* * *Ziziphus lotus*
 - * *Panicum sp* * *Rumex vesicarium*
 - * *Cotulacineria* * *Crotalaria saharae*
 - * *Echium sp* * *Erodium glaucophyllum*
-
- * *Euphorbia guyoniana* * *Fagonia glutinosa*
 - * *Farsetia aegyptica* * *Gymnocarpos decander*
 - * *Heloxylon scoparium* * *Helianthemum lippi*
 - * *Pergularia aegyptica* * *Pergularia tomentosa*
 - * *Retama retam* * *Neuradaproscumbens*
 - * *Rhus tripartita* * *Salvia aegyptica*

VI. Contraintes influent sur l'arganier

L'état actuel de l'arganeraie suscite des inquiétudes, car en plus de la perte de sa vigueur et de son appauvrissement d'un point de vue floristique, sa surface régresse.

Cette dégradation semble être essentiellement due aux facteurs anthropiques, au surpâturage et à la coupe du bois pour des besoins de chauffage. Au cours du XXe siècle, la forêt de l'arganier a connu une importante dégradation puisque sa densité a régressé de 300 arbres/ha au début du siècle vers 100 arbres/ha durant les années 90, soit une perte de 2/3 du patrimoine forestier marocain.

Dans les zones arides et semi-arides d'Afrique du Nord, le surpâturage est généralement considéré comme une cause essentielle de la dégradation des écosystèmes naturels (LE Houerou, 1968). L'élevage n'est pas que le facteur important de la régression de l'arganeraie, mais aussi les espèces ligneuses à intérêt fourragère [8].

1. Maladies

Mis à part quelques lichens qui peuvent se développer sur le tronc des arbres proches du littoral, aucune maladie cryptogamique n'a été identifiée à ce jour chez l'arganier [3].

2. Ravageurs

L'arganier est attaqué par plusieurs insectes ravageurs. La liste complètementionnée par Rungs en 1950 [3] est résumée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : Principaux insectes ravageurs des peuplements à *Arganiaspinosa*

Insecte ravageur	Ordre	Dégâts engendrés
Le criquet : <i>Schistocera gregaria</i> Forsk.	Orthoptère	Dégradation de jeunes pousses.
<i>Sinoxylon ceratoniae</i> L.	Coléoptère	Xylophage dégradant les troncs fraîchement coupés.
<i>Xylomedes coronata</i> Mars.	Coléoptère	Xylophage dégradant le bois coupé.
<i>Pinechora fasciata</i> Steph .	Coléoptère	Xylophage dégradant le bois mort.
<i>Bolivarta oculata</i> Esc.	Coléoptère	Xylophage dégradant les différents types de bois.
La mouche des fruits d'Arganier.	Diptère	S'attaque aux fruits.
Les cochenilles	Homoptère	Dégradation du feuillage.

VII. Facteurs qui influent sur le développement de l'arganier

1. Facteurs climatiques

Le facteur climatique constitue l'élément déterminant dans l'écologie de l'Arganier.

a. *L'humidité*

La présence de l'arganier exige un climat relativement humide ce qui explique son absence à l'intérieur du continent africain (en moyenne à partir de 150 Km de la mer).

b. *La pluviométrie*

L'idéal pour l'arganier est une précipitation de 500 mm par an, cependant 120 mm par an semble suffisante pour son développement dans certaines régions particulières.

c. *La température*

L'arganier supporte une température de 50° C et comme température minimale 3°C, ce qui explique son absence dans le grand-Atlas. Son aire d'implantation est limitée aux montagnes de l'anti-Atlas en particulier dans leurs versants Sud.

2. Les conditions édaphiques

L'une des caractéristiques écologiques de l'arganier réside dans son adaptabilité à tous les types de sols. On le retrouve sur les sols argileux, calcaires, etc. Toutefois, il ne pousse pas sur les sols sablonneux, d'où son inexistence sur les dunes.

3. L'altitude

L'arganier s'implante à partir du niveau de la mer jusqu'à une altitude de 1500m sur les versants Sud, et de 700 m sur les versants Nord des montagnes [2].

PARTIE I

CHAPITRE II

Données
bibliographiques
Sur la Structure
de la
Paroi végétale

I-Structure de la paroi végétale

La paroi est l'enveloppe la plus externe de la cellule végétale. Elle est essentiellement composée de polymères glucidiques, cellulose et pectine, de protéines pariétales et éventuellement d'autres composés de nature phénolique et lipidique (lignine et subérine). La paroi est composée de trois parties : L'étude de la formation de la paroi cellulaire et l'analyse de sa structure ont conduit à distinguer la formation successive de 3 régions :

1- lamelle moyenne

C'est la partie la plus externe de la paroi et elle est commune à deux cellules contiguës.

C'est elle qui se forme la première et elle est constituée essentiellement de composés pectiques.

2- La paroi primaire

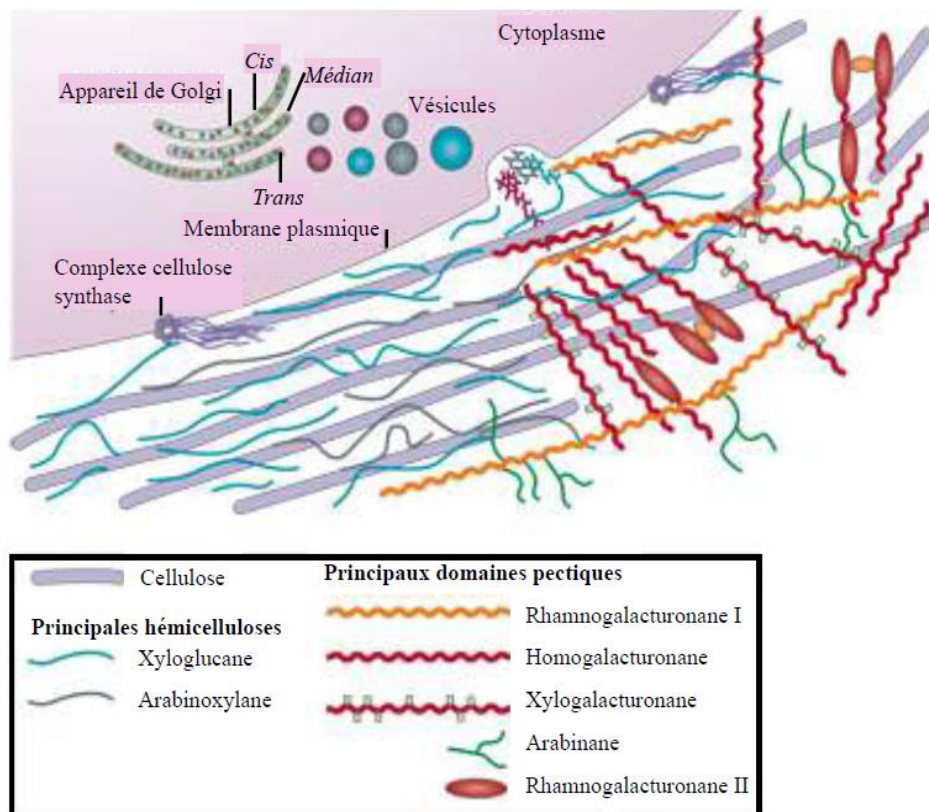


Photo13 : Représentation schématique de la structure de la paroi primaire [28]. La paroi primaire est par définition la paroi des cellules en croissance. Elle doit donc à la fois maintenir la forme de la cellule et permettre sa croissance ; la paroi primaire n'existe seule que dans les cellules juvéniles. Elle est extensible, ce qui permet la croissance cellulaire (élongation). Elle est plastique de 1 à 3 μ m d'épaisseur, comprenant de la cellulose, des Hémicelluloses et des composés pectiques (**Figure13**) [2].

La paroi primaire est la première formée et la seule pour les cellules indifférenciées et les cellules de parenchyme. Elle est capable de croître en longueur et en épaisseur

3- La paroi secondaire

Elle apparaît lorsque la cellule a achevé sa croissance. Elle est constituée de cellulose et d'hémicellulose et est enrichie en composés phénoliques : lignine (pour renforcer la rigidité), ou lipidiques : cutine et subérine (pour l'imperméabiliser). Cette différenciation s'observe pour les cellules conductrices de sève du xylème (le bois) et pour différents tissus de soutien (sclérenchyme) ou de protection (liège) [29]. Elle peut atteindre une épaisseur considérable dans certains tissus de soutien. Elle est appliquée contre la paroi primaire et à l'intérieur de celle-ci. Elle est formée de micro-fibrilles de cellulose et d'une matrice comme la paroi primaire mais les micro-fibrilles sont disposées de façon régulière décrivant des hélices très redressées par rapport au grand axe de la cellule.

Ces micro fibrilles ont été disposées en strates successives et ont une inclinaison définie et spécifique qui change rythmiquement ou s'inverse d'une strate à l'autre. De nombreux travaux ont montré que la paroi secondaire est hétérogène, elle est subdivisée en trois strates appelées S1, S2 et S3 [30].

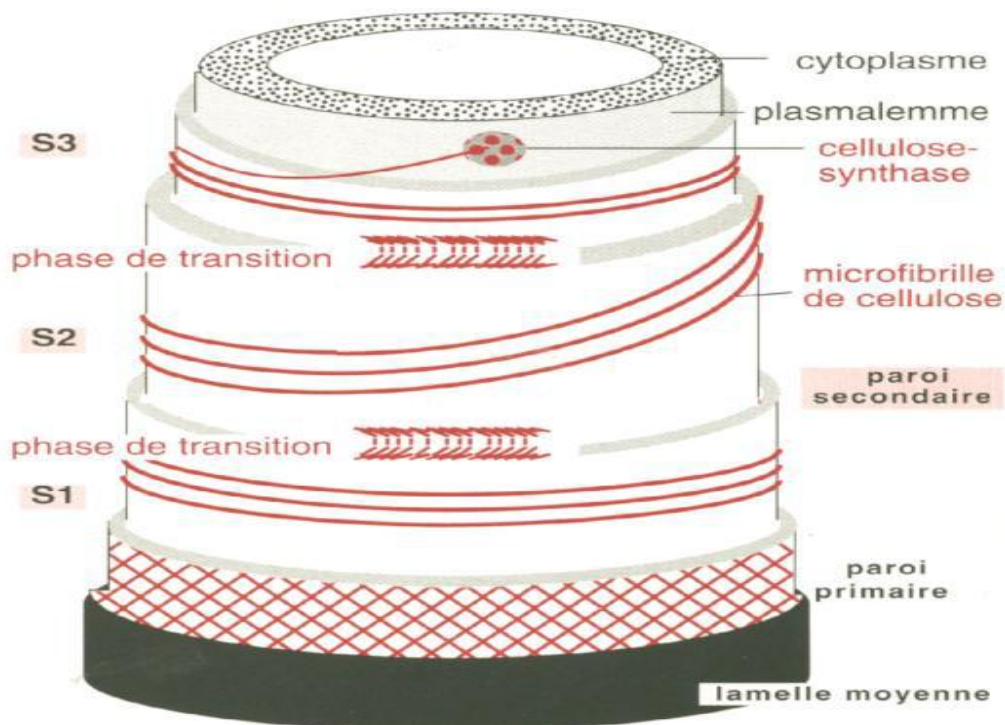


Figure 14: Organisation d'une paroi fibreuse de lin (Atlas de biologie cellulaire [29])

La paroi assure le maintien et définit la taille et la forme de la cellule végétale. Elle participe à la régulation des relations avec les autres cellules et avec l'extérieur, et, de manière passive, au transport, à l'absorption, et à la sécrétion de multiples substances. Pour permettre les communications entre cellules, directement de cytoplasme à cytoplasme, les parois sont finement ponctuées de **plasmodesmes**.

Ces parois sont élastiques mais non plastiques et sont résistantes à la traction. Elles peuvent être isolées par digestion de la lamelle moyenne.

Certaines espèces fournissent ainsi des textiles de qualité (lin) ou des éléments de cordage solide (chanvre).

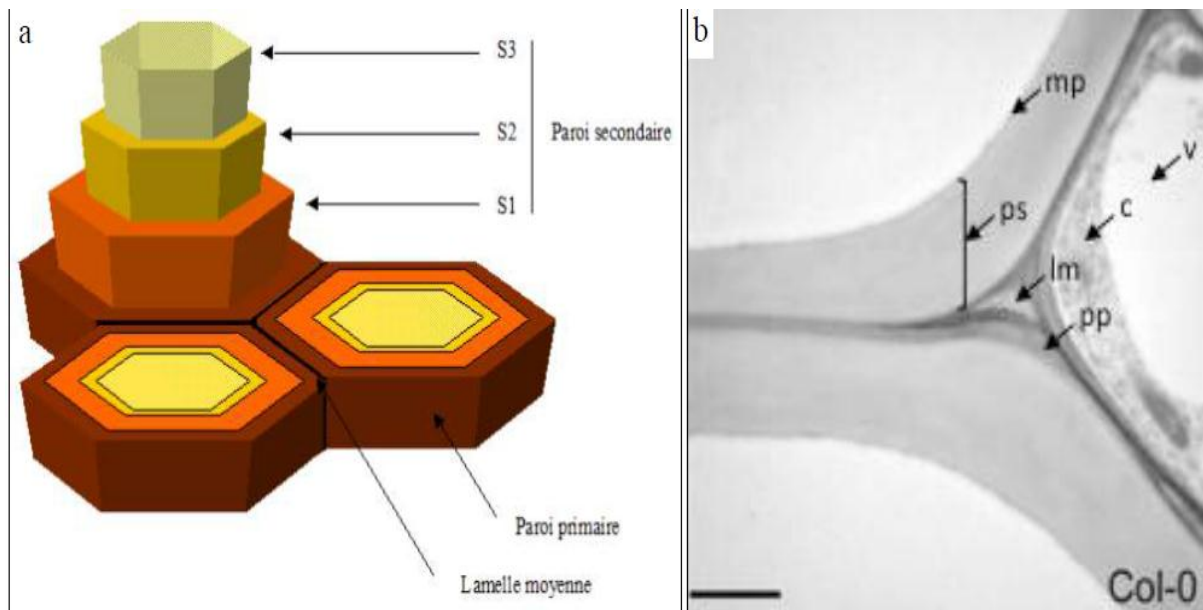


Figure 15 La paroi des cellules végétales et ses différents niveaux d'organisation
 (a) Représentation schématique S1, S2, S3, parois secondaires déposées de la plus ancienne (S1) à la plus récente (S3) (source <http://amazingseaweed.wordpress.com/>). (b) Coupe observée en microscopie électronique montrant la lamelle moyenne (lm), la paroi primaire (pp) et la paroi secondaire (ps) du metaxylème d'une racine d'*Arabidopsis thaliana* Col-0.

D'autres structures sont mentionnées comme la membrane plasmique (mp), le cytoplasme (c) et la vacuole (v). Barre = 2 μm . [35] .

II –Ultra structure de la paroi végétale

Dans la paroi, le micro fibrilles formant un réseau dans les mailles duquel se trouve la matrice amorphe. Elles sont disposées en :

1. *Structure dispersée*

(Fibrilles croisées) dans les parois primaires des cellules en croissance. Les techniques d'ombrage métallique font apparaître une architecture irrégulière dans laquelle les fibrilles étaient plus ou moins croisées entre elles (**Figure16**)

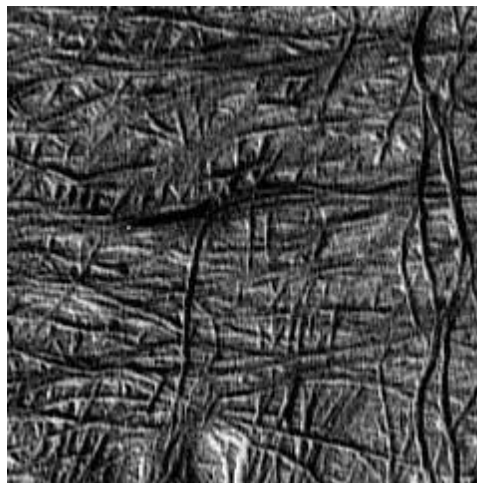


Figure 16: La paroi par l'ombrage métallique (Structure dispersée) [31]

2. *Structure parallèle*

(Fibrilles parallèles) dans les cellules jeunes meristimatique ou en début de croissance.

Etude de la paroi par cryodessiccation permet, à partir d'une coupe à congélation et après dessiccation sous vide, de réaliser un ombrage des structures. Elle a l'avantage de ne pas provoquer de déplacement des objets concernés. Les fibrilles de cellulose apparaissent parallèles entre elles(**Figure17**).

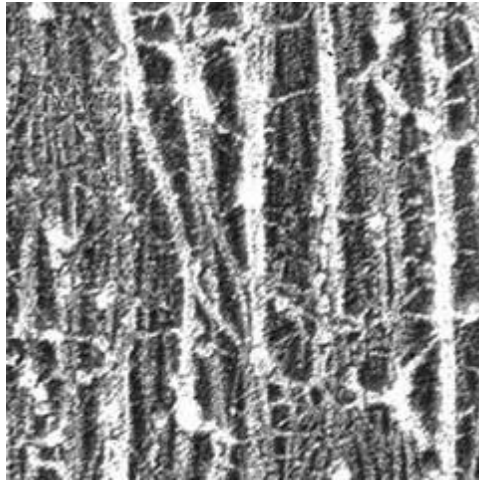


Figure 17 : la paroi par cryodessiccation (Structure parallèle) [32]

Les techniques cytochimiques, test PATAg et l'utilisation de la platine goniométrique ont permis de visualiser différents modèles hélicoïdaux tels que :

3. Structure en arceaux (fibrilles torsadées) : fibrilles courbes disposées en arceaux, rencontré dans la paroi primaire du parenchyme cortical de soja (*Vignaradiata*) (Figure 18).

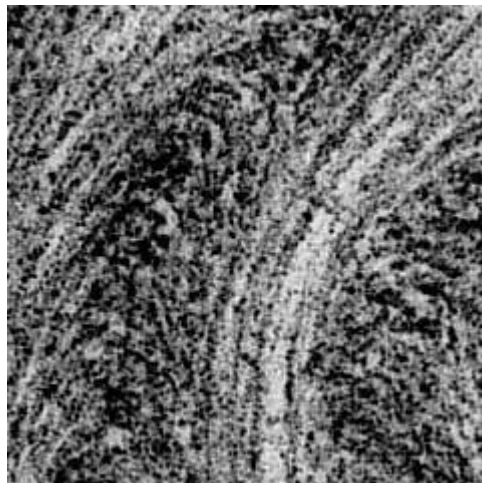


Figure 18: Testcytochimique des polysaccharides (PATAg)
(Structure en arceaux) [33].

4. Structure en contreplaqué :

strates de fibrilles parallèles, à orientation perpendiculaire entre les strates (Figures19, et 19a) , visible dans les parois secondaires des fibres per fasciculaire de l'Alfa et du Lygeum.

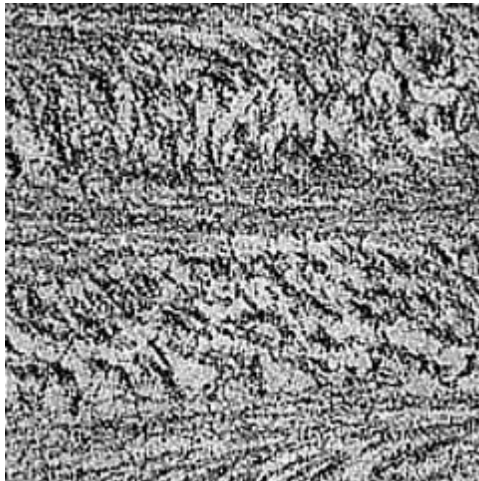


Figure 19: Testcytochimique des Polysaccharides (PATAg) [33]

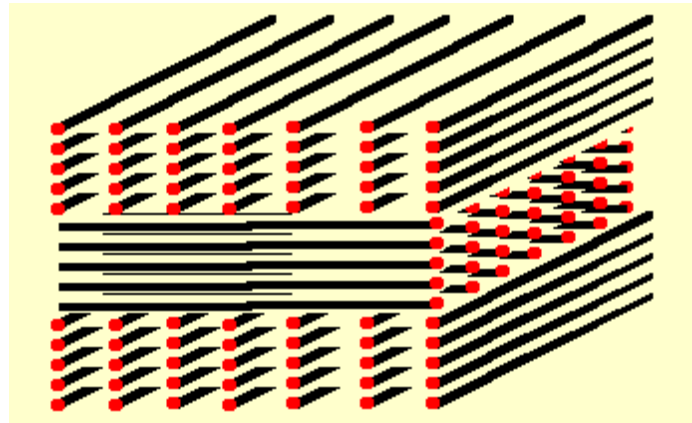


Figure 19a : Schéma d'un contreplaqué [33]

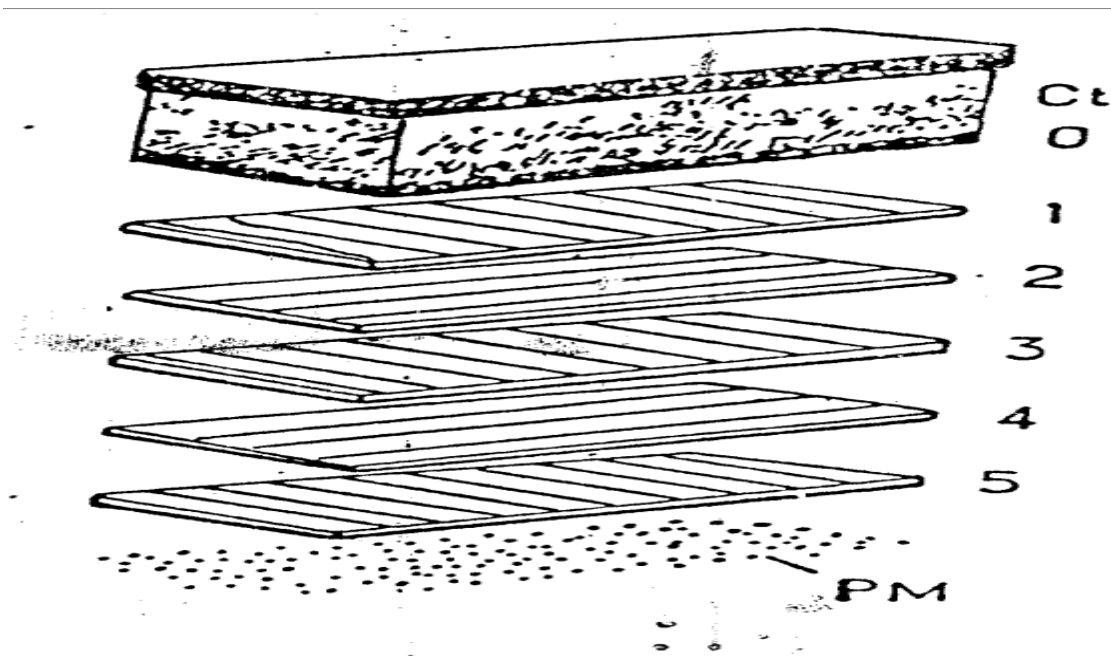


Figure 20 : Interprétation de la disposition en contre-plaqué des différentes couches de la paroi primaire.

Exemple de construction asymétrique. Paroi externe de l'épiderme. Au-dessous la couche pectique (O), la face interne montre une texture croisée (1 à 5), la face externe est formée de couche de cutine (Ct) PM : plasmalemma [28].

III-LES POLYSACCHARIDES DE PAROI VEGETALE

L'étude des polysaccharides végétaux passe en premier lieu par la prise de conscience de la très grande variabilité structurale en partie liée à leurs nombreuses fonctions biologiques. Le plus souvent séparés en trois catégories, on distingue (i) les polysaccharides de réserve (amidon, galactomannane) (ii) des polysaccharides de structure (celluloses, hémicelluloses, pectines) et (iii) des exsudats, gommés ou mucilages (gomme arabique) [36]. Notons que la différence entre gommés et mucilages reste aujourd'hui encore ambiguë puisque les premières sont plutôt collantes et proviennent de la surface des arbres alors que les seconds sont des hydrocolloïdes visqueux issus de graines ou de tissus souples [37]. Les polysaccharides constituant ces mucilages sont souvent polaires et très hydrophiles, de très haute masse molaire, hautement ramifiés et composés de différents monosaccharides [38]. Le rôle physiologique du mucilage n'est pas négligeable puisqu'il permet à la plante d'absorber et stocker des quantités hydriques importantes. En cas de besoin, la libération progressive de l'eau vers d'autres tissus est possible en période de sécheresse. Inversement, en présence de quantités d'eau trop importantes, le gonflement du mucilage peut entraîner l'éclatement des tissus [39]. Les mucilages extraits à partir de plantes du même genre que *Plantago-gonotata* sont décrits comme des arabino-xylanes (AX) ou des hétéro-xylanes. On peut notamment citer les travaux de Samuelsen et al. (1999)[40], Yin et al. (2016b)[41] et Yu et al. (2017)[42] sur des espèces comme *Plantago-goovata*, *Plantago major* ou *Plantago-asiatika*. Ces derniers ont pu identifier, notamment par des extractions aqueuses à pH neutre (parfois couplées à des traitements alcalins), et caractériser des structures complexes, fortement ramifiées, contenant des proportions variables de L-Ara, D-Xyl, L-Rha, D-GalA ou encore D-GlcA. Les rendements d'extraction étaient toutefois assez faibles (< 10% m/m). Ces caractérisations structurales, qui ne sont que quelques exemples parmi les nombreux mucilages étudiés chez les Plantaginacées, illustrent bien le positionnement des mucilages dans la catégorie des polysaccharides de la paroi végétale. On pourra également rappeler le cas d'arabino-galactanes issus de conifères du genre *Larix* (Larch) classés à la fois comme gomme et comme hémicellulose. Il en est de même pour certains xylo-glucanes extractibles à partir de graines de tamariniers par des traitements aqueux à chaud à pH neutre et/ou alcalin [43].

Par la suite, l'organisation de la paroi végétale sera présentée par type et famille de polysaccharides. Pour rappel, la structure de la paroi végétale varie selon les espèces végétales, l'âge et le type de tissus concernés.

De manière générale, on la considère comme une superposition de plusieurs couches de lignine, de celluloses, hémicelluloses et pectines. C'est l'association de ces polymères qui va fournir des propriétés mécaniques et physico-chimiques à la paroi. La Figure 20 présente schématiquement la segmentation de la paroi cellulaire chez les végétaux supérieurs. La Figure 21 montre également les interactions fortes entre les différents constituants de la paroi cellulaire des végétaux cités précédemment. Globalement, la partie squelettique de la paroi est composée de deux types de fibres polysaccharidiques : (i) les microfibrilles de cellulose, responsables de la rigidité de la paroi et (ii) les chaînes d'autres polysaccharides appelés collectivement hémicelluloses. Ces différentes chaînes de polysaccharides peuvent s'assembler suivant deux grands schémas architecturaux, constituant les deux grands types de paroi végétale. Figure 21.

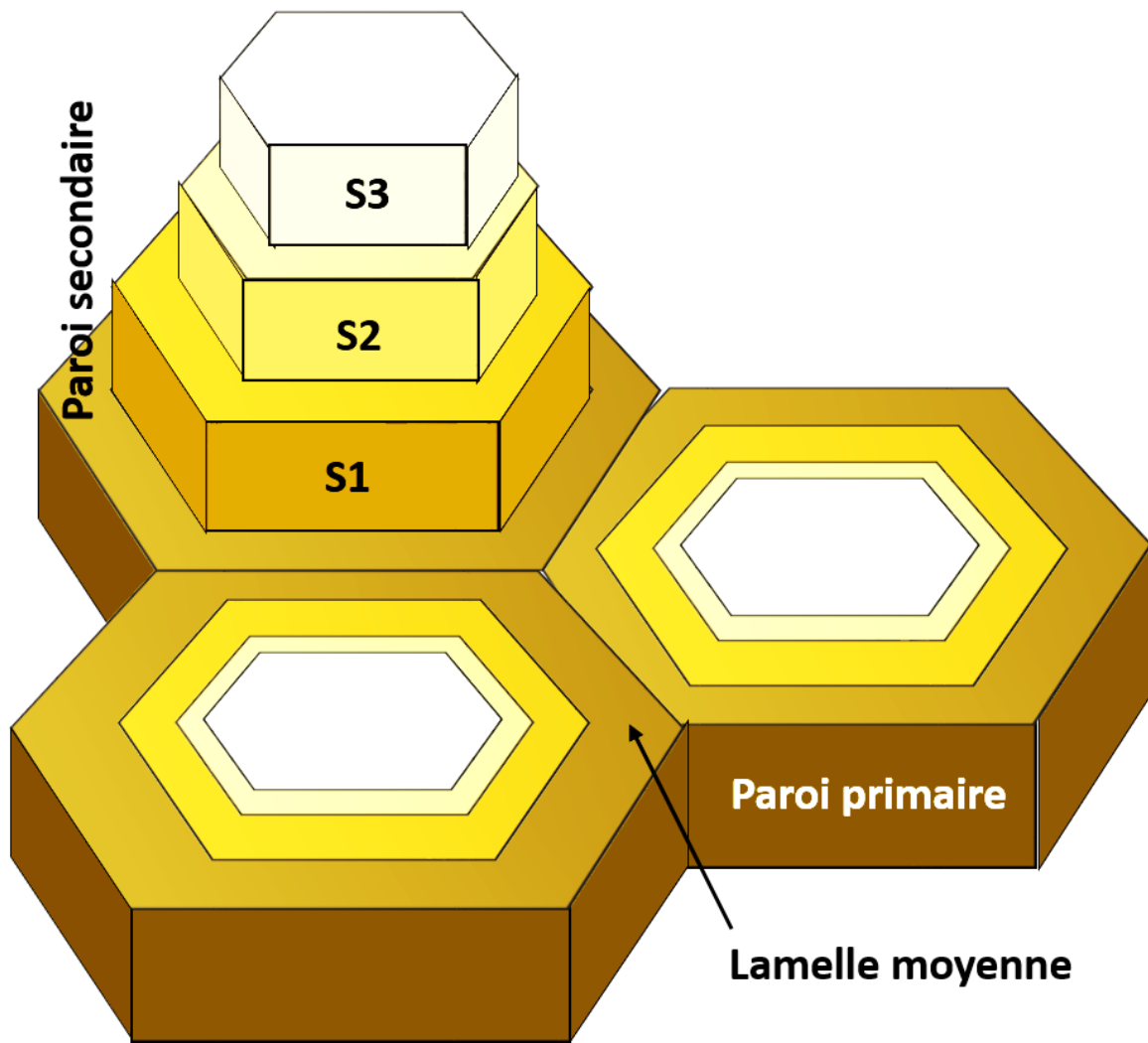


Figure 21. Schématisation de la paroi cellulaire [54].

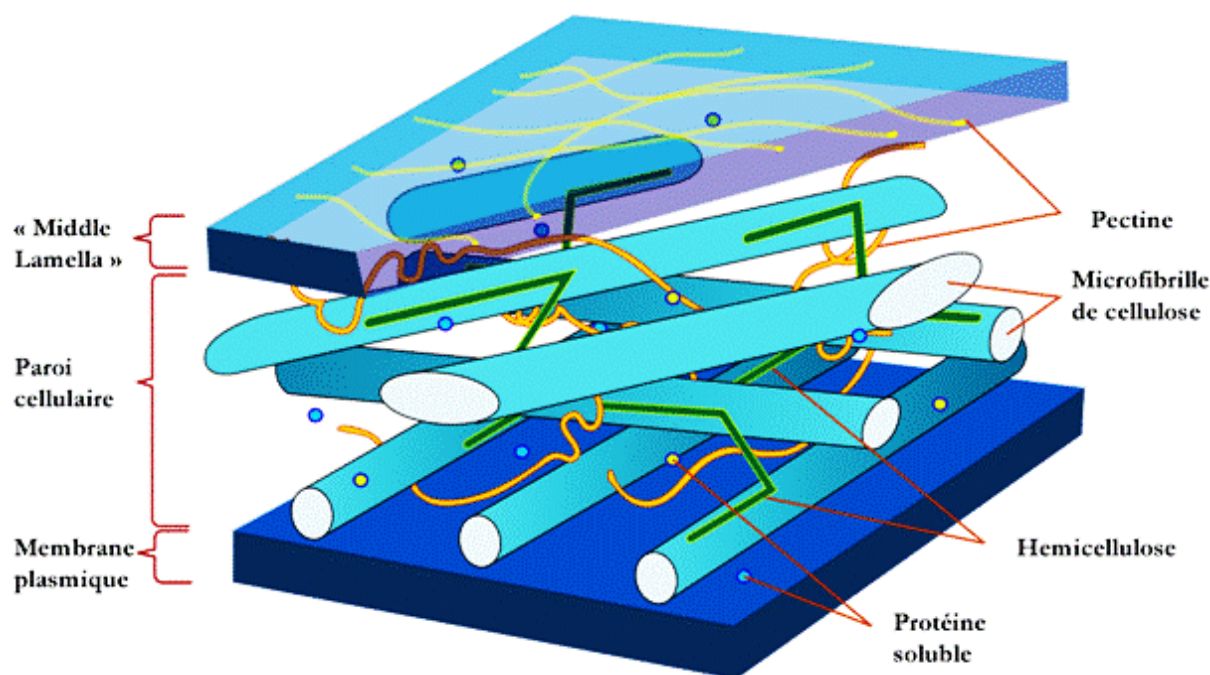


Figure 22. Représentation schématique des interactions des principaux polysides constituant la paroi d'une cellule végétale. La lamelle moyenne est essentiellement composée de pectines. La séparation paroi cellulaire-lamelle moyenne se fait grâce à des composés cellulosiques. La matrice complexe de protéines solubles, pectines, celluloses et hémicelluloses renforce la paroi[55].

Le type I est rencontré chez la plupart des plantes dicotylédones et certaines monocotylédones [55]. La paroi végétale de type I est caractérisée par des quantités à peu près égales de xyloglucanes (XG) et de celluloses. Les XG se fixent aux chaînes de glucanes de la cellulose, permettant d'orienter la microfibrille, en jouant sur la distance séparant deux microfibrilles adjacentes, ou se lient entre eux. Le réseau XG-cellulose est de plus encapsulé dans un maillage de pectines (homogalacturonane) présentant une forte méthylestérification. Les pectines (partie 2.2.2.3) forment la partie amorphe de la paroi et comblent les espaces intracellulaires. Le type II est rencontré chez certaines plantes monocotylédones. Ce type présente une architecture semblable au type I, à cela près que les XG sont remplacés par des glucuronoarabinoxylanes (GAX). Ces structures sont en général pauvres en pectines mais des contributions de charges sont apportées par les résidus glucuroniques de la chaîne de GAX. De plus, ces parois contiennent généralement peu de protéines structurales en comparaison avec le type I. Les parois de type II peuvent cependant accumuler une forte réticulation en développant avec l'âge des réseaux de phénylpropanoïdes [55].

1. La cellulose

La cellulose est une molécule stable, insoluble représentant 15 à 30% de la masse sèche de la paroi primaire. Elle est synthétisée par des organismes aussi différents que les bactéries, les champignons et les plantes. La cellulose est un homopolymère linéaire composé de 2 000 à 25 000 résidus de β -(1-4)-D glucopyranose, dont le cellobiose (dimère de Glc) est le motif répétitif (Figure 1.2).

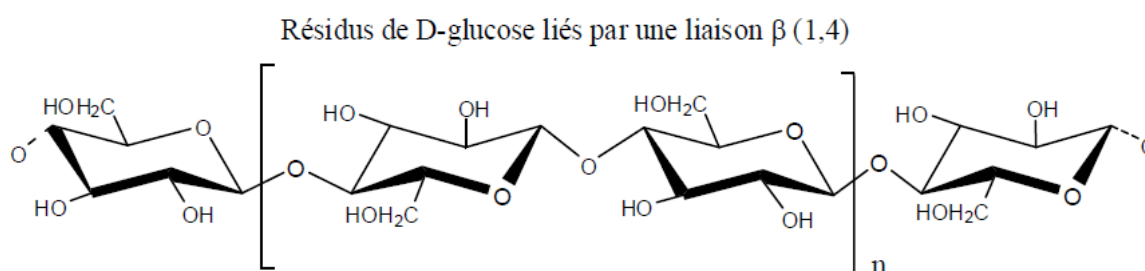


Figure 23 Représentation de la molécule de cellulose[44].

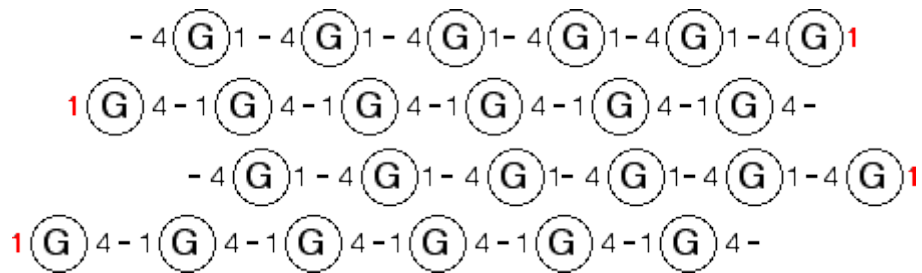
Les chaînes de cellulose ont une forte tendance à s'agréger entre elles en raison de leur constitution chimique et de leur conformation spatiale. La disposition des hydroxyles libres des résidus Glc permet l'établissement de liaisons hydrogènes intramoléculaires, stabilisant la cellulose dans son orientation linéaire, ce qui lui confère une certaine rigidité. L'existence de liaisons hydrogène inter-chaînes conduit à la formation de fibres, ce qui favorise l'établissement d'un état solide ordonné, pseudo-cristallin et permet la formation de microfibrilles. La structure fibrillaire très condensée de la cellulose explique sa résistance mécanique à la traction, ainsi que son caractère non soluble dans l'eau.

La cellulose est synthétisée et arrangée en microfibrilles par des complexes protéiques appelés rosettes, composés de six sous-unités, contenant chacune six cellulose synthases (CesA). Les rosettes effectuent la synthèse de la cellulose au niveau de la membrane plasmique à partir des résidus UDP-D-Glc. Le dépôt de ces microfibrilles est fait de manière orientée et peut changer au cours de la formation de la paroi secondaire. Plusieurs gènes responsables de la synthèse de la cellulose ont été identifiés par l'étude de mutants déficients en cellulose (Somerville, 2006). Certains sont impliqués dans la synthèse de cellulose dans la paroi primaire, d'autres dans la paroi secondaire [44].

1.1. *Forme d'association de molécule de cellulose*

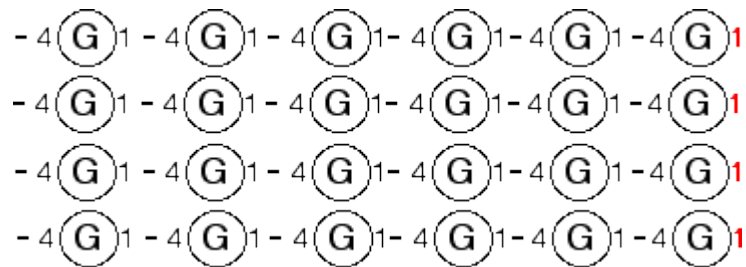
☞ Association antiparallèle de molécules de cellulose.

Elle représente une forme très stable, mais existe seulement dans les celluloses industrielles régénérées après dissolution.



☞ Association parallèle de molécules de cellulose.

C'est le cas de l'association naturelle de la cellulose dans les fibrilles de la paroi.



La cellulose, L'élément majeur du bois connu une importance économique s'étend du textile à l'industrie du papier.

La cellulose est employée directement ou indirectement (dans ce cas, souvent par réaction avec l'acide nitrique) dans la fabrication du papier, des textiles, de certaines ouates et soies artificielles, de certains transparents (acétate), du celluloid (anciens films photographiques) et de certains explosifs. [2].

Tableau 3 : Degré de polymérisation de la cellulose de différentes origines [44]

Types de Celluloses	Degré de polymérisation (DP)
Coton natif	Jusqu'à 12000
Coton purifié	300-1500
Linters coton	6500
Lin	8000
Ramie	6500
α -Cellulose isolée à partir de bois	800-1100
Pâte à dissoudre	600-1200
Pâte d'épicéa	3300
Pâte de hêtre	3050
Pâte de tremble	2500
Cellulose bactérienne	2700
Filaments et fibres de cellulose régénérée	250-500
Poudres de cellulose (Préparés par hydrolyse Partielle et désintégration mécanique)	100-200

2. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses regroupent tous les polysaccharides présents dans les parois des cellules végétales qui ne sont ni cellulosiques, ni pectiques. Elles possèdent une structure commune constituée par un polymère de résidus de β -(1-4)-D-glycopyranose (ex. Glc, Man, et/ou Xyl) sur laquelle viennent se greffer de courtes chaînes de polysaccharides de natures diverses, composées des unités pyranosyle, furanosyle ou d'acides uroniques (ex. acide glucuronique, acide 4-O-méthylglucuronique). Contrairement à la cellulose, les unités glucidiques peuvent s'agencer de multiples façons dans les hémicelluloses, ce qui aboutit à une grande diversité

structurale. Cette diversité dépend de l'origine botanique, de l'âge des cellules et de leur localisation dans la paroi végétale.

Les polymères hémicellulosiques s'associent à la cellulose par des liaisons non covalentes et permettent ainsi aux microfibrilles cellulosiques d'être indirectement, mais solidement reliées les unes aux autres. Ces polymères peuvent également établir des liaisons covalentes avec les pectines **acides**. Leur extraction de la paroi se fait par des solutions alcalines.

Dans la paroi primaire des dicotylédones, les plus abondants et les plus étudiés des polymères hémicellulosiques sont les xyloglucanes (XG). Selon le stade de développement et l'espèce végétale considérée, d'autres polymères hémicellulosiques peuvent être rencontrés tels que : les xylanes, les β -(1-4)(1-3) glucanes et les mannanes [44].

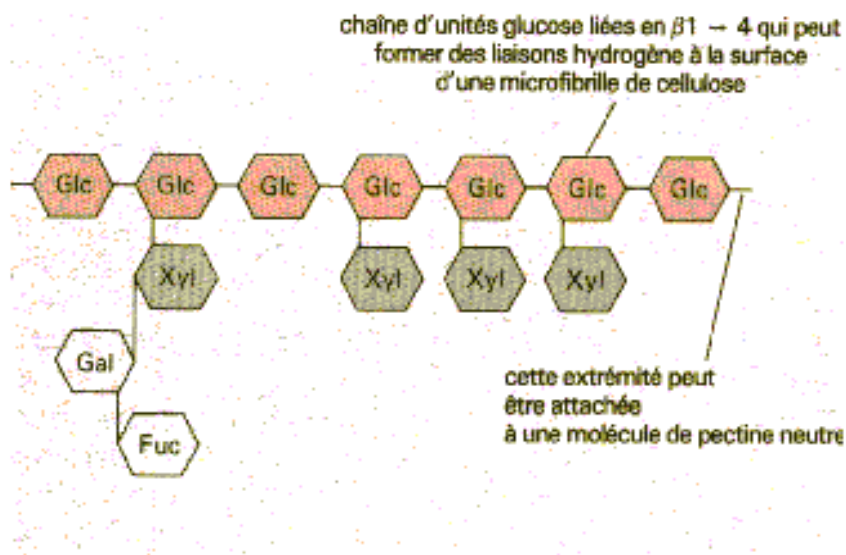


Figure 24: Exemple de molécule d'hémicellulose [2].

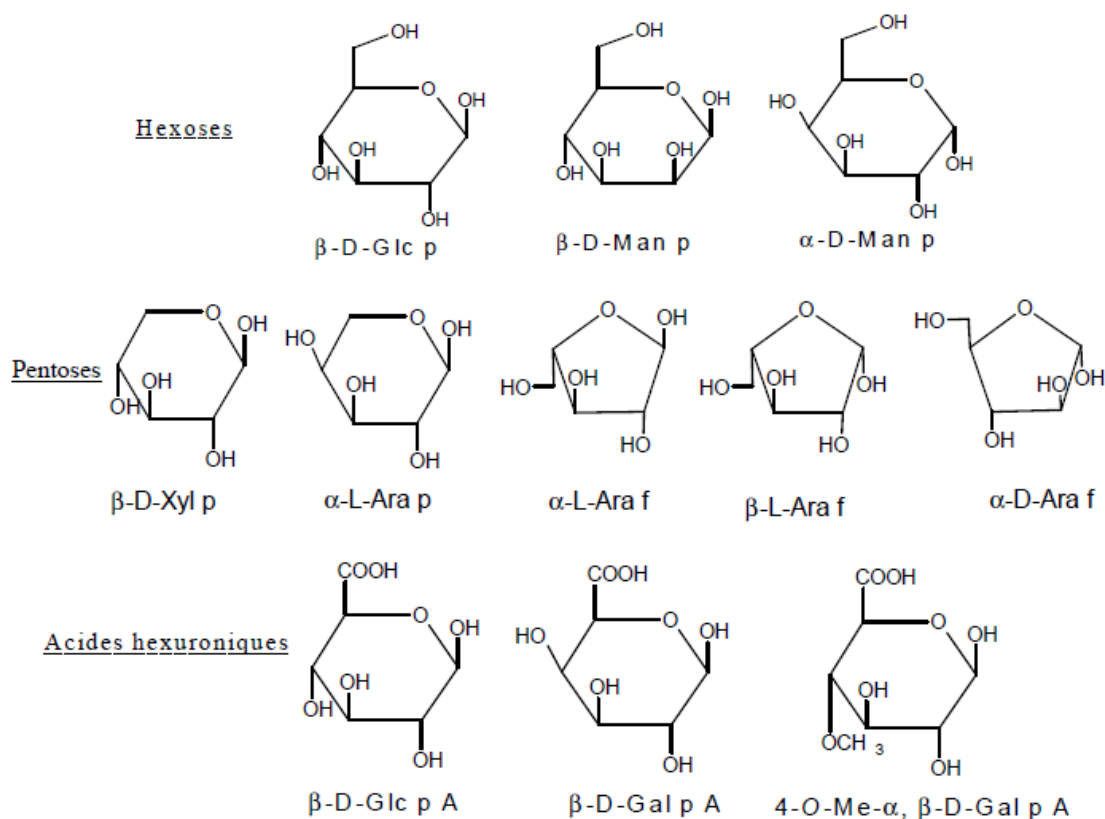


Figure 25 Principaux glucides constituant les hémicelluloses [57]

Les hémicelluloses ont aussi un intérêt économique important dans le domaine alimentaire et pharmaceutique notamment la xylose qui connaît plusieurs applications, il entre dans la préparation des alcools tels que le butanol qui est obtenu par le mélange de l'acétone avec la xylose. En effet ces propriétés de sucre non cariogènes forme un édulcorant intéressant comme substituant de sirop de sucre [2].

Dans le domaine alimentaire, la xylose est utilisée dans l'industrie de bonbons sans sucre, et dans le domaine industriel, il est considéré comme précurseur de Furfural et des polyols furaniques et aussi comme un agent de tannage.

3. Les pectines

Les pectines sont les constituants majeurs de la paroi primaire des dicotylédones (50% de la masse de la matière sèche [45]). Elles sont également abondantes dans la lamelle moyenne. Au niveau de la paroi secondaire, elles sont quasiment absentes [46].

Les pectines constituent un ensemble complexe de macromolécules. Elles sont constituées d'une chaîne principale et de chaînes secondaires branchées. Les monomères sont variés ainsi

que les types de branchements. La chaîne principale est constituée d'acide galacturonique. Elle constitue un acide polygalacturonique (**Figure 26**).

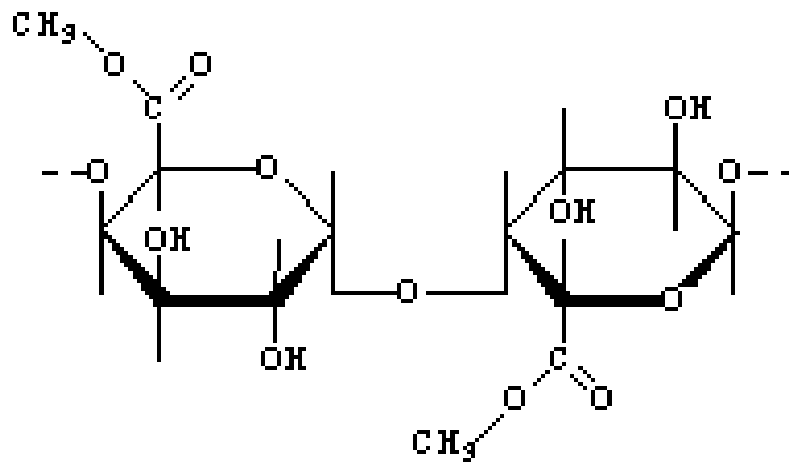


Figure 26 : Acide polygalacturonique

Des motifs de rhamnose peuvent s'intégrer dans la chaîne principale de l'acide polygalacturonique par des liaisons β (1 \rightarrow 4) et β (1 \rightarrow 2), cet ose est représenté en alternance avec cet acide, ce qui crée une déviation de 90° de l'axe de la chaîne pectine d'où le nom de « Coude pectique » ce sont les rhamnogalacturonanes en Zig Ziag. (**Figure 27**).

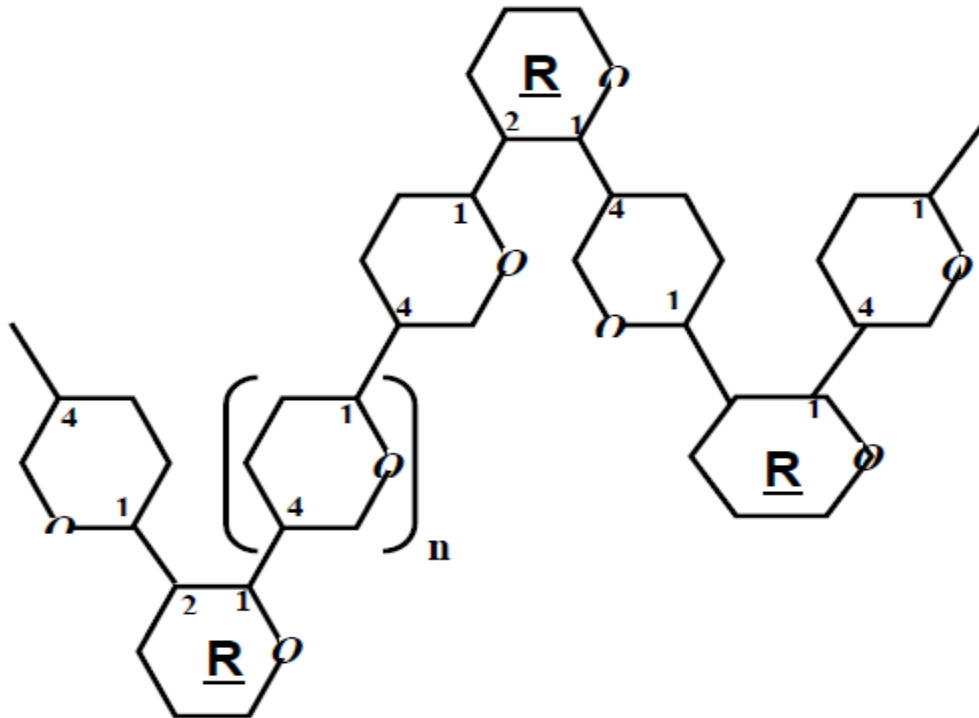


Figure 27 Schéma de principe de la structure des substances pectiques : localisation du rhamnose (R) [2]

L'abondance du calcium dans certaines parois végétales conduit à la formation de gels de pectates de calcium. Les pectines faiblement méthylées sont capables de se lier avec les cations divalents de calcium en formant la structure en « Boîte à l'oeuf »

Cette structure ne peut exister que dans une région homogalacturonique de la molécule pectique.

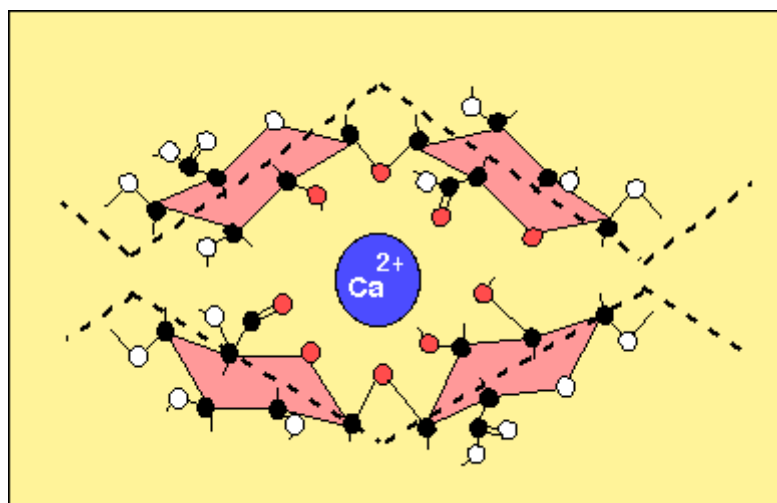


Figure 28: Modèle de la "boîte à oeuf". Un ion calcium peut se lier aux oxygènes de quatre acides galacturoniques et ainsi provoquer la liaison de deux chaînes. [56]

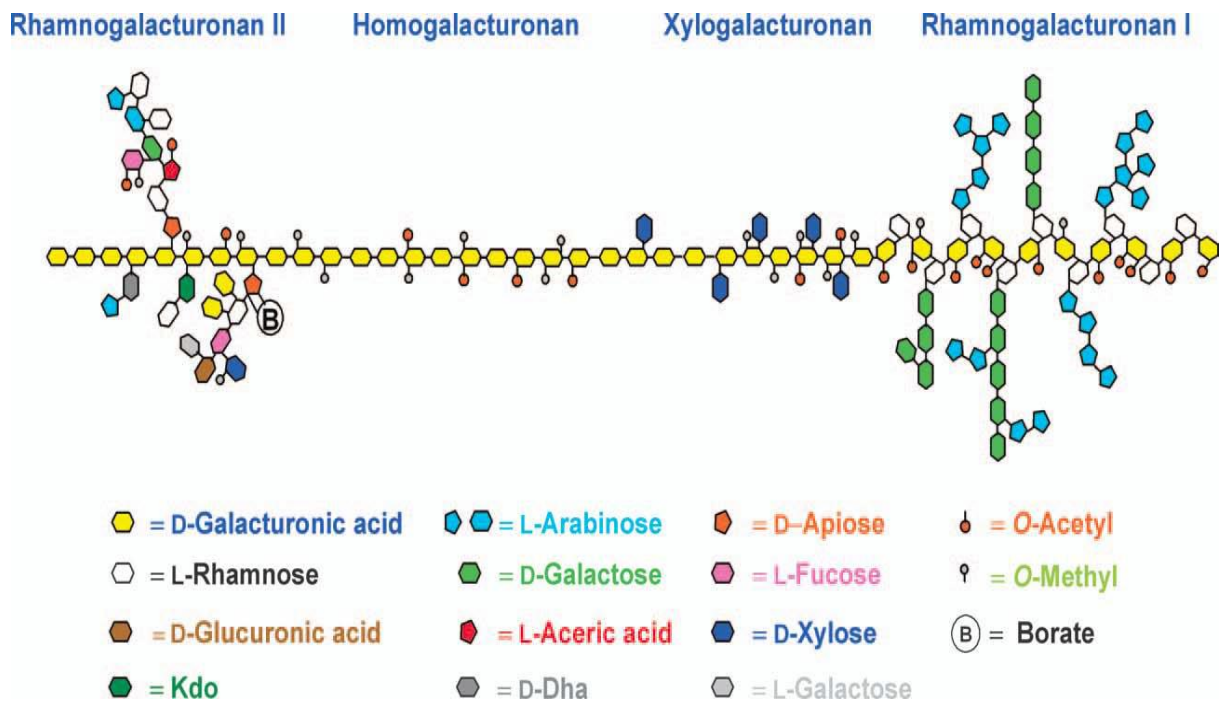


Figure 29:Modèle de structure des pectines [47]

Schéma simplifié montrant les différents domaines pectiques (HG, RG I, RG II et xylogalacturonane) et leurs agencements possibles au sein de la paroi.

Les rôles des pectines sont très nombreux au cours du développement et en réponse aux contraintes de l'environnement. En effet, la matrice pectique constitue un réseau adapté à l'expansion cellulaire du fait de son caractère hydrophile qui rend la paroi plastique.

Elle régule également la porosité, le pH et la charge globale de la paroi et favorise l'adhésion entre les cellules. Les pectines sont également impliquées dans les mécanismes de défense et de signalisation [44]

Les pectines sont très importantes dans l'industrie agroalimentaire, une fois extraites des produits végétaux elles sont :

- utilisées industriellement comme additifs alimentaires, stabilisants, épaississants et gélifiants depuis longtemps dans la fabrication des confitures, de gelés, de marmelades et de confiseries gélifiées [48]

- les pectines, comme la cellulose ont des importances médicinales car elles sont nécessaires à la digestion, leur rôle est de nettoyer l'intestin en se gorgeant d'eau et en poussant les aliments vers le colon (comme le ferait un balai avec la poussière). Elles provoquent les contractions de l'intestin et accélèrent aussi la digestion.

- les pectines sont utilisées pour l'élimination du radio nucléides et des métaux lourds de l'organisme [49].

4. Les lignines

Les lignines sont les principales constituants du bois, elles représentent 20 à 30% de la biomasse végétale. Après la cellulose, les lignines représentent le deuxième composé organique de la biosphère et une ressource naturelle renouvelable et abondante [50].

Les lignines sont un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes.

Elles résultent de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques (**Figure 30 et 31**).

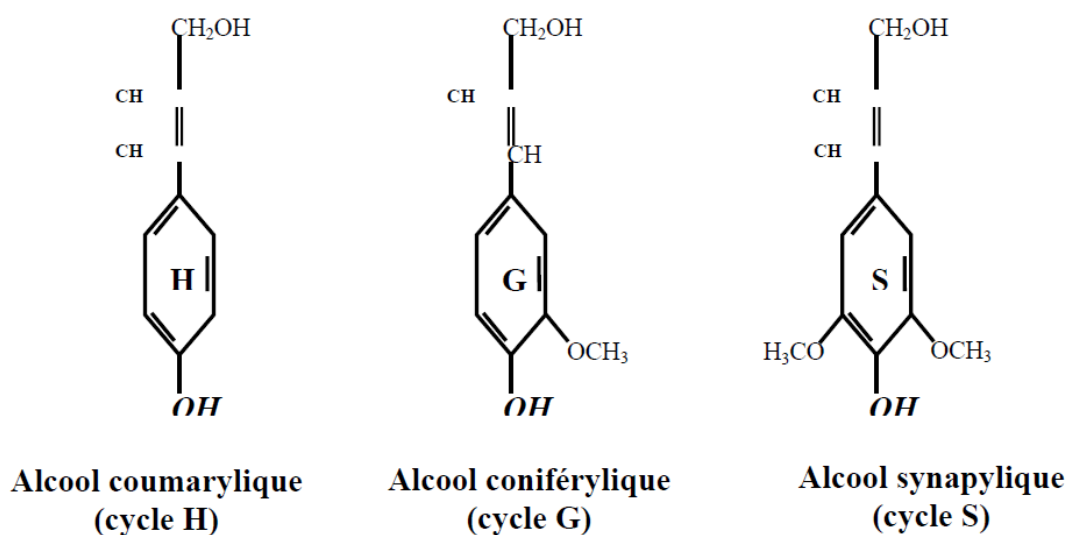


Figure 30 : Structure des alcools [2].

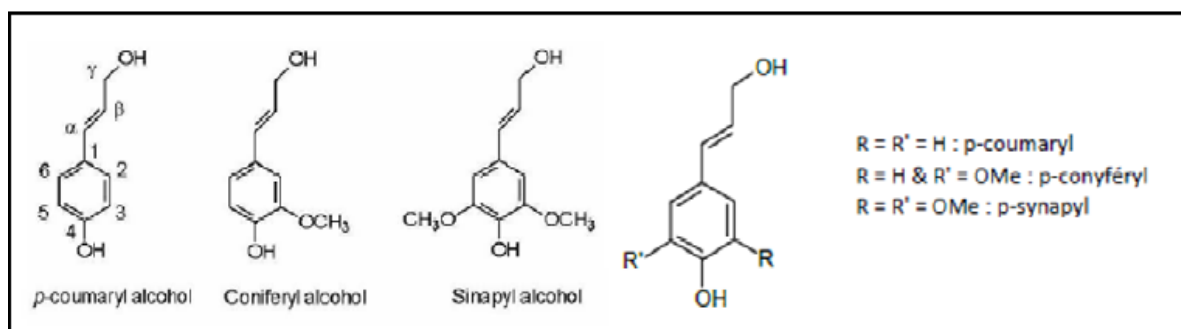


Figure 31 modèle lignine et les principaux alcools précurseurs.

Les lignines sont utilisées dans :

- ❖ l'élaboration de plastiques thermostables [51]; [52].
- ❖ Le remplacement du noir de carbone dans la préparation de caoutchouc renforcé type styrène-butadiène, ces lignines sont utilisées aussi dans la fabrication des peintures [53].
- ❖ l'industrie agro-alimentaire, confiserie et pâtisserie (Vanilline qui est une substance aromatique de base de la vanille, une source intéressante de matières premières organiques après transformation ou dégradation des chaînes polymériques des lignines.

5. L'autre constituant de la paroi (les protéines pariétales)

La paroi primaire contient aussi de petites quantités de protéines, la protéine majeure contient un grand nombre de résidus d'un acide aminé rare : l'hydroxyproline (ex : l'extensines).

Cet acide aminé se rencontre dans le collagène et dans la matrice protéique présente à l'extérieur des cellules animales. Chez les végétaux, l'hydroxyproline intervient surtout dans l'extension cellulaire des dicotylédones.

De nombreux résidus sérine liés à de courtes chaînes latérales polysaccharidiques sont liés à l'extensine pour former des glycoprotéines.

Ces derniers sont étroitement intégrés dans la matrice polysaccharidique complexe de la paroi (Figure6). Les constituants pariétaux constituent un réseau moléculaire bien intégré.

Des protéines enzymatiques ont été trouvées au niveau de la paroi, telles que les glucanases qui interviennent dans la dégradation de la callose, les peroxydases qui interviennent dans le processus de rigidification des parois, des pectines méthylésterases qui déméthylent les acides galacturoniques méthylés des pectines et des hydrolases [2].

PARTIE I

CHAPITRE III

Données bibliographiques

Etude Thermophysique

I - La Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)) est la technique de mesure la plus populaire pour détecter des transitions endothermiques et exothermiques comme la détermination des températures de changement d'état et d'enthalpie des solides et des liquides. Par conséquent, l'échantillon et la référence sont maintenus à peu près la même température pendant toute l'expérience et on peut alors mesurer le flux de chaleur.

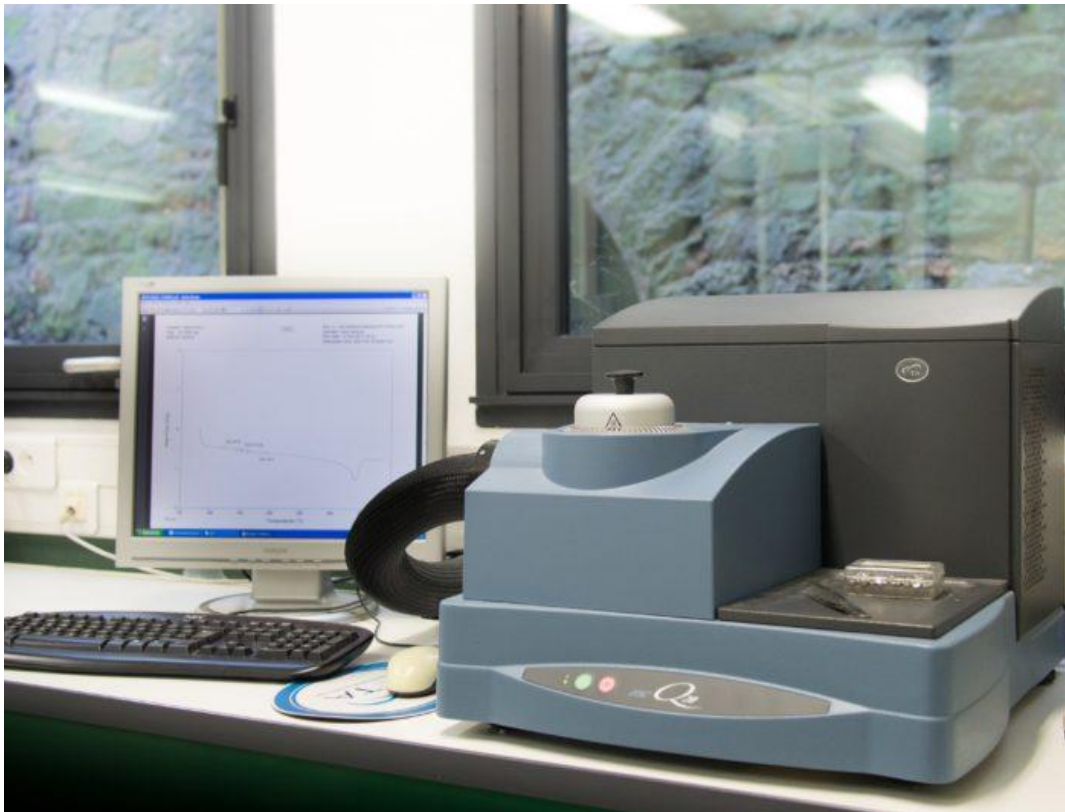


Figure 32: Exemple d'un appareil DSC Q800 du fabricant TA[®] instruments

Elle permet de déterminer des transitions de phase comme:

- la température de transition vitreuse (T_g en anglais pour Glass transition);
- la température de fusion et de cristallisation;
- l'enthalpie de réaction [57].

I.1 Principe de la DSC

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. La fusion d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse en sont des exemples.

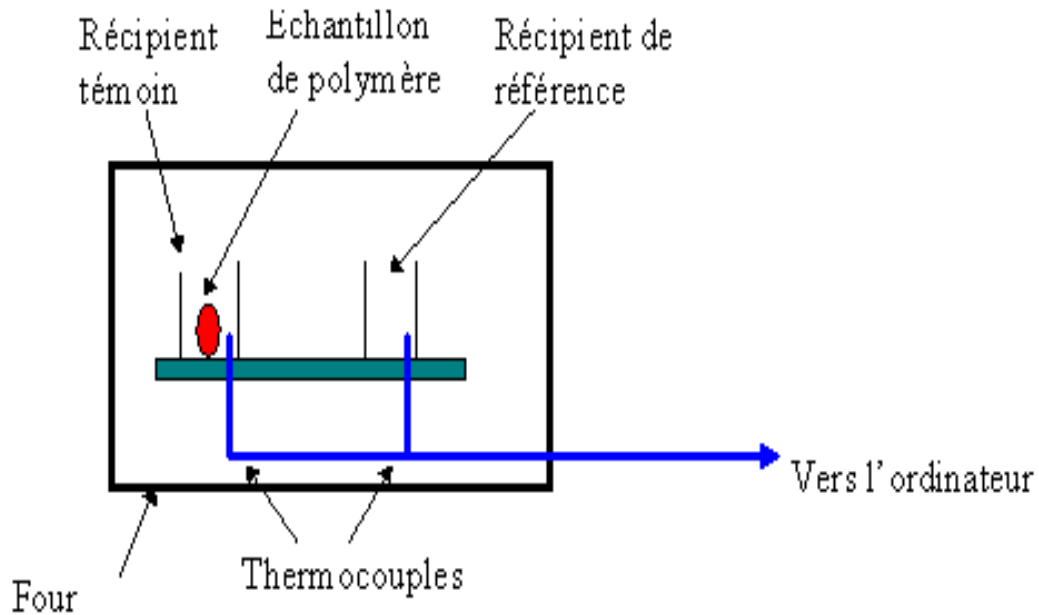


Figure 33: Principe de fonctionnement de la DSC [58]

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, où on met notre échantillon de polymère. L'autre, laissé laissé vide, est appelé le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque $10^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

I.2 La courbe DSC

I.2.1 La température de transition vitreuse :

Lorsque nous commençons à chauffer notre échantillon de polymère, et après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, comme le montre la figure 31. Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Il est à signaler que le changement ne se produit pas instantanément, mais ait lieu sur une plage de températures. Cela rend la détermination exacte de T_g plutôt difficile, la méthode des tangentes est la méthode la plus utilisée pour détermination de la T_g . [60].

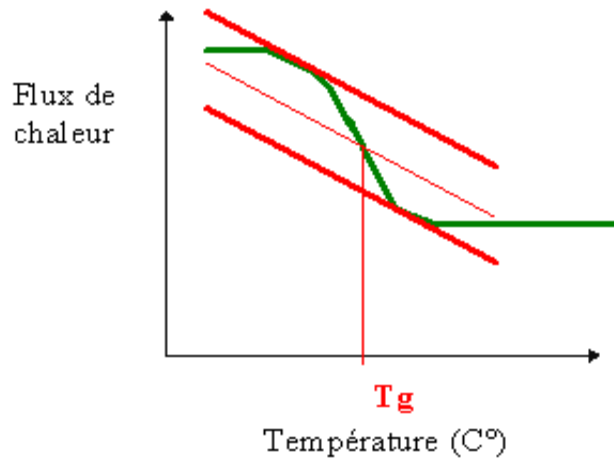


Figure 34 : Exemple typique d'une T_g [61]

1.2.2 La température de Cristallisation :

Lorsqu'on continue de chauffer notre échantillon et au-dessus de la température de transition vitreuse, les polymères deviennent très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent. A une certaine température, ils gagnent assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux. Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

La température au point le plus haut est appelée Température de cristallisation du polymère : T_c . Il est également possible de mesurer l'aire du « pic », qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère. Mais n'oublions pas le plus important, cette hausse nous indique que le polymère peut se cristalliser. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, on n'obtiendra pas de hausse sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas. [62].

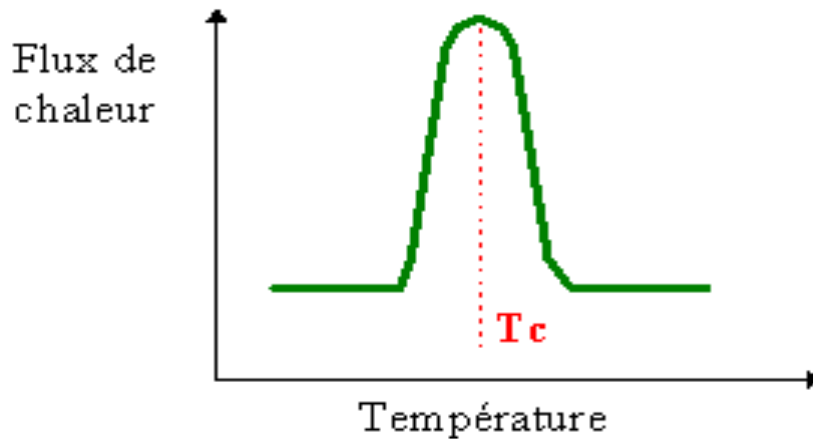


Figure 35 : Exemple typique d'une T_c

1.2.3 La température de fusion :

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation T_c, nous atteindrons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère T_f, ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement. A ce moment-là, la température du polymère ne s'élèvera pas tant que tous les cristaux n'auront pas fondus. Cette absorption de chaleur pendant la fusion (baisse de température au niveau du thermocouple du récipient témoin) apparaît sous la forme d'un grand creux sur notre courbe de DSC [63].

Ainsi, nous pouvons mesurer la chaleur latente de fusion en mesurant l'aire de cette crête. La température la plus basse du creux est appelée température de fonte du polymère, T_f.

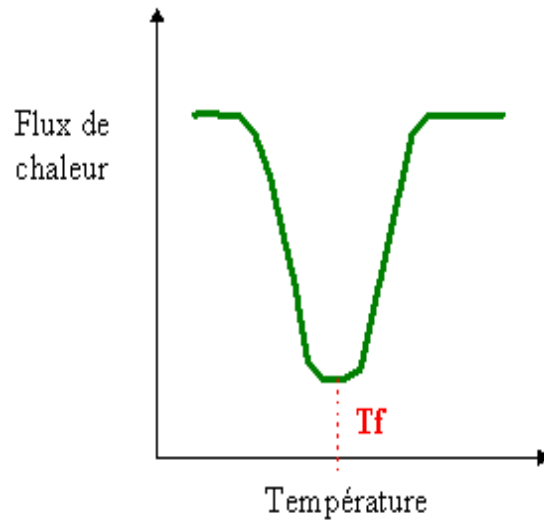


Figure 36: Exemple typique d'une T_f

Une courbe de DSC ressemble donc généralement à celle présentée dans la figure suivante (ici, celle du P.E.T):

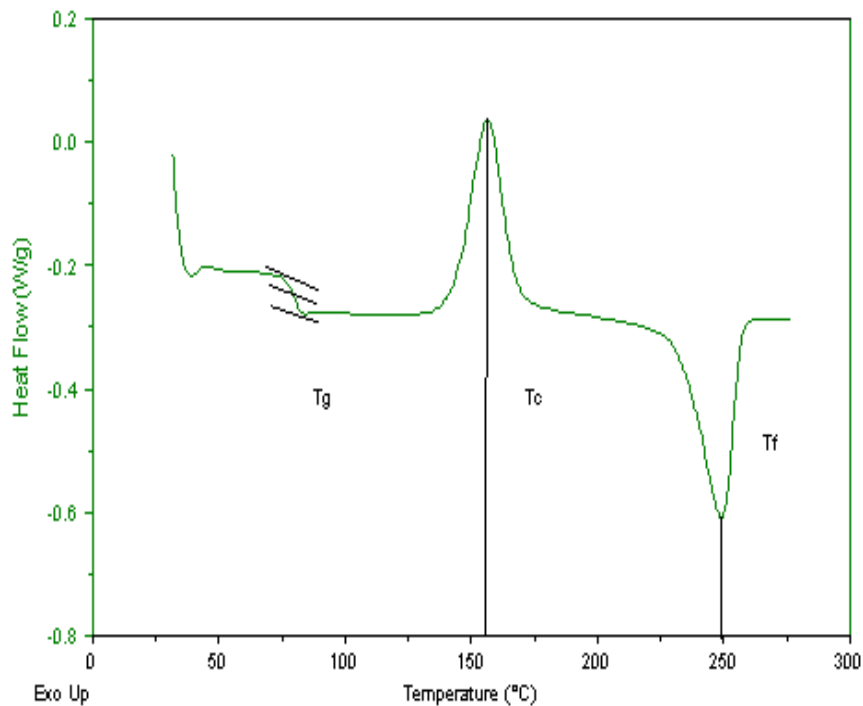


Figure 37 : Courbe générale d'une analyse par DSC [64.]

Il est à noter que généralement, les courbes de DSC ne comportent pas toutes ces 3 étapes.

Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes décrites plus haut.

II - La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique est aujourd'hui très employée dans l'industrie pour l'analyse de pollutions ou le contrôle en ligne de processus (également pour trier des matériaux en vue de leur recyclage). Elle permet en effet l'identification de composés organiques, quel que soit leur état (solide, liquide ou gaz.....) On peut en respectant certaines conditions, déterminer également la teneur d'une substance dans un mélange

Mais de nos jours, les applications de la spectroscopie infrarouge connaissent un essor fabuleux depuis l'introduction des méthodes interférométries, où les appareils modernes sont basés sur un interféromètre de type Michelson, et grâce notamment à l'opération de traitement mathématique de l'interféro-gramme par des algorithmes rapides de transformée de Fourier permettant la reconstruction d'un spectre en fréquence. Cette révolution a donné naissance à une nouvelle génération d'instrument à la fois performant en vitesse d'acquisition et en sensibilité

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle est largement utilisée pour la caractérisation des polymères [13-18]. Elle permet par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Cette méthode d'analyse simple à mettre en œuvre est non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface [65].

II.1. Principe

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la *Théorie des Groupes*. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'ondes que le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La **figure 38** décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [66].

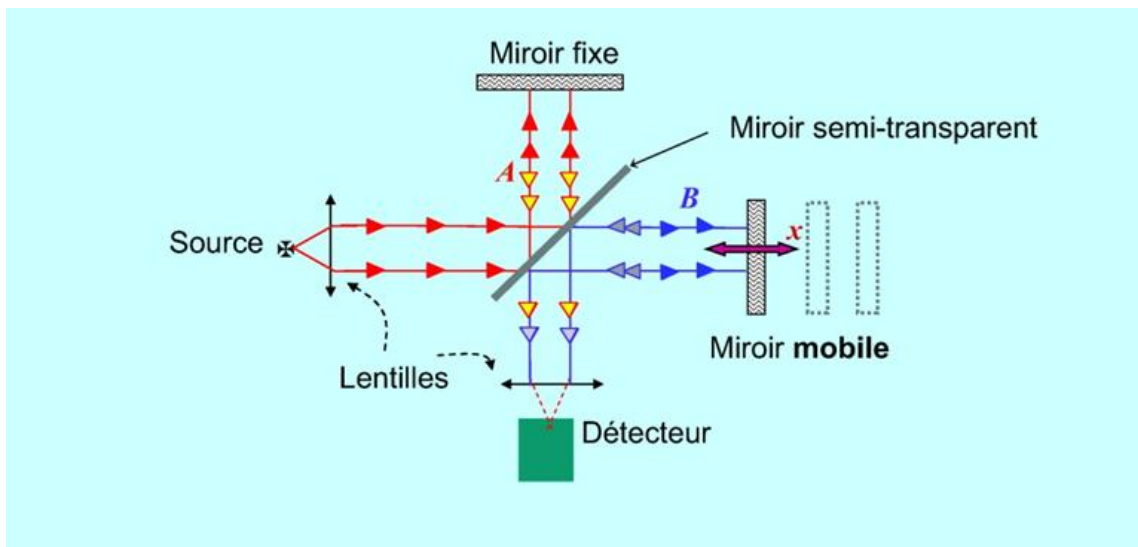


Figure 38 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [67]

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée **transformée de Fourier**. La transformation de l'interférogramme en spectre est effectuée automatiquement par le logiciel de pilotage de la mesure.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [68]:

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde, que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

PARTIE II

CHAPITRE I

Matériels & Méthodes

A. Etude des polysaccharides pariétaux des feuilles de l'Arganier

1- Le matériel végétal

Les feuilles d'Arganier (*Argania spinosa L.*) qui ont fait l'objet de cette étude ont été Collectées au mois de juin 2007, sur un pied adulte d'âge inconnu dans la région de Tindouf, Au sud ouest Algérien. (La zone sèche, qui est l'une des espèces prédominantes poussant dans cette zone) a été séchée (50 ° C pendant 72h), puis broyée en une poudre fine et utilisée pour extraire les parois cellulaires.

2-Préparation du résidu de paroi cellulaire (RPC)

Le résidu de paroi cellulaire (RPC) est obtenu par la méthode de Harche et al. (1991) qui consiste à éliminer les lipides, les protéines, les tanins, etc ...

50 g de poudre de feuilles d'Arganier sont introduits dans un erlenmeyer contenant un Mélange éthanol/toluène (V-V) et mis sous agitation pendant 14h. Cette opération est Répétée deux fois pour éliminer le maximum d'impuretés cytoplasmiques (lipides, etc.....).Après filtration sur toile à bluter, le résidu est placé dans l'éthanol sous agitation pendant 2hPour éliminer les traces de toluène, le résidu est ensuite rincé trois fois à l'eau distillée pour Éliminer l'éthanol, puis séché à l'étuve à 60°C après avoir été lavé à l'acétone et pesé.

3-Extraction des pectines pariétales

Les polysaccharides pectiques ont été extraits séquentiellement de résidu de paroi cellulaire par de l'eau à 100° C deux fois durant 2 heures (2 x 2 h à 100 ° C) Les résidus obtenus sont ensuite traités par une solution aqueuse d'agent chélateur de calcium 1% EDTA (acide éthylènediamine tétra acétique) (pH 6,8, 2 x 2h à 80 ° C). Ensuite, on maintient dialyse contre l'eau distillée à température ambiante. Tous les extraits ont été précipités par addition de 2 volumes de 95% d'éthanol. Les précipités ont été éliminés par centrifugation (11000 tr / min pendant 0,5 h) résultant, respectivement, dans une pectine soluble dans l'eau de feuilles d'Arganier (P1.EAU) et une pectine soluble dans la chélation de feuilles d'Arganier (P2.EDTA). Le schéma d'extraction est donné en **Figure 39**

4-Extraction des hémicelluloses

Le résidu final résultant de l'extraction de pectine est ensuite extrait séquentiellement deux fois avec 500 ml de solutions de KOH 1 M et 4 M contenant du NaBH₄ 20μM pendant 14 h à température ambiante. Les extraits ont été acidifiés avec de l'AcOH à 20% jusqu'à pH 6 et dialysés abondamment pendant une nuit contre de l'eau distillée, concentrés, respectivement, dans une AL-hémicellulose provenant du KOH 1 M et 4 M. Le résidu insoluble alcalin a été séché à l'étuve (fraction appelée F1.KOH 1M, F1.KOH 4M). Le schéma d'extraction est donné à la figure 39

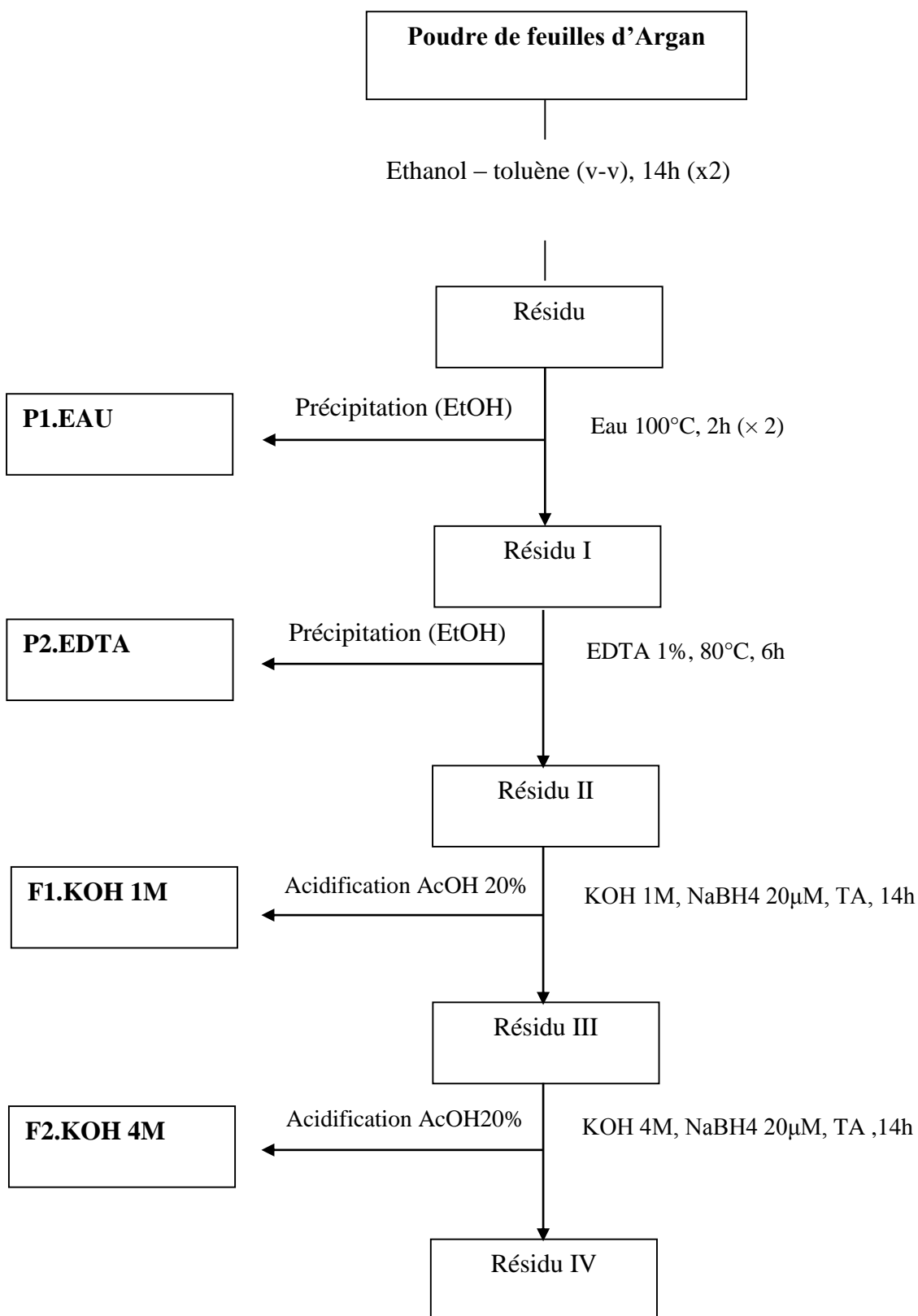


Figure 39. Schéma d'extraction des polysaccharides pectiques et hémicellulosiques

B. Etude thermo physique

1. Matériaux

Une plante est un matériau végétal composite constitué majoritairement de quatre macromolécules : la cellulose, la lignine et l'hémicellulose et pectine. La détermination des propriétés physiques de la plante naturelle ou modifiée implique l'étude préalable de ces constituants.

2. Méthodes

Dans le cadre de cette étude, les techniques de caractérisation physicochimique utilisées pour déterminer la stabilité thermique et la structure physique des matériaux sont l'Analyse thermophysique. L'identification des différents échantillons est observé par la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en fonction du temps. Les spectres Infrarouge des différents échantillons sont également établis et comparés. La technique de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) nous permet de voir le comportement thermique de ces polysaccharides.

2.1- Caractérisation thermo physique

2.1.1 Analyse Thermogravimétrique spectroscopie infrarouge

2.1.1 Banc de caractérisation par FTIR

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé pour l'acquisition des spectres infrarouge des films élaborés par les deux techniques utilisées dans notre étude (PECVD et PVD) est un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type Thermo Nicolet Avatar 360 doté d'un laser de type He-Ne de longueur d'onde 632.8 nm. Il permet l'obtention du spectre pour une gamme de nombre d'onde allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Le spectre final correspond à une moyenne de 30 à 60 balayages enregistrés.



Figure 40 : spectrophotomètre FTIR de type Thermo Nicolet Avatar 360

2.1.1.1 Principe de mesure Spectroscopie FTIR

Exposer l'échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'IR moyen. Certains d'entre eux provoquent des modifications de l'état énergétique vibrationnel de la molécule étudiée. Traiter le signal obtenu pour faire apparaître les bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées, celles dont l'énergie a été convertie en énergie vibro-rotationnelle. Essayer ensuite sur le spectre d'absorption ainsi obtenu d'identifier des bandes qui caractérisent les modes normaux de vibrations de groupes d'atomes et de groupements fonctionnels remarquables, présents dans la molécule.

2.1.1.2 Préparation des échantillons

L'échantillon à analyser va être éclairé à différentes fréquences dans le domaine du proche infrarouge, ce qui va entraîner des vibrations dites harmoniques et de combinaisons au niveau des liaisons entre les atomes. Ces vibrations sont donc dues à un changement de niveau d'énergie entraîné par l'absorption de la lumière des liaisons telles que C-H, N-H, O-H, C-N dans le domaine du infra rouge.

Les spectres ainsi obtenus sont difficilement interprétables car chaque pic d'absorption obtenu ne correspond pas à une liaison particulière ou à une caractéristique donnée (pourcentage de cellulose ...). C'est pourquoi en parallèle sont réalisés des dosages sur un certain nombre d'échantillons caractéristiques d'une population donnée afin d'établir un modèle de calibration, de corrélation par des procédés mathématiques.

Les spectres obtenus pourront par la suite directement être reliés à des analyses chimiques. Cette technique est utilisée dans les laboratoires de recherches ou autres (industrie) même si un long travail sur l'établissement et la mise en place de la calibration doit être effectué car elle présente aussi de nombreux avantages.

En effet, c'est une méthode rapide (30s par échantillon pour la prise de spectre), non destructive, l'échantillon peut donc être récupéré intact après l'analyse, elle nécessite peu de matière (4 à 5 grammes de extrait par exemple suffisent par échantillon). Néanmoins, les mesures sur les substances minérales ne sont pas possibles car elles reposent sur l'absorption du rayonnement par les molécules organiques et les substances présentes à l'état de traces ne sont pas détectables car leur signal spectral est trop faible. J'ai effectué les mesures sur six échantillons de l'extrait de l'arganier avec un spectromètre IR en mode réflexion.

2.1.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Nous avons utilisé un appareil DSC de la société TA Instruments model 2920 (**figure 41**).

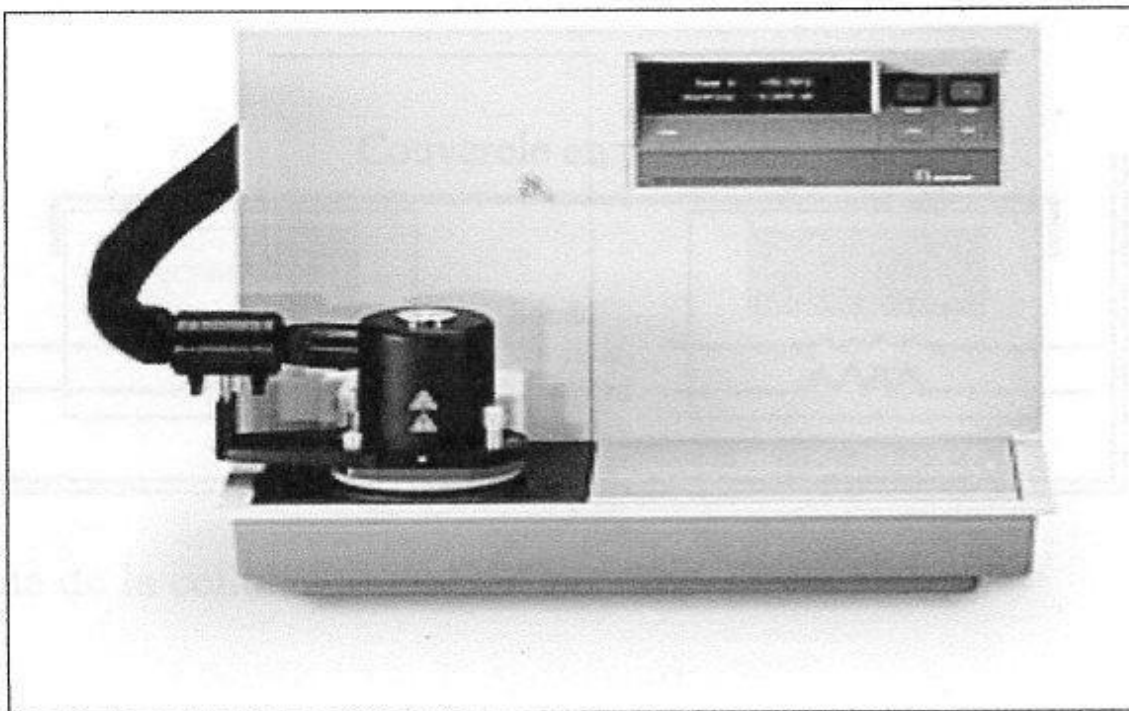


Figure 41 DSC TA Instruments 2920 CE.

Ce calorimètre est composé d'une cellule de mesure à une seule cavité avec deux plates formes de thermocouples (plateforme pour capsule de référence et plateforme pour capsule à échantillon), voir le schéma de la cellule de four DSC (**figure 42**).

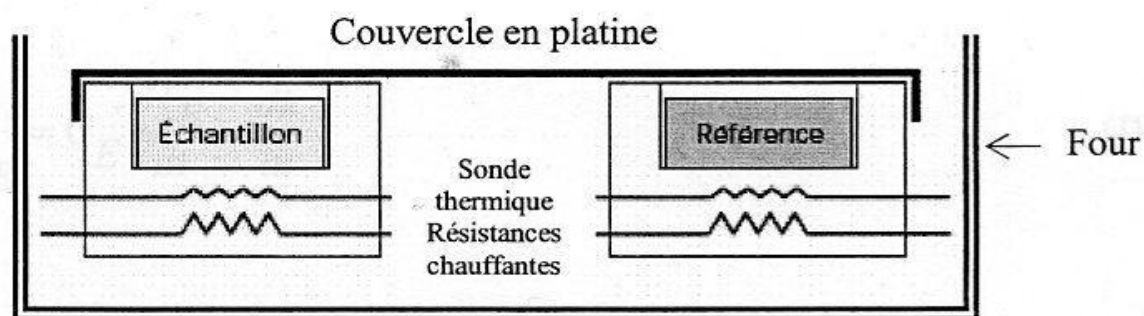


Figure 42 Schéma de la cellule de four DSC

L'appareil est piloté par un ordinateur muni un logiciel d'utilitaire TA Instruments control, et les thermo grammes obtenus sont analysés par un logiciel de traitement données de TA Universal Analysis.

La DSC est à programmation linéaire en température selon l'équation : $T = T_i + t (dT/dt)$ avec T_i température initiale (°C) ; t , temps (minutes) ; $(dT/dt) = b$, la vitesse de programmation de température (°C/min). Le calorimètre mesure directement les échanges thermiques qui ont lieu entre, d'une part, le bloc thermostatique et, d'autre part, chacun des creusets (échantillons et référence).

2.1.2.1 Principe de mesure du DSC

Un système qui subit une transformation de phase sous l'effet de la chaleur, voit sa température évoluer différemment de celle d'un matériau inerte à la chaleur. En conséquence dans un calorimètre différentiel, on mesure la différence de température (ΔT) qui s'établit entre le matériau qui subit la transformation (échantillon) et le matériau inerte ou bien le creuset vide (la référence).

La chaleur échangée au cours de la transformation est définie comme suit:

$$Q = m.C_p. \Delta T \text{ (I-8)}$$

Avec :

Q , quantité de chaleur échangée (J) ; ΔT , différence de température (K) ; C_p , capacité thermique massique (J.K⁻¹.g⁻¹) ; et m , masse de l'échantillon (g) ; Les effets thermiques liés à différentes perturbations (environnement de calorimètre ; régulation de température) dans la calorimétrie différentielle, sont compensés par un montage différentiel où sont mesurés les échanges thermiques entre les deux creusets échantillon (E) et référence vide (R). Des dispositifs thermoélectriques mesurent la différence de température ΔT entre les deux creusets ($T_E - T_R$), ainsi que les différences de température ($T_E - T$) et ($T_R - T$) entre chacun des creusets et l'enceinte thermostatique du calorimètre.

2.1.2.2 Étalonnage du DSC

L'étalonnage de l'appareil est procédé dans les mêmes conditions opératoires que les analyses effectuées, en utilisant de l'indium ultra pur. En effet, selon la littérature, l'étalonnage de l'appareil doit être effectué avec des matériaux de référence comme, le galium, le bismuth, l'aluminium, le zinc, l'étain ou l'indium, à condition que ces matériaux soient de grande pureté. L'étalonnage du DSC est effectué comme détaillé dans le paragraphe suivant :

A. Étalonnage de la ligne de base

Pour réaliser l'étalonnage de la pente de décalage de la ligne de base, la cellule vide du DSC doit être chauffée dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser, c'est-à-dire dans le même intervalle de température et la même vitesse de chauffage. Nous présentons sur la **figure 43**, l'allure générale de la courbe d'étalonnage de la ligne de base. Cette figure montre deux courbes de flux de chaleur correspondant à un chauffage réalisé dans l'intervalle de 25 à 400 °C. Cet étalonnage permet ainsi de déterminer la pente de décalage requise pour aplanir la ligne de base et réduire à zéro le signal de flux de chaleur.

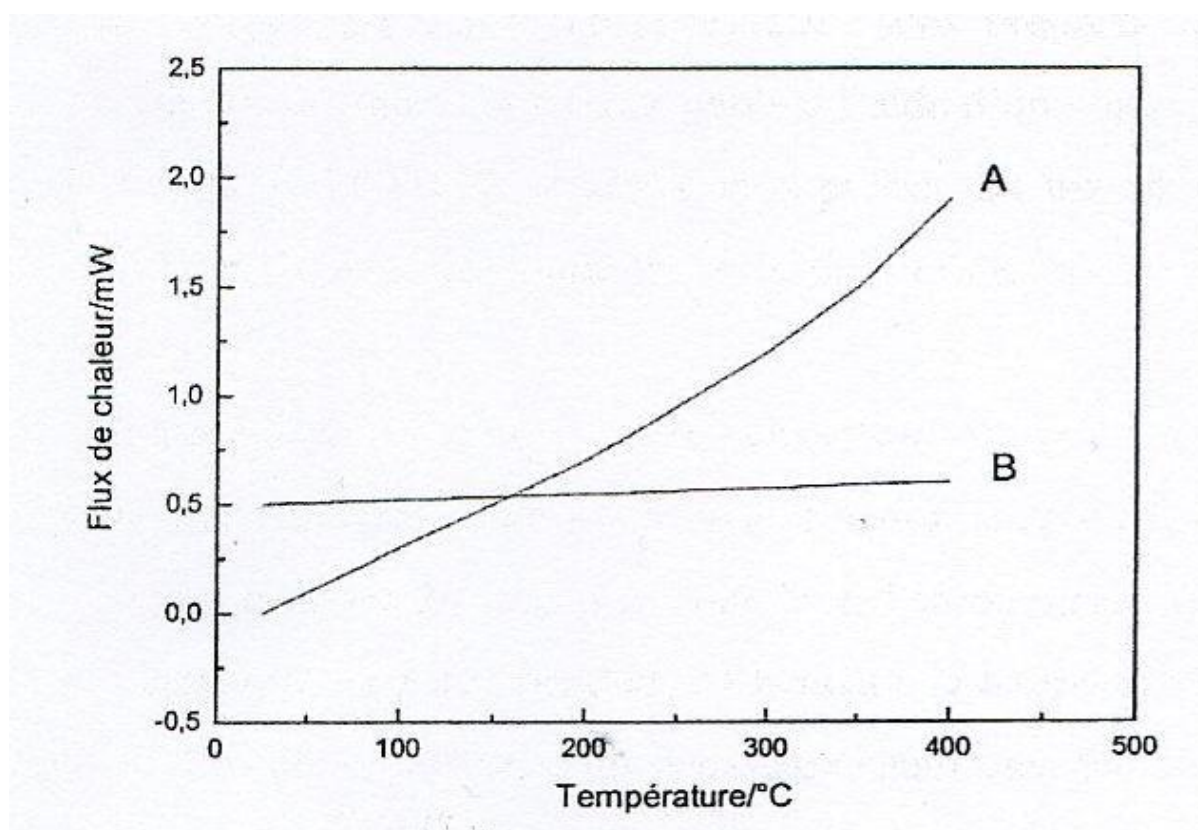


Figure 43 Allure de la courbe d'étalonnage de la ligne de base (A) Courbe de chauffage et (B) ligne de base corrigée.

B. Étalonnage de la cellule de mesure

Pour étalonner la cellule de mesure, l'indium (matériau de référence pour nos mesures) est chauffé jusqu'à sa température de fusion, c'est-à-dire à 156°C. Ainsi nous mesurons la chaleur de fusion de l'indium, cette valeur est comparée à celle de la littérature. Le rapport entre ces deux valeurs détermine la constante d'étalonnage de la cellule de mesure. Pour avoir un bon étalonnage, il est nécessaire que l'expérience soit répétée deux fois : dans une première

expérience le matériau d'étalonnage est placé sur le port échantillon, et dans la seconde expérience ce matériau est placé sur la plateforme de référence de la cellule, voir le schéma de la cellule de mesure (Fig. 9).

C. Étalonnage en température

Pour effectuer cet étalonnage, le matériau de référence, i.e. l'indium, est chauffé jusqu'à sa température de fusion. Ensuite, la température mesurée est comparée avec celle de la littérature. D'autres matériaux solides de haute pureté peuvent être utilisés à cet effet.

D. Préparation des échantillons

Les échantillons, corps purs ou mélange binaire, sont préparés dans des capsules en aluminium (voir **figure 44**). Ces dernières sont par la suite, pesées à l'aide d'une balance de type Mettler AE 160 d'une précision de 0,001 g, puis et serties sous presse. La masse de l'ensemble des échantillons varie entre 2 et 10 mg, en fonction de la densité des composés analysés et du volume de la capsule.

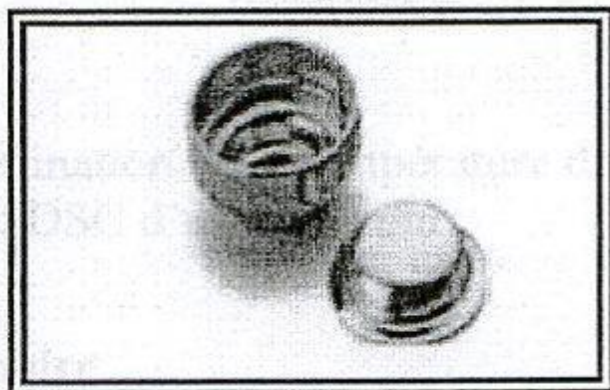


Figure 44- Capsules hermétiques en aluminium utilisées

L'échantillon est ensuite placé dans le four du DSC et chauffé jusqu'à la température de fusion la plus élevée des deux composés, la vitesse de chauffage est fixée à 5°C/min. Pour bien homogénéiser l'échantillon ce dernier est maintenu dans les conditions isotherme durant 30 minutes. Par la suite l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante, puis placé pendant 24 heures à la température de -10 °C, pour une recristallisation totale. Ensuite on effectue un deuxième chauffage qui sert à déterminer les paramètres des diagrammes d'équilibre liquide- solide. Les mesures sont effectuées sous argon avec un débit de 25 mL/min, la plage de la température de chauffe étant de l'ambiante à 250 °C.

E. Exploitation des thermo grammes du DSC

Le thermo gramme d'un corps pur présente un seul pic. La température de fusion est déterminée par l'intersection de la tangente de début du pic de la fusion avec la ligne de base, comme illustré sur la **figure 45**.

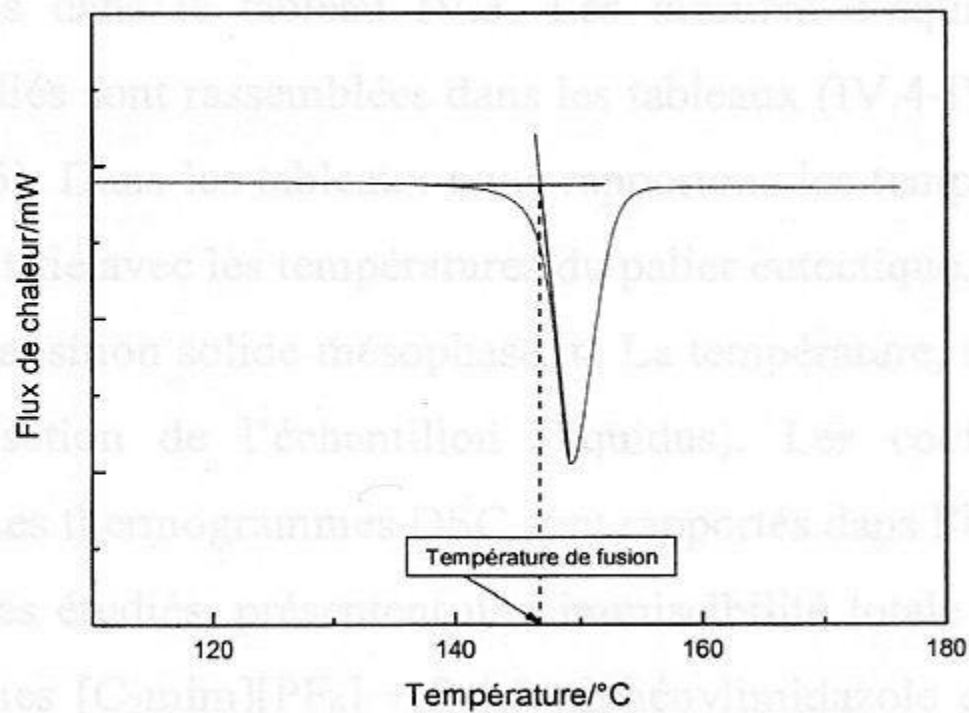


Figure 45 Détermination de la température de fusion à partir d'un thermo gramme DSC d'un corps pur.

PARTIE II

CHAPITRE II

Résultats
&
Discussions

Introduction :

Dans cette partie on présente les résultats de l'étude expérimentale pour les différents échantillons de polysaccharides choisis pour cette étude et présentés en détail dans le chapitre précédent. L'identification des différents échantillons est observé par la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en fonction du temps. Les spectres Infrarouge des différents échantillons sont également établis et comparés. La technique de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) nous permet de voir le comportement thermique de ces polysaccharides.

Etude par spectroscopie Infra-Rouge :

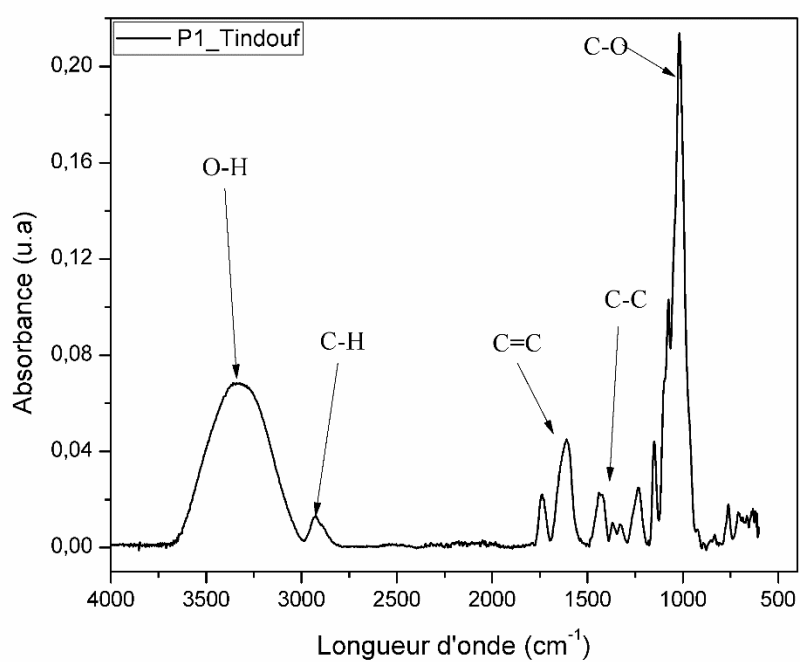
Dans les figures suivantes, nous représentons les spectres infrarouges des différents échantillons que nous avons préparés dans lesquels nous avons attribué la valeur des principales bandes d'absorption.

Spectre Infrarouge des échantillons P1 et P2 Tindouf :

Dans les **figures (46 et 47)** nous avons représenté les différents spectres infrarouges des deux échantillons P1_Tindouf et P2_Tindouf, et nous avons reporté dans les **tableaux (4) et (5)** l'identification de tous les pics que nous n'avons pas mentionnés dans les figures. Une analyse rapide de ces figures nous montre l'existence de la bande de vibration moyenne O-H dans les deux cas mais une intensité différente pour chaque échantillon. Dans l'échantillon P2_Tindouf, on remarque que l'intensité du pic de la bande d'absorption correspondante à la vibration de la molécule du type C=C est forte, ce qui explique son intensité.

Tableau 4 : Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon P1_Tindouf

liste pic	centre	liaison	Intensité
pic 1	640.915	= C-H	Moyenne à faible
pic 2	690.729	= C-H	faible
pic 3	761.321	= C-H	faible
pic 4	953.379	= C-H	Moyenne à faible
pic 5	1014.448	C-O	forte
pic 6	1098.653	C-C	moyenne
pic 7	1146.175	C-C	Moyenne à faible
pic 8	1233.683	C-C	Moyenne à faible
pic 9	1325.460	C-H	faible
pic 10	1415.348	C-C	Moyenne à faible
pic 11	1603.952	C=C	moyenne
pic 12	1737.473	C-H	faible
pic 13	2928.810	C-H	faible
pic 14	3359.324	O-H	moyenne

**Figure 46 :** Spectre infrarouge de l'échantillon P1_Tindouf

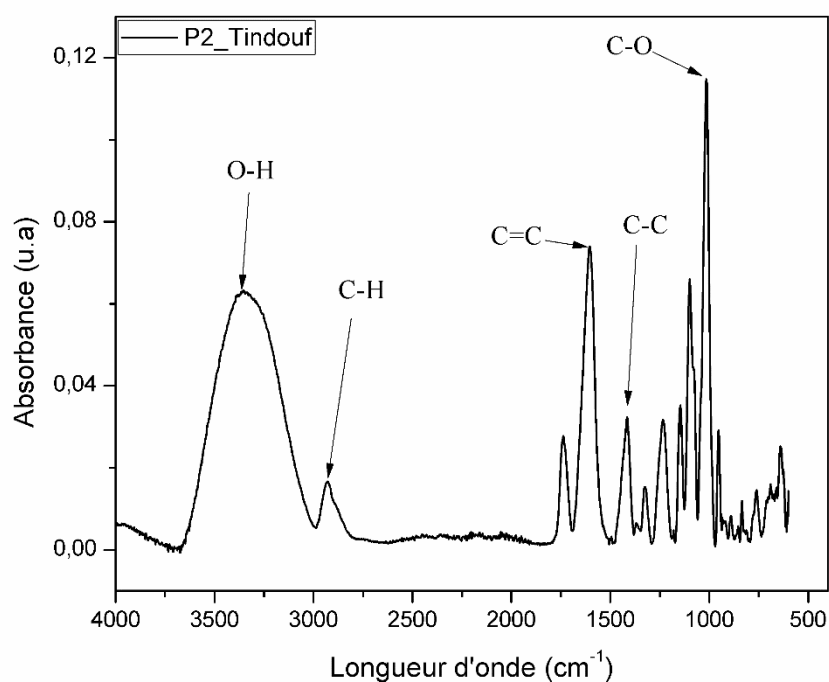


Figure 47 : Spectre infrarouge de l'échantillon P2_Tindouf

Tableau5 : Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon P2_Tindouf

liste pic	centre	liaison	Intensité
pic 1	641.058	= C-H	Moyenne à faible
pic 2	690.824	= C-H	faible
pic 3	761.219	= C-H	faible
pic 4	955.672	= C-H	Moyenne à faible
pic 5	1013.645	C-O	forte
pic 6	1098.596	C-C	moyenne
pic 7	1146.137	C-C	Moyenne à faible
pic 8	1233.734	C-C	Moyenne à faible
pic 9	1325.204	C-H	faible
pic 10	1415.516	C-C	Moyenne à faible
pic 11	1603.898	C=C	moyenne
pic 12	1737.453	C-H	faible
pic 13	2928.421	C-H	faible
pic 14	3359.390	O-H	moyenne

Spectre Infrarouge des échantillons F1 et F2 Tindouf :

Dans les **figures (48 ET 49)** nous avons représenté les différents spectres infrarouges des deux échantillons F1_Tindouf et F2_Tindouf, et nous avons reporté dans les **tableaux (6) et (7)** l'identification de tous les pics que nous n'avons pas mentionnés dans les figures. Une analyse rapide de ces figures nous montre l'existence de la bande de vibration moyenne O-H dans les deux cas et la aussi la bande forte C-O. Dans l'échantillon F2_Tindouf, il est noté l'apparition de la bande de vibration C=O forte, ce qui explique son intensité. Cette dernière ne présente pas une vibration forte pour le cas de l'échantillon F1_Tindouf.

Tableau 6 : Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon F1_Tindouf

liste pic	centre	liaison	Intensité
pic 1	610.715	$\equiv\text{C-H}$	moyenne
pic 2	759.987	$=\text{C-H}$	faible
pic 3	1025.301	C-O	forte
pic 4	1151.847	C-C	faible
pic 5	1239.240	C-C	faible
pic 6	1408.109	C-C	faible
pic 7	1566.126	C=C	moyenne
pic 8	1642.416	C=C	Moyenne
pic 9	2924.338	C-H	faible
pic 10	3318.898	O-H	moyenne

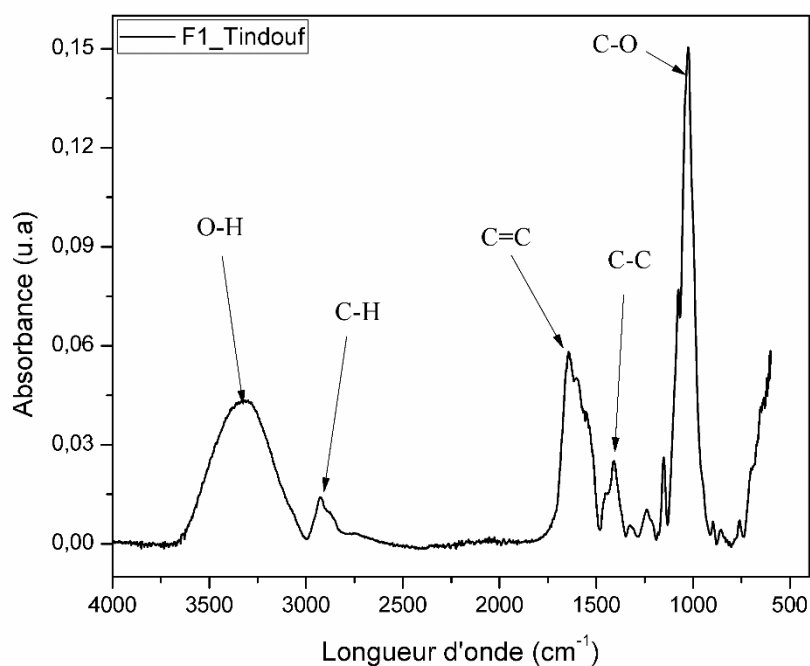


Figure 48 : Spectre infrarouge de l'échantillon F1_Tindouf

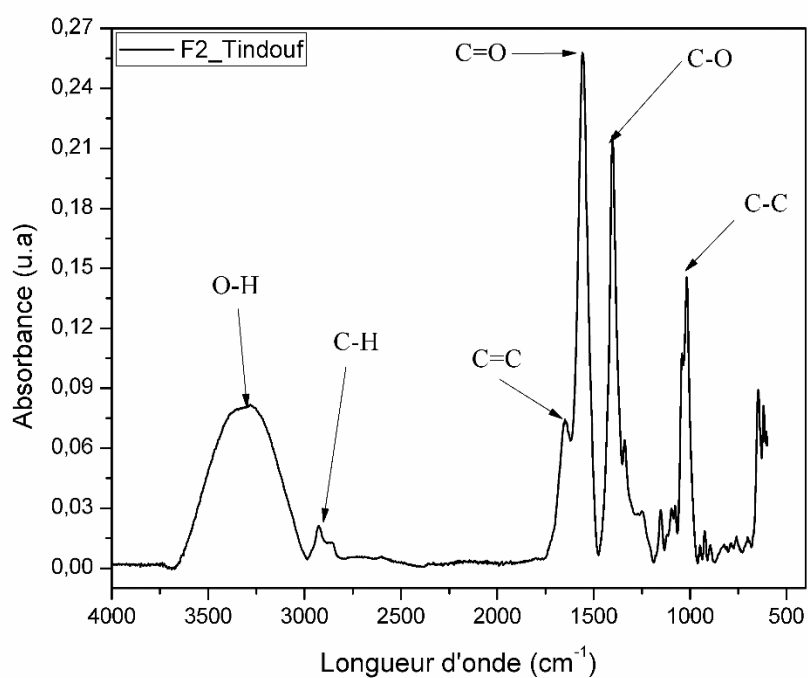


Figure 49 : Spectre infrarouge de l'échantillon F2_Tindouf

Tableau 7 : Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon F2_Tindouf

liste pic	centre	liaison	Intensité
pic 1	645.898	≡ C-H	moyenne
pic 2	1017.208	C-C	moyenne
pic 3	1152.134	C-C	faible
pic 4	1249.758	C-C	faible
pic 5	1401.983	C-O	forte
pic 6	1554.774	C=O	forte
pic 7	1648.561	C=C	moyenne
pic 8	2927.006	C-H	faible
pic 9	3282.317	O-H	moyenne

Spectre Infrarouge des échantillons RP_T et R_KOH :

Une analyse des **figures (50 et 51)**, nous montre que les différentes bandes décrites auparavant sont présentes aussi dans les spectres. Cependant une nouvelle bande fait apparition dans le domaine d'absorption 2348.583 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$. la différence qui existe entre les deux échantillons est que cette bande, dans le cas de l'échantillon R_KOH, présente une intensité forte que celle présenté dans le cas de l'échantillon RP_T.

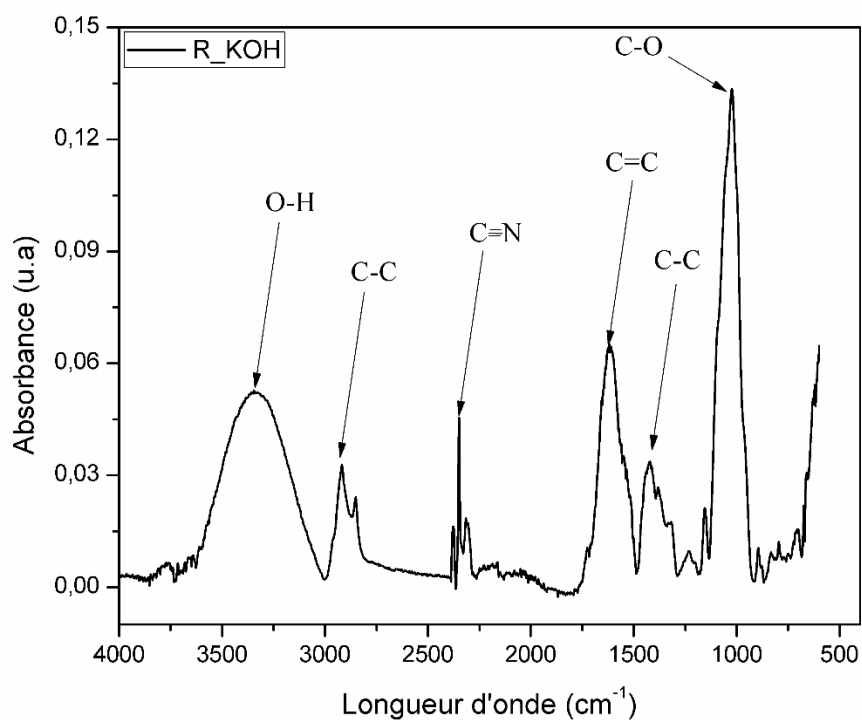


Figure 50 : Spectre infrarouge de l'échantillon R_KOH

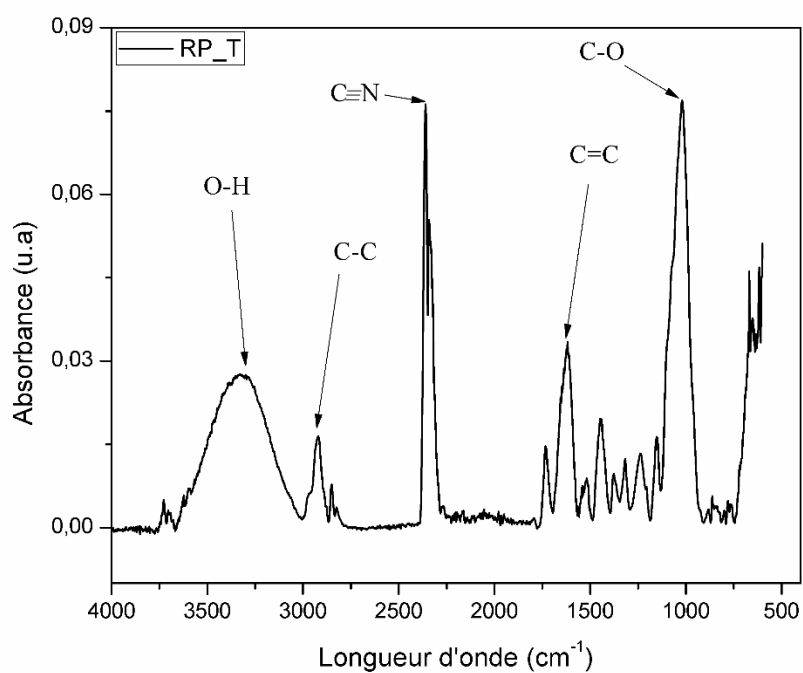


Figure 51 : Spectre infrarouge de l'échantillon RP_T

Tableau 8 : Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon R_KOH

liste pic	centre	liaison	Intensité
pic 1	707.884	= C-H	faible
pic 2	894.641	= C-H	faible
pic 3	1024.082	C-O	forte
pic 4	1154.744	C-C	faible
pic 5	1230.994	C-C	faible
pic 6	1333.607	C-H	faible
pic 7	1420.771	C-C	Moyenne à faible
pic 8	1611.245	C=C	Moyenne
pic 9	2314.975	C≡C	faible
pic 10	2348.583	C≡N	Moyenne
pic 11	2377.040	C≡C	faible
pic 12	2917.755	C-H	Moyenne à faible
pic 13	3345.452	O-H	moyenne

Tableau 9 : Les principales bandes d'absorption pour l'échantillon RP_T

liste pic	centre	liaison	Intensité
pic 1	1020.373	C-O	forte
pic 2	1151.099	C-C	Moyenne à faible
pic 3	1235.946	C-C	faible
pic 4	1317.624	C-H	faible
pic 5	1376.131	C-H	faible
pic 6	1444.804	C-C	moyenne
pic 7	1522.938	C=C	faible
pic 8	1618.219	C=C	Moyenne
pic 9	1733.110	C-H	Moyenne à faible
pic 10	2359.948	C≡N	forte
pic 11	2849.494	C-H	faible
pic 12	2920.124	C-H	Moyenne à faible
pic 13	3332.626	O-H	moyenne

Etude de propriétés physiques :

Dans cette section, nous allons présenter une étude des propriétés thermiques des différents échantillons par la technique d'analyse enthalpique (DSC). Comme la section précédente, nous présentons les résultats de la DSC pour les différents échantillons suivant le mode de préparation de ces derniers. De façon générale, tous les échantillons ne présentent que deux transitions thermiques, la transition vitreuse et la transition de fusion.

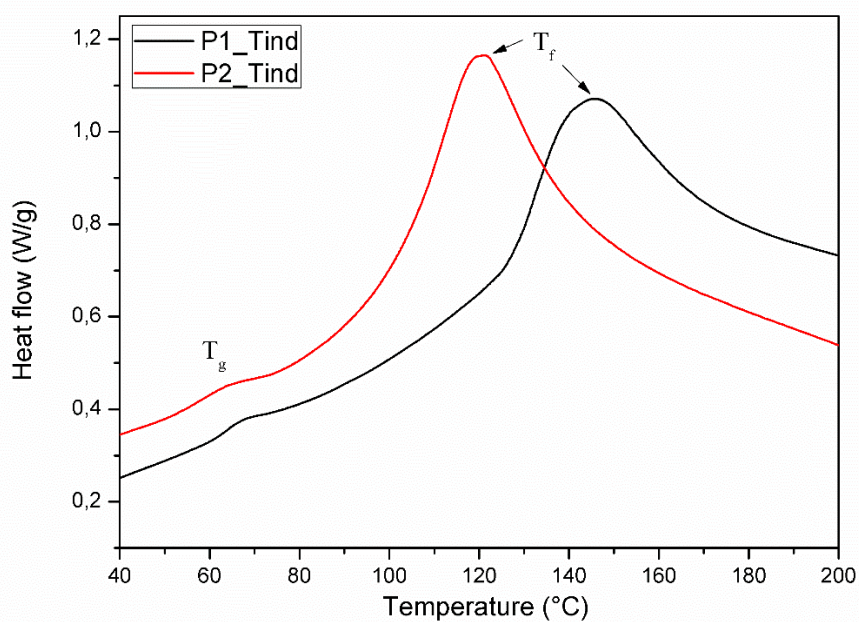
Cas des échantillons P1 et P2_Tindouf :

Figure 52 : Détermination des différentes transitions thermiques pour les échantillons P1 et P2_Tindouf

Dans cette figure, il est clair que les deux échantillons présentent, tous les deux, des transitions différentes. En effet, en augmentant la température on remarque que l'échantillon P2_Tindouf réagit en premier et présente une T_g basse par rapport à l'échantillon P1_Tindouf et la même chose pour la T_f.

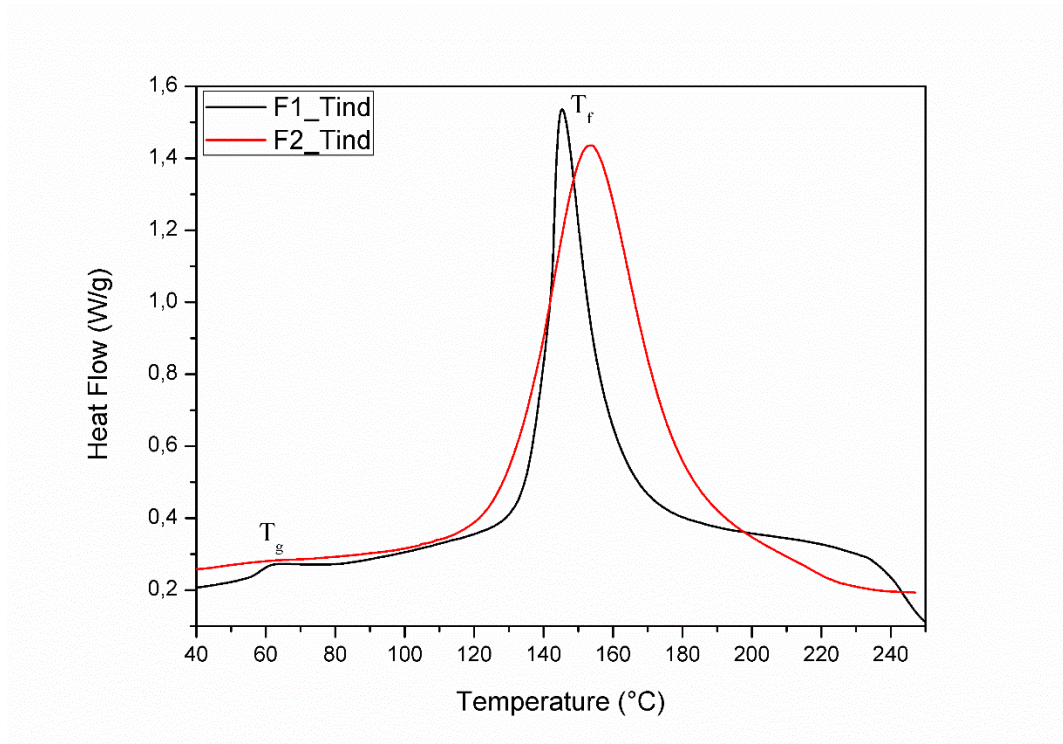
Cas des échantillons F1 et F2_Tindouf :

Figure 53 : Détermination des différentes transitions thermiques pour les échantillons F1 et F2_Tindouf

Les mêmes remarques peuvent être tirées de cette figure, les deux échantillons présentent de transitions thermiques légèrement différentes et ceci est dû sûrement à la différence dans la structure chimique des deux composés.

Cas des échantillons RP_T et R_KOH :

Dans la **figure (54)**, nous représentons les différentes transitions thermiques des deux échantillons nommés RP_T et R_KOH. Il est à mentionner que les températures de transitions vitreuses, pour les deux échantillons, ne sont pas claires. Par contre, l'écart dans les températures de fusion est grand.

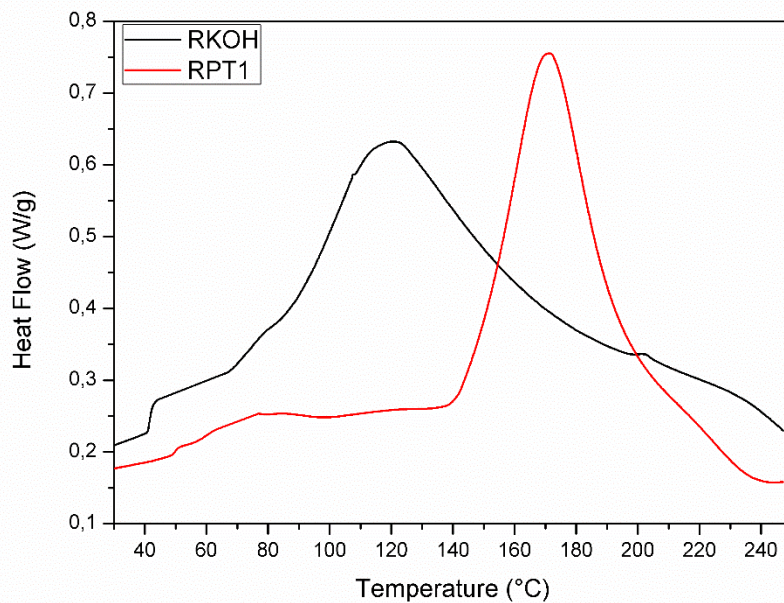


Figure 54 : Détermination des différentes transitions thermiques pour les échantillons RP_T et R_KOH

Conclusion :

Dans cette partie, nous avons traité les propriétés thermophysiques des différents échantillons considérés dans cette étude. Nous avons pu voir la différence entre les structures chimiques grâce à l'identification effectuée par la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette différence dans la structure chimique s'est reflétée sur les diagrammes finaux lors de l'étude des propriétés thermiques par la technique DSC. Les diagrammes présentaient uniquement deux transitions thermiques qui sont la température de transition vitreuse ainsi que celle de fusion.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans ce manuscrit nous avons considéré deux approches différentes mais complémentaires pour caractériser le comportement thermophysique des polysaccharides pariétaux des feuilles de l'Arganier.

La première approche consiste à une étude bibliographique du sujet. En effet, nous avons fait une étude bibliographique portant sur l'arganier. Ce fossile vivant de la végétation tropicale appartenant à la famille des sapotacées, est bien adapté à des conditions extrêmes d'aridité et de température. Il est endémique de l'Algérie (région de Tindouf) et du Maroc (la plaine du Souss). Au sud de ces deux pays maghrébins, l'arganier constitue, le dernier rempart contre la désertification.

La deuxième approche était d'examiner l'effet de la température sur nos échantillons polysaccharidiques obtenus et de déterminer la stabilité thermique et la structure physique de ces biomatériaux. L'identification des pics correspondants aux vibrations des molécules constituant les différents échantillons est observé par la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en fonction du temps ce qui nous a permis de voir la différence entre les structures chimiques grâce aux spectres Infrarouge établis et comparés. La technique de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) nous a permis de voir le comportement thermique de ces polysaccharides. Les diagrammes DSC issues de cette expérience présentaient uniquement deux transitions thermiques qui sont la température de transition vitreuse ainsi que celle de fusion.

Perspectives :

Dans l'avenir plusieurs axes de recherche pourront nous permettre d'élargir et de compléter ce travail de mémoire vers différentes directions :

- ✓ Approfondir l'étude actuelle en utilisant d'autres techniques de caractérisation de polysaccharides, à savoir l'analyse thermogravimétrique (ATG), la DMA qui déterminent les propriétés mécaniques et par spectroscopie ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance) qui permettrait de préciser si leurs structures chimiques sont affectées ou non.

- ✓ Sur le plan structural, les structures chimiques des polysaccharides peuvent être précisées et approfondis par des analyses systématiques des fractions représentatives par RMN monodimensionnelle (^1H , ^{13}C), RMN bidimensionnelle (COSY, HMQC et HMBC) et MALDI-TOF...etc.

Références bibliographique

- 1- Théo Efstathiou, Christian Nio; **2008**. Article Analyse des polysaccharides : 3326.
- 2- HACHEM Kadda **2014**: Extraction, dosage, analyse biochimique et structurale des polysaccharides pariétaux de l'Arganier *Argania spinosa* (L.). Valorisation dans la biosorption du Plomb et du Cadmium, thèse de doctorat université d'ORAN Biotechnologie végétale 134P.
- 3- M'hirit O, Bemyyane M, Benchekroum F, Elyousifism bendaoun M. L'Arganier : une espece fruitière- forestière a usages multiples, sprimont, Belgique. mardaga. **1998** 150 p
- 4- Omar M'hirit. philippe B. lérot : Le grand livre de foret marocaine Belgique Mardaga **1999** p 10
- 5- Rouhi R, **1991**. Anatomie de L'Arganier (*Arganie Spinosa* (L). skeels) in colloque international sur l'Arganier Agadir Pp 100- 103.
- 6- Lewalle. J. **1991**. L'Arganie un arbre exeptionale Magazine royale Air Maroc 53. 12.14.
- 7- Boudy. P. **1952**. Guide forestier en Afrique du nord SOS P. ED. La maison rustique. Paris.
- 8- Mohamed seif Allah Kechebor - **2016** caracterisation de l'arganier (*Argania Spinosa*. L.) en Algerie et Impacte DE la salinite : THESE de Doctorat en science (Ecologie et environnemen)
- 9- Nouaim R. chaussod R. EL ABOUDI A ; Scnabel C ; Peltier J P L'Arganier : Essai de synthess des connaissances sur cet arbée physiologie des Aebres et arbuste en zone arides et semi arides Groupe d'étude de l'arbre (paris) **1991**, 373 – 388
- 10- M'hirit O, **1987**. L'Arganier une espèce fruitière forestière a usage multiples de zone arides méditerranées t nst. Agr. medit, 20p saragosse.
- 11- Therry.L.**1987**.L'Arganier au Maroc : SA description ses méthodes de multiplication et son application en reforestation thèse d'ingénieur technique. Institut provençal d'enseignement supérieur agronomique et technique, 183p.
- 12- Emberger L **1960**. Traité de botanique systématique les végétaux vasculaire tome II Pp 852- 855.
- 13- Emberger L **1938**. Les arbres du Maroc et comment les connaitre. Paris Larousse Pp 271- 277.
- 14- Riedacker A. Dreyer E. Pafadnam C ; Joly H. Bory G **1990**. Physiologie des arbres et arbustes des zone arides et semi-arides Groupe d'étude de l'arbre, observation de Sahara et du sahel, Seminaire, paris, 373- 465.
- 15- Mokhtari M **2002**. Production rapide de plante d'Arganier Aptes a la transplantation laboratoire d'écophysiologie végétale, Institut agronomique et vétérinaire Hassan II Agadir, Bull. D'information et de liaison du PNTTA n 95.4p.
- 16- EL, Aboudi A, Cartier G, Peltier J.P **1991** : Régime hydrique de l'arganier (*Argania spinosa* (L) Skeel) dans le sous (Maroc). Physiologie des arbres et des arbustes en zones arides et semi-arides, Groupe d'étude de l'arbre paris 389- 403.
- 17- Boudy P **1950**, Economie forestière nord-africaine (monographies et traitement des essences forestières) tome II (1) larose 382 – 416.
- 18- Alcan F. & Louis G. (**1912**). Le Maroc physique. Edi. Morocco. 288p.
- 19- Kechairi R. & Lakhdari I. (**2009**). Contribution à l'étude écologique de l'arganier *Argania spinosa* (L.) Skeels. Dans la region de tindouf (ALGERIE). Thèse magister. en science de la nature. Université d'ORAN.

- 20- Boudy P. (1952). Guide forestier de l'Afrique tome II. Monographie et traitement des essences forestière Edition Larose (Paris) Pp 383-415.
- 21- Bahia benkhalfoune **2011**. Contribution à l'étude de la germination et l'effet du stress salin chez l'arganier (*Argania spinosa* (L) Skeels). thèse d'ingénieur d'état en science forestière. Université de Tlemcen.
- 22- Hamiani M et Belaroug I **2003**. Contribution à l'étude de la multiplication végétative in vitro de l'*Argania spinosa*. Thèse d'ingénieur, Université d'ORAN.
- 23- Pumareda L. Henry F. Chorouf Z. Pauly G, Falconne G, **2006**. Bois et forêt des tropiques, production forestière : économie de la production. MAROC (287) Pp 35-44.
- 24- Msanda F. EL ABOUDI A et Pelitier JP **2005**. Biodiversité et biogéographie de l'arganeraie Marocaine Cahiers Agriculture VOL 14 juillet – août **2005**. MAROC 358 P.
- 25- Bumer M, et Zeraia L. **1999**. La plu continentale des station d'arganier en Afrique du nord, Rev. for, Fr L1-3- **1999**. France 450P.
- 26 – Ould Safi Mohamed **2014** caractérisation et état sanitaire de l'arganeraie de Tindouf. thèse magistère en foresterie. Université de TLEMCEM.
- 27- Zohra Benaouf **2015** ESSAI de germination et étude physiologique des plantules d'arganier, étude physiologique et comportementale des plantules d'arganier soumis à un stress hydrique en Algérie ED universitaire Européenne Pp 17-18.
- 28- Cosgrove D. **2005**. Growth of the plant cell wall. *Nature Reviews Molecular cell biology* 6 : 850-869.
- 29- Roland J.C et Roland F, **2001**. Atlas de biologie Cellulaire de organisation des plantes à fleurs 5ème ED Dunod Paris 1999 ; 48P.
- 30 – Roland J.C **1980** : ultra structure et texture des polysaccharides dans la paroi des cellules végétale in : Monties B, **1980**, Les polymères végétaux ed Gauthier Villards. Paris 47- 65 P.
- 31- [http:// www.snv.jussieu.fr / bmedia/paroi/ombrage.htm](http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/ombrage.htm)
- 32- [http:// www.snv.jussieu.fr / bmedia/paroi/cryo.htm](http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/cryo.htm)
- 33- [http:// www.snv.jussieu.fr / bmedia/paroi/cytochimie.htm](http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/cytochimie.htm)
- 34- [http:// www. amazingseaweed.wordpress.com](http://www.amazingseaweed.wordpress.com)
- 35- Persson S, Caffall KH, Freshour G, Hilley MT ; Bauer S, Poindexter P ; Hahn MG, Mohen D, Somerville C, **2007** the Arabidopsis isegular Xylem 8 Mutant is deficient in glucuronoxylan and homogalacturonan, which are essential for secondary cell wall integrity. *Plant Cell* 19 : 237-255
- 36 – Warraid J, **2004** ; Etude structurale et propriété en solution des polysaccharides constitutifs de mucilage de lin (*linum usitatissimum*). Thèse de doctorat biochimie et bioconversions. Université de Picardie JULES VERNE. 238p.
- 37- Voragen A.G.J. Pilnik W, Thibault. J.F. Axelos M.A.V, Renard C.M.G.C **1995** : pectins in food polysaccharides and their application ; Stephen. A.M Ed MERCEL DEKKER. New York 287-339.
- 38- Petera B **2016** : Extraction et caractérisation (structurale et physico-chimique) de polysaccharides hydrosolubles issus de cladodes de *Cereus triangularis*. thèse de doctorat science des aliments université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II 150 P.
- 39 – Fatima Benaoum **2017** : Caractérisation structurale et potentiel biologique des polysaccharides issus de *Plantago notata* Lagasca (Plantaginaceae) et *Urginea noctiflora* Batt. et Trab. (Liliaceae. université Kasdi-Merbah (Ouargla) thèse de docteur biologie et santé).

- 40- Samuelsen A. Lund I ; DJahromi J. Paulsen B. Wold J. Knulsen S **1999** : Structural features and anti fractions from the seeds of plantago major L. carbohydrate polymers. 38(2) 133-143.
- 41- Yin J.Y.Wang J.Q. Lin. H.X.Xie.M.Y.Nie. S.P (**2016**) : Fractionation physicochemicale proprieties and structural feacturs of non-arabinoxylan polysaccharide from the seeds of plantago asiatica. L. food hydrocolloids 55. 128-135.
- 42- Yu.L.Yakubov. G.E.Zeng. W.Xing. X.Stenson. J.Bulone. V.Stokes.J.R.(**2017**) :Mutti layer mucilage of plantago avata seeds :Rheologicale differences arise from-variation in arabinoxylan side chains carbohydrate polymers, 165.132-141.
- 43- Ebringerova. A.Hromadkova. Z.Heinze.T. (**2005**) : Hemicellulose.Advances of polymers science.186,1-67.
- 44- Hijazi **2011** : Caractérisation structurale et fonctionnelle d'AGP31, une glycoprotéine atypique de la paroi chez Arabido pris THaliana, université TOULOUSE III Paul sabatier, thesis thoulouse,P14.
- 45- O'neil. MA.Albersheina. P.Darvill. A.(**1990**) : the pectie polysaccharides of primary cell walls,methodes plant biochem 2 : 415-441.
- 46- Morvan O, Jauneau A, Morvan C, Voreux H, Demorty M **1989** : Biosynthesis of pectins and differentiation of cellulosis fibers during growth of flax, can J Bot 67 : 135- 139.
- 47 – Scheller HV. Jensen JK, Sorensen SO, Harholt J, Geslu N (**2007**) : Biosynthesis of pectin. Physiologia plantarum 129 : 283 -295.
- 48- Rajnchapel M, Jetvincent C.**1986** : les polysaccharides biofuture, sept, 17- 30.
- 49- Lengfeleder et Frenzel **1988** in : www.nestren.da.ru.
- 50- Monties B., **1980** : les lignines in : Les polymeres végétaux Ed. Gauthier Villards, Paris, 122-155P.
- 51- Glasser W.G.Lvu L.C.F.**1984**/ : in :Makoumbou.U.1988 Raffinage des agroressources :La valorisation séquencée des sous-produits de conserverie de Mais-doux. Thèse, Doct d'état. INP. Toulouse ; 325p.
- 52- Glasser W.G.Scar H. et Hsu H.**1976** : in :Makoumbou.U.1988 Raffinage des agroressources :La valorisation séquencée des sous-produits de conserverie de Mais-doux. Thèse, Doct d'état. INP. Toulouse ;325p.
- 53- Othmer K, 1981.in : Benhmed-Bouhafssoun A, **1997** Analyse qualitative et quantitative des fractions pariétales :Cellulose, Hémicellulose et Pectines dans tissus foliaires d'Aristida pungens L. des hauts plateaux Algériens, thèse de Magister, ISN ORAN.
- 54- Muschitis A **2009** : Réponse physiologique de végétaux supérieure aux stress métallique, caractérisation du rôle de parois cellulaire dans les stratégies défensives de cellule de tomate (solanum lycopersicum MILL).Face aux éléments traces métallique, thèse de doctorat université Dartois, physiologie végétale 155P.
- 55- Dabin J **2008** : Etude structurale et fonctionnelle des polysaccharides de RHodopirellula baltica, biochimie biologie moléculaire, paris, Français.
- 56- www.edu.upmc.fr/uel/biologie/module1/apprendre/chapitre3/paroi/paroi1det.htm.
- 57- Boudjema Hayet Latifa **2016** : Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Thèse de doctorat université d'Oran 2.
- 58- www.wikipedia.org/wiki/calorimétrie_differentielle

- 59- Seyed Mohammad Hossein Sajjadi **2013** : etude des extraction de composés organiques a l'aide de liquide ioniques et nanoparticules d'oxydes de métaux. thèse doctorat université de lorraine et l'école doctorale de chimie et physique moleculaire P : 53.
- 60- www.ecam.fr/matériaux-structures/la-courbe-dsc/
- 61- Mohamedou Isselmou Mohamed Habibi **2013** : Application des méthodes de l'analyse thermique a l'étude de vieillissement des polymères. These de doctorat université Blaise PASCAL U.F.R. science et technologies spécialité chimie physique Pp 193. P :180.
- 62- M.Meurens **1998** : Amplification spectrale dans l'analyse des sucres par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier. Université de louvain AVH Association 5 th symposium-Reins march 1998.
- 63- M. Cotte, J. Susini, P. Dumas **2007** : Les nouveau développements en micro-spectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron.colloque SFU-2007- GRENOBLE.
- 64- L. Marting, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc, M.Cotte, S. Geiger et G. Couarraze **2007** : Cross-linking of chitosan and chitosan/poly(ethylene oxide) beads :A theoretical treatment. J. contr. Release (339-348).
- 65- Spectroscopie infrarouge : [http : www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf).
- 66- M.Mariana, F.Palumbo, R.D'Agostino, P.Fayet **2001** : RF plasma deposition of SiO₂-like films :plasma phase diagnostias ans gaz barrier film propertier optimisation. Surface and coating technologie 142-144 **2001** p (163-168).
- 67- Modes de vibration [http : www.IR tutorial.htm](http://www.IR tutorial.htm).
- 68- Fouzi Bouanaka **2008** : Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression. thèse Magister électronique université mentouri Constantine.