REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

AROUS Randa
SLAMA Saloua

Thème :

Synthèse et caractérisation des dérivés amphiphiles à base de biopolymères

Soutenue devant le jury composé de :

MADANI L.	Grade : MCB	Univ-Médéa	Président
YOUCEF ETTOUMI Kh.	Grade : MCA	Univ-Médéa	Examinateur
ZOUAMBIA Y.	Grade : MCA	Univ-Médéa	Encadreur
MAACHOU H.	Grade : MCA	Univ-Médéa	Co-Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

ملخص

كرس هذا العمل للتعديل الكيميائي لاكزانتان بطريقة amidation من خلال العمل في وسطين : متغيرين ومتجانسين في وجود NaOH. تم تحقيق ترسب اكزانتان من خلال إدخال ثلاث أحماض آمنية: diéthylamine triéthylamine وoctylaminne تم تنفيذ l'amidation تحت تأثير نسبة كتلة اكزانتان/ أمين (2/1 و 5/1 و 10/1) والوقت (يوم ، يومين و 3 أيام). خضعت مشتقات اكزانتان التي تم الحصول عليها لاختبارات الفيزيوكيميائية المختلفة (توصيف FTIR ، تحديد درجة الذوبان، استحلاب المستحلب ، إلخ). وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن l'amidation في وسط متجانس في وجود NaOH أفضل من ذلك الذي يتم في وسط غير متجانس. وأظهرت قياسات التوتر السطحي أن مشتقات اكزانتان بواسطة amidation لها خواص سطحية بقيمة توتر سطحي 49.9 dyn/cm بواسطة xanthane $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$. وهكذا، فإن استخدام مشتقات اكزانتان في مستحلبات الزيت في الماء جعلت من الممكن تحسين نشاط الاستحلاب من 66.66% للاكزانتان الأصلي الى 96.72% ل xanthane $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$ بالاضافة إلى ذلك ، فان ناقلية مشتقات الاكزانتان أفضل بالمقارنة مع الموصلية المسجلة في الاكزانتان الأصلي .

الكلمات المفتاحية: اكزانتان ، amidation ، caractérisation ، التوصيف ، التوتر السطحي ، خواص الاستحلاب.

Résumés

Ce travail est consacré à la modification chimique de la gomme xanthane par une amidation dans deux milieux : hétérogène et homogène et en présence de NaOH. L'amidation de la gomme xanthane a été réalisée en introduisant trois amines qui sont le diéthylamine, le triéthylamine et l'octylamine. L'amidation a été réalisée sous l'influence de différents paramètres : rapport massique xanthane /amine (1/2, 1/5 et 1/10), le temps entre (24h, 48h et 72h). Les dérivés de xanthane obtenus ont été soumis aux différents tests physicochimiques (FTIR, test de solubilité, pouvoir émulsifiant……). Les résultats obtenus ont montré que l'amidation dans un milieu homogène en présence de NaOH est meilleure comparée à celle réalisée dans un milieu hétérogène. Les mesures de la tension de surface ont montré que les dérivés de xanthane amidés sont dotés de propriétés tensioactives avec valeur de la tension de surface de 49.9 dyn/cm enregistrée pour le dérivé du xanthane $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$. Ainsi l'utilisation de ces dérivés amidés dans la formulation des émulsions de type huile dans eau a permis d'améliorer l'activité émulsifiante de 66.66% pour xanthane natif à 96.72% pour le dérivé du xanthane $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$. De plus, la conductivité électriques des dérivés de xanthane est meilleure par rapport à celle enregistrée pour le xanthane natif.

Mots Clés : xanthane, amidation, caractérisation, tension de surface, propriétés émulsifiantes.

Abstract

This work is devoted to the chemical modification of xanthan by two method namely amidation by operating in heterogeneous, homogeneous and presence of NaOH media. Amidation of xanthan was achieved by introducing three amines which are diethylamine, triethylamine and octylamine. The amidation of xanthan was carried out under the influence of the xanthan / amine mass ratio (1/2, 1/5 and 1/10) and the time between (24h, 48 h and 72 h). The xanthan derivatives obtained were subjected to the various physicochemical tests (characterization by FTIR, determination of degree of solubility, emulsifying power, etc.). The results obtained showed that the amidation in a homogeneous in the presence of NaOH medium is better compared to that carried out in a heterogeneous medium. Measurements of the surface tension have shown that the amidated xanthan have surfactant properties with a surface tension of 49.9 dyn / cm, recorded for $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$ derivative. Thus, the use of these amidated derivatives in the formulation of oil-in-water emulsions allowed to improve the emulsifying activity from 66.66 for native xanthan to 96.72% for the xanthan derivative $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$. In addition, the electric conductivity of xanthan derivatives is better than that recorded for native xanthan.

Key words: xanthan, amidation, characterization, surface tension, emulsifying properties

Remerciements

Tout d'abord, Je me dois de remercier ***Allah*** *pour la volonté et le courage qu'il m'a donné pour l'achèvement de ce travai*

Nous remercions ***Dr.Zouambia.Y*** *Pour son soutien, ses conseils et ses explications judicieuses, durant l'élaboration, de notre projet de fin d'étude.*

Merci à ***Dr.Maachou.H*** *et à la doctorante* ***M^{me} Youcef Ettoumi Selma*** *,pour ces conseils avisés à la réalisation de ce travail .*

Nous remercions vivement les membres de jury de nous avoir fait l'honneur d'accepté de juger ce modeste travail.

Nos remerciements à tous les membres du département de la chimie macromoléculaire.

Nous exprimons nos gratitudes à toute personne ayant contribuée à la réalisation de ce travail de loin ou de prés.

Dédicace

À mes parents…

à mes frères : Kamel, Méftah, Khaled…

à mes sœurs : Souad, Fatiha et Imane …

à tous mes amis, et surtout mon binôme Saloua …

à toute ma famille…

Merci désormais chacun à leur façon.

AROUS RANDA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à toute la famille SELAMA.

Aux plus précieux que mes yeux : à ma belle, ma grande mère lalahoum El khounia et mon frère Ali paix ses âmes, à ma mère qui m'a arrosée de tendresse qui m'a bénie par ses prières et à mon père qui m'a aidée

m'a supportée, et m'a dirigée vers la gloire.

A mes chers frères : Mountadher Mohamed El zaidi

A mes chères sœurs : Tourkia ,CHaima,Nadjeh ,Radhia et enfin ma puce Nour.

A ma petite fille Amani Tasnim qu'elle m'a manquée trop.

A mon frère de sang Bilal pour sa présence et aussi mes oncles Ahmed et

solaimene pour ses encouragements

A mes chères copines d'amour randa,chaima, Bateul ,monira,samia,tefaha

,manel ,Maryam, Lola et Soumia.

A toutes mes camarades de la promotion 2021.

A tous mes professeurs de ma vie scolaire.

SLAMA SALOUA

Sommaire

Résumé

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale……1

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Généralités sur les biopolymères…….....3

I.1.1. Définition des biopolymères…….. 3

I.1.2. Les type des biopolymères……....3

I.1.2.1. Biopolymères issus de la pétrochimie……4

I.1.2.2. Biopolyméres issus de ressources renouvelables...……....…4

I.1.3. Propriétés des biopolymères……..…….. …6

I.1.3.1. Biodégrabilité des bioplymères…….…….....6

I.1.3.2. Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolyméres.…….…….....6

I.1.3.3. Biocompatibilité et biorésourbabilité……..…….…….....7

I.1.3.4. Propriétés chimiques…….…….....7

I.1.4. Application des biopolymères. …….…….....9

I.1.4.1. Applications médicales……..……..……..9

I.1.4.2. Applications agricoles……..……..…..10

I.1.4.3. Emballage ……...10

I.2. Gomme xanthane……..…….……10

I.2.1. Définition de la gomme xanthane ……..…….……...11

I.2.2. Origine de la gomme xanthane 11

I.2.3. Structure de la gomme xanthane …….…….……..12

I.2.4. Mode de fabrication de la gomme xanthane …… ……13

I.2.5. Propriétés de la gomme xanthane …….....13

I.2.6. Applications de la gomme xanthane...……...14

I.2.6.1. Domaine agroalimentaire …… …… …….....14

I.2.6.2. Domaine pharmaceutique……..…….....15

I.3. Modification chimique des polymères…….....16

I.3.1. Buts des modifications des polymères…….....16

I.3.2. Fondements de la réaction des polymères…….....16

I.3.3. Grandes classes des réactions sur les polymères……..….....17

I.3.3.1. Réaction d'addition……..……..…..…….17

I.3.3.2. Réaction de substitution……..…….17

I.3.3.3. Réaction d'élimination……..……...17

I.3.4. Dérivés amphiphiles……..……...…….17

I.3.4.1. Définition……..…… ….....17

I.3.4.2. Auto-arrangements des dérivés amphiphiles en milieu aqueux…..……..18

I.3.5. Modification chimique de la gomme xanthane……..……. ...19

I.3.6. Avantages et inconvénients de la modification chimique ……..…….....20

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1. Introduction……...…….....……21

II.2. Produits et matériels utilisés…… ……..…...….....21

II.2.1. Produits utilisés…….....21

II.2.2. Matériels utilisés…….....22

II.3. Caractérisations physicochimiques de xanthane natif.……..……..23

II.3.1. Aspect général ……..23

II.3.2. Humidité 23

II.3.3. Détermination du point de charge nulle……..…….....24

II.4. Modification chimique de xanthane par amidation……..…….....25

II.4.1. Modification par amidation dans un milieu hétérogène……..….27

II.4.2. Modification par amidation dans un milieu homogène.....28

II.4.3. Modification par amidation dans un milieu homogène en présence de NaOH…….29

II.5. Caractérisation physicochimique des dérivés du xanthane synthétisés……31

II.5.1. Aspect général…….....31

II.5.2. Test de solubilité……31

II.5.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge…….32

II.5.3.1. Cas d'amidation dans un milieu hétérogène……...33

II.5.3.2. Cas d'amidation dans un milieu homogène ……...34

II.5.3.3. Cas d'amidation dans un milieu homogène en présence de NaOH……..……..35

II.5.4. Tension superficielle……..37

II.5.6. Mesure de conductivité……..38

II.5.7. Activité émulsifiante……..40

Conclusion générale…...……...43

Références bibliographiques

LISTES DES FIGURES

Chapitre I : Revue bibliographique

Figure I.1 : Grandes familles des biopolymères……..……5
Figure I.2 : Structure de la gomme xanthane …… 12
Figure I.3 : Différents types des dérivés amphiphiles. Anionique : A : Dodécylsulfate de Sodium (SDS) ; Cationique : B : Cétyltriméthylammoniumbromide (CTAB) ; Neutre : C : Poly(éthyleneoxide)-block-poly(caprolactone) ; Amphotère : D : 1,2-Dipalmitoyl-sn-glycéro-3-phospho-éthanolamine ……18
Figure I.4: Auto-assemblage des dérivés amphiphiles……19

Chapitre II : Etude expérimentale

Figure II.1 : Poudre de la gomme xanthane utilisée……..23
Figure II.2 : Courbe de détermination du pH_{PZC} ……24
Figure II.3 : Protocole expérimental d'amidation de xanthane dans un milieu hétérogène……27
Figure II.4 : Protocole expérimental d'amidation de xanthane dans un milieu homogène……29
Figure II.5 : Protocole expérimental d'amidation de xanthane dans un milieu homogène en présence de NaOH……30
Figure II.6: Poudres des xanthanes modifiés. **A** : en milieu hétérogène **B** : milieu homogène, **C** : milieu homogène en présence de NaOH……31
Figure II.7: Spectrophotométre tensor II (Bruker) ……33
Figure II.8: Spectres FTIR du Xanthane (GX) et ses dérivés $GX_{DEA\text{-}10\text{-}72}$, $GX_{TEA\text{-}10\text{-}72}$ ….....34
Figure II.9 : Spectres FTIR du xanthane et ses dérivés obtenus dans un milieu homogène……35

Figure II.10 : Spectres FTIR du xanthane et ses dérivés obtenus dans un milieu homogène en présence de NaOH……...36
Figure II.11: Tensiomètre à arrachement d'anneau……37
Figure II.12: Tension de surface du xanthane et ses dérivés……..38
Figure II.13 : Conductimètre utilisé……39
Figure II.14 : Emulsion Huile/Eau……..41
Figure II.15 : Emulsions formulées à base du xanthane et ses dérivés amidés après 24h de repos…….41

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.1 : Grandes classes des biopolymères issus du monde végétal…..…….. 5

Tableau I.2 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues …….…….. 8

Chapitre II : Etude expérimentale

Tableau II.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés ……...……..22

Tableau II.2 : Matériels utilisés dans la partie expérimentale……..……..22

Tableau II.3 : Notation du xanthane et ses dérivés ……26

Tableau II.4 : Résultats du test de solubilité ……..32

Tableau II.5 : Résultats de la conductivité ……40

Tableau II.6 : Résultats des activités émulsifiantes du xanthane et ses dérivés ….……...42

Ordre alphabétique

Symbole	*Signification*
GX	Xanthane natif
EA	Activité émulsifiante
ES	Stabilité d'émulsion
FTIR	Fourier Transformed Infra Redspectroscopy
H(%)	Teneur en humidité
pH	Potentiel Hydrogène
TS	Tension superficielle
Dyn/cm	Unité de tension superficielle (1dyn/cm=1mN/m)
PHA	Polyéthylène téréphtalate
PHA	Polyhydroxyalcanoates
PHB	Polyhydroxybutyrates
PLA	Acide polylactique
SDS	Dodécylsulfate de Sodium
CTAB	Cétyltriméthylammoniumbromide
DEA	Diéthylamine
TEA	Triéthylamine
C8	Octylamine
S	Solubilité
µs/cm	Unité de conductivité

Introduction générale

Depuis plus d'un siècle, la synthèse des polymères a connu un essor particulier. Plusieurs matériaux polymères ont vu le jour, suite à une demande grandissante dans divers domaines.

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivant ou des polymères synthétisés à partir des ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde ou les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

La modification chimique de ces polymères hydrophiles par fixation de groupements hydrophobes leur apporte un caractère amphiphile qui leur confère de nouvelles propriétés physicochimiques.

Les polymères amphiphiles sont des macromolécules constituées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, qui appartiennent à la classe des polymères associatifs. Ils possèdent la capacité de pouvoir s'autoorganiser en solution aqueuse via des interactions intra et/ou intermoléculaires attractives entre les chaînons hydrophobes. Ils se caractérisent par une organisation en solution de leurs chaînes très différentes de leurs homologues non modifiés. Cette particularité est à l'origine de leurs propriétés viscosifiantes et épaississantes supérieures, ce qui explique leurs nombreuses applications industrielles dans des domaines très variés : formulation de peinture, cosmétique, agroalimentaire, récupération assistée du pétrole, etc.

Dans ce cadre et pour une stratégie de développement durable de l'environnement, nous sommes intéressés à la valorisation d'un biopolymère, qui est le xanthane très largement utilisé comme matière première dans les domaines agroalimentaires et pharmaceutiques.

C'est un polyoside extracellulaire produit par fermentation de *Xanthomonas Campestris* sur substrat glucidique et dans des conditions de milieu bien déterminées.

L'objectif générale de ce travail est la synthèse et la caractérisation physico-chimique des dérivés amphiphiles à base de ce biopolymère. La modification de la gomme xanthane a été réalisée par l'introduction des groupements hydrophobes de type amines, par une amidation dans un milieu hétérogène et un milieu homogène. L'activation des sites impliqués dans la substitution avec NaOH a été également réalisée.

Pour répondre à notre objectif, une méthodologie de recherche a été adoptée en permettant d'organiser le mémoire comme suit :

- Première partie consacrée à une synthèse bibliographique sur :
  1- Les biopolymères (Définition, Classification, Propriétés…) ;
  2- La gomme xanthane (définition, structure, propriétés, applications…) ;
  3- La modification chimique des biopolymères (voies de modification, champs d'application…).
- Deuxième partie dédiée à l'étude expérimentale qui regroupe :
  1- Les différentes méthodes et techniques utilisées pour la fonctionnalisation de la gomme xanthane et leur éventuelle caractérisation physicochimique.
  2- Les principaux résultats relatifs d'une part à la caractérisation physicochimique du xanthane natif, et d'autre part à la modification chimique de ce dernier.
- Une conclusion générale et quelques perspectives.

I.1. Généralités sur les biopolymères

I.1.1. Définition des biopolymères

Le mot polymère vient du grec « poly », plusieurs et de « meros », parties ou unités. Ce terme désigne des macromolécules constituées de longues chaines dont les unités de répétition (monomères) peuvent être identiques (homopolymères) ou différentes (copolymères) [1]. Le nombre moyen de ces unités dans les macromolécules est le degré de polymérisation ; si ce degré est élevé on parle de haut polymère, lorsqu'il est faible, le polymère est dit oligomère.

Les monomères sont composés d'un petit nombre d'atomes légers, parmi lesquels, on trouve toujours le carbone et l'hydrogène, souvent l'oxygène et l'azote et parfois le chlorure et certains autres éléments. [2,3]

Les biopolymères sont des polymères présents dans des organismes vivants (plantes, algues, animaux) ou sont synthétisé par ceux-ci. [4]

Ces polymères sont regroupés en trois familles principales :

- La famille la plus importante est celle des polysaccarides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la pectine (fruit, légumes), la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées). [5]
- Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issue des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), du son des céréales (gluten du blé), de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine). [5]
- En fin, les élastomères hydrocarbonés produit par les plantes (caoutchouc naturel). [5]

I.1.2. Type de biopolymères

Les biopolymères sont soit issu de la pétrochimie, soit totalement dérivés de ressources renouvelables. [4]

I.1.2.1. Biopolymères issus de la pétrochimie

Ce sont soit des polymères issus de la pétrochimie associés à un composé naturel (amidon, cellulose,) soit des polymères biodégradables de synthèse. Dans le cas des premiers on parlera plutôt de dégradabilité, d'autant qu'ils peuvent être considérés comme biodégradables, et c'est le cas notamment des : polyesters aliphatique, copolyesters aliphatique, polyéthylène téréphtalate (PET) modifiés…. [4]

I.1.2.2. Biopolymères issus de ressources renouvelables

Ils sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine agricole, microbienne ou synthétique (Tableau I.1) [4] :

- **Polymères d'origine agricole** sont synthétisés par des organismes vivants : végétaux, animaux et micro-organismes, ils proviennent principalement de : lignine ou cellulose, amidon, chitine [4].
- **Polymères d'origine microbienne** s'accumulent dans le cytoplasme de bactéries en état de la fermentation, qui utilisent le sucre ou l'amidon pour produire des polyesters. On distingue principalement : Les polyhydroxybutyrates (PHB), les polyhydroxyalcanoates (PHA) [4].
- **Polymères synthétiques** sont également obtenus par fermentation, mais ici le résultat est un monomère, qu'il faut chauffer pour le transformer en polymère. C'est de l'acide lactique, obtenu à partir de la fermentation de sucre (betterave...), qui une fois polymérisé donne de l'acide polylactique (PLA) [4].

La figure I.1 regroupe les différentes familles des biopolymères [4]

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

Classe des biopolymères	Exemples
Polysaccarides (plantes\algues)	Amidon, cellulose, agar, pectine, alginate, gommes, konjac, carraghénane …
Polysaccarides (par fermentation bactérienne)	Xanthane, dextrane, gellane, curdlan, pullulane,…
Protéines	Zéine, gluten, polyacide aminés
Polyphénols	Lignines, tannins, acides humiques
Polyesters	Polymères d'acides lactiques (PLA) Polyhydroxyalcanoates (PHA)
Autre polymères	Polymères synthétisés à partir d'huile (nylon) Polyisoprènes : caoutchouc

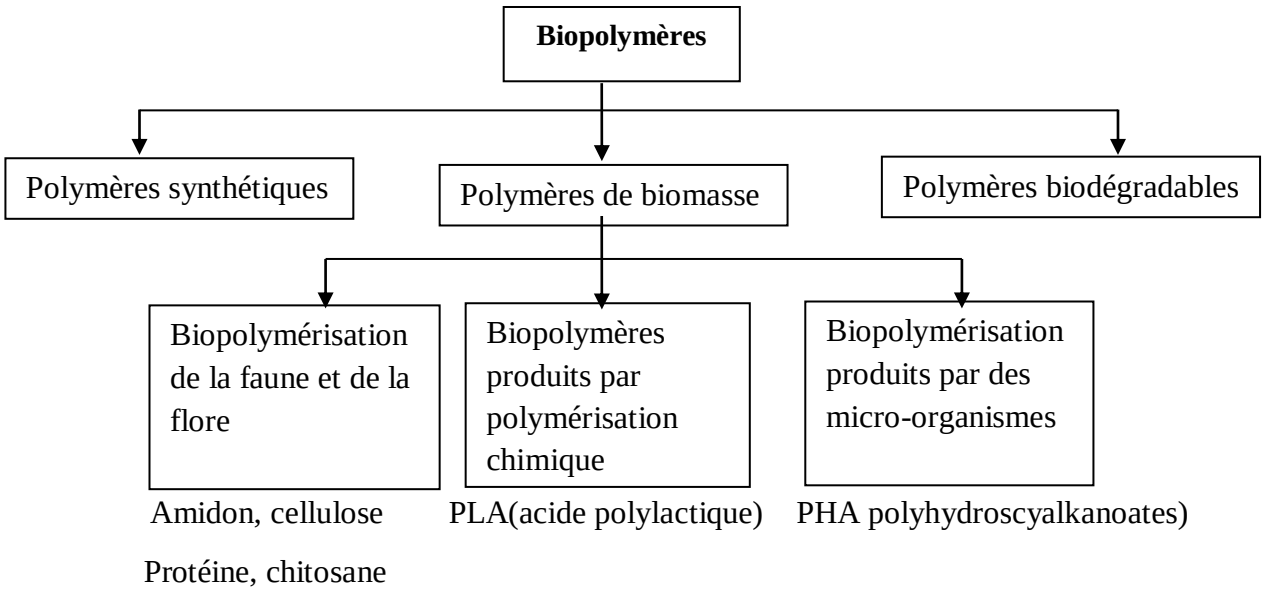


Figure I.1 : Grandes familles des biopolymères [4]

I.1.3. Propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et incessantes utilisés dans des domaines très variés tel que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, le textile…etc. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical... [6].

I.1.3.1. Biodégradabilité des biopolymères

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de la liaison facilement clivable come les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille, ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de H_2O... [6].

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussions. La définition de la biodégradabilité émergeante, proposée par de nombreux auteurs, se traduit par une dégradation du matériau par les micro-organismes comme les bactéries, les champignons et les algues... [6].

Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des micro-organismes par exemple par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation du CO_2, H_2O en présence d'oxygène (ou la formation du CH_4, CO_2, H_2O en absence d'O_2) et une nouvelle biomasse. La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique). Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'O_2 comme les cytochromosides qui sont des enzymes actives avec dans la chaine respiratoire, la plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat. Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène... [6].

I.1.3.2. Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau, ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonction polaire hydroxyle et amine qui

ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène, ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaine application, notamment pour les emballages alimentaires, par exemple : les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraicheur, par contre, pour certain type d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant la condensation, la durée de conservation des produits frais est allongée. [6]

I.1.3.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner [6]. La réponse biologique d'un matériau dépond des facteurs : **s**es propriétés, les caractéristiques de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques ont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle. [6]

En plus de la biocompatibilité, la biorésorbabilité d'un matériau est recherchée. Pour une application médicale spécifique des matériaux biorésorables peuvent se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être replacés après par un tissu vivant [6].

Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libérant des molécules assimilables et non toxique.

I.1.3.4. Propriétés chimiques

La présence des fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules, leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles

sur les chaines alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters [6].

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique [6]. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères [6]. Le tableau I.2 donne quelques propriétés spécifiques des biopolymères et leurs applications.

Tableau I.2 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues [7]

Biopolymères	**Propriétés particulières**	**Applications ciblées**
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, Anti condensations, toucher naturel	Emballage, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, Antistatiques	Fibres Epaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles Perméabilité sélective aux gaz	Galénique Emballage alimentaire
Polymères de synthèse (PLA)	Anti-condensation Brillance Antibactériens	Emballage Fibres textile
Polyesters bactériens (PHA)	Piézoélectriques Antioxydants Insolubilité dans l'eau	Médical Matériau ostésynthétique
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis

I.1.4. Applications des biopolymères

Les applications des biopolymères reposent sur leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable, en plus ne sont pas polluants, ils peuvent même être compostés et donc servir à favoriser la croissance d'autres végétaux [8].

Le plus souvent, un bon nombre de ces biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical, en agriculture, en sport et aussi dans l'emballage alimentaire. Ces biopolymères sont aussi utilisés comme mousses et chips d'emballage, vêtements textiles jetables ou dans le traitement des eaux polluées dans le cas de la chitine et du chitosane [9].

En général, les trois grands domaines d'application des biopolymères sont [9] :

- ✓Le domaine médical ;
- ✓Le domaine agricole ;
- ✓L'emballage ;

I.1.4.1. Applications médicales

Des applications médicales des biopolymères ont été développées comme [8] :

- Systèmes à libération contrôlée de substances actives.
- Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire.
- Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments.
- Fils chirurgicaux résorbables.

Les biomatériaux polymériques trouvent également des applications [8] :

- Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels.
- Pour assurer la réparation de tissus.
- Pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (dialyse : le Rein).

I.1.4.2. Applications agricoles

Depuis l'introduction de films plastiques en 1930-1940 comme films agricoles (les serres agricole), l'utilisation de polymères en agriculture n'a cessé d'augmenter. Les différentes applications sont [9]:

- Libération contrôlée de pesticides et de nutriments.
- Conditionnement de sols.
- Protection de graines.
- Protection de plantes.
- Plastiques dégradables présentant un intérêt pour le compost.
- Films de paillage agricoles.
- Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture.
- Godets pour plantes

I.1.4.3. Emballage

Les propriétés physiques requises d'un emballage dépendent aussi bien de ce qui est emballé que ses conditions de stockage.

Les matériaux d'origine biologique sont des matériaux dérivés de ressources renouvelables et sont utilisés pour des applications dans le domaine alimentaire.

- Emballage alimentaire.
- Emballages industriels [8, 9].

I.2. Gomme Xanthane

La gomme xanthane a été découverte par Allene Rosalind Jeanes du département américain de l'agriculture, lors de la recherche sur les biopolymères et leurs utilisations potentielles. [10]

Ce biopolymère hydrosoluble possède des propriétés rhéologiques exceptionnelles et trouve des applications industrielles nombreuses et variées, principalement dans le secteur

alimentaire, mais aussi dans le secteur de la pétrochimie, des cosmétiques et des détergents.[11]

L'utilisation de la gomme xanthane est particulièrement développée aux Etats-Unis et à un degré moindre en Europe. La croissance économique, l'américanisation des modes d'alimentation en Europe et l'innovation en grande distribution sont les principaux acteurs du développement de la gomme xanthane. Dans ce contexte, la société Rhodia représente 20% de la production mondiale. [11]

La gomme xanthane n'est pas un produit nouveau dans le monde des biotechnologies. Sa commercialisation a commencé dans les années 60. Depuis, la démarche visant à l'amélioration du procédé de fabrication est essentiellement basée sur l'empirisme.[11]

I.2.1. Définition de la gomme xanthane

La gomme xanthane est un exopolysaccharide hydrosoluble d'une espèce bactérienne Gram négatif *Xanthomonas Campestris* (*Pseudomonaceae*) produite industriellement par fermentation à partir d'une source de carbone. La gomme xanthane est complètement soluble dans l'eau chaude ou froide, s'hydrate rapidement une fois dispersée et facilite la rétention d'eau en produisant des solutions très visqueuses à faible concentration [10]. Elle est largement utilisée comme agent épaississant dans l'alimentation et a été nouvellement ajoutée à la liste des systèmes matriciels hydrophiles [12]. Elle est utilisé comme additif alimentaire sous le code de E415 pour ses propriétés épaississantes et gélifiantes afin de modifier la consistance des aliments et améliorer leur stabilité.[13]

I.2.2. Origine de la gomme xanthane

Le xanthane est un polysaccharide exocellulaire produit par une bactérie appelée « *Xanthomonas Campestris* » [14], intervenant dans le métabolisme de certains végétaux. Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant la cause d'une maladie affectant les végétaux : un produit visqueux (le xanthane), secrété par la dite bactérie, obstruait les pores respiratoires de ces plantes.[15]

I.2.3. Structure de la gomme xanthane

La composition chimique de référence a été établie par Jansson et al., en 1975 et confirmé par Melton et al.,1976 [16]. Il existe de multiples travaux antérieurs mais l'ensemble des références les plus récentes semble s'accorder sur le motif décrit par Jansson représenté sur la figure I.2 [17].

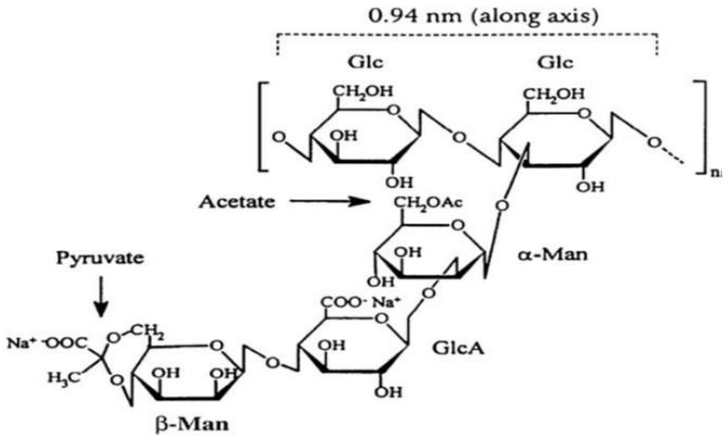


Figure I.2. Structure de la gomme xanthane [17]

La structure primaire de la gomme xanthane, consiste en une chaine principale de cellulose, c'est-à-dire de monomères β-D-glucose liés entre eux par des liaisons O-glycosidique (1-4). Cette chaine porte un branchement latéral tri-osidique tous les deux glucoses. Ce branchement est constitué d'un α-D-mannose lié à la chaine principale par liaison osidique (1-3), d'un acide β-D-glucuronique lié au premier mannose par liaison osidique (1-2) et d'un β-D-mannose lié à l'acide glucuronique par liaison osidique (1-4). Le premier mannose est le plus souvent acétylé en position 6, et le deuxième mannose peut être pyruvilé par liaison cétalique en position 4 et 6.

Trois fonctions apparaissent sur les cycles de la chaine latérale du motif [16] :

- Un groupement acétate sur le cycle le plus proche du squelette principal
- Un acide glucuronique sur le cycle intermédiaire
- Un acide pyruvique sur le cycle terminal.

I.2.4. Mode de fabrication de la gomme xanthane

L'obtention du xanthane suit un processus complexe que l'on n'évoquera que sommairement ici.

La première étape consiste à mettre en fermentation le milieu bactérien. A l'issue de cette fermentation, un mout brut est récupéré, il est stérilisé quelques dizaines de minutes à 110°C, puis purifié par filtration et précipitation dans l'isopropanol (les petites molécules restent dissoutes mais certains débris cellulaires doivent être adsorbés sur argile) [15]. Après séchage, le résidu est broyé de façon à obtenir une poudre.

Ces différentes étapes et leur mise en œuvre conditionnent les propriétés finales du polymère : composition finale de la poudre, masse moléculaire de la macromolécule, composition chimique de motif, rhéologie, etc. Comme chaque fournisseur adopte des conditions de fabrication spécifique, il est très approximatif de considérer que l'ensemble des poudres commerciales puissent être représentées par une seule macromolécule générique sous la dénomination « Xanthane ».[15]

I.2.5. Propriétés de la gomme xanthane

Les solutions de gomme xanthane sont très pseudo-plastiques et ne présentent quasiment pas d'hystérésis. Cette pseudo-plasticité améliore les caractéristiques sensorielles (sensation en bouche, libération de saveur, etc.) du produit final et assure un haut degré de mélange, de pompage et d'écoulement [17].

La viscosité de la solution aqueuse de gomme xanthane est pratiquement indépendante de la température sur une fourchette assez large, la viscosité d'une solution de gomme xanthane ne se voit pratiquement pas affectée par la température depuis le point de congélation jusqu'au point d'ébullition de l'eau, par conséquent, les propriétés rhéologiques des produits finaux restent stables indépendamment de s'ils sont stockés sous réfrigération, à température ambiante ou dans des endroits chauds [17].

Les solutions de gomme xanthane sont très stables aux changements de pH. Entre un pH de 1 à 13, la viscosité d'une solution de xanthane est pratiquement constante. A un pH de 9 ou supérieur, le xanthane se désacétyle progressivement, mais cela a peu d'effet sur les propriétés de la solution [17].

La gomme xanthane est résistante à la dégradation enzymatique par déverses enzymes, y compris la protéase, la cellulase, l'hémicellulase, la pectinase et l'amylase. En plus de tout cela le xanthane est un supplément diététique utile car elle facilite le transit intestinal sans effets secondaires. La consommation de la gomme xanthane augmente l'apport quotidien en fibre en améliorant la fonctionnalité du système digestif.

La gomme xanthane interagit de manière synergique avec les galactomannanes tels que la gomme de guar et la gomme de caroube, produisant une augmentation de la viscosité de la solution, la viscosité observée est à la somme des viscosités de chacune des deux gommes. Dans le cas de la gomme de caroube, on observe une augmentation importante de la viscosité à de faibles concentrations et à mesure qu'augmente la concentration de gomme, un gel thermoréversible se forme. Cette synergie facilite l'utilisation de la gomme xanthane dans de nombreuses applications telles que dans la crème glacée, le fromage à la crème pasteurisée, et aux produits à étaler, ainsi que dans une variété de desserts congelés [17].

I.2.6. Applications de la gomme xanthane

Le principal domaine d'application du xanthane est l'agroalimentaire. Cette gomme est autorisée dans l'industrie alimentaire aux Etats-Unis depuis 1969, en France depuis 1974 et en Europe depuis 1982 (additif E415). Il est présent notamment dans les assaisonnements de salade, les boissons, ou encore pour améliorer la texture et l'apparence du produit final. Le xanthane est également employé dans de nombreux autres domaines, tels que l'industrie pétrolière, les produits cosmétiques et pharmaceutiques [18].

I.2.6.1. Domaine agroalimentaire

Dans le domaine agroalimentaire, la gomme xanthane assure essentiellement un rôle stabilisant ou dispersant, ou il est utilisé seul ou en mélange avec d'autres polymères tels que la gomme guar ou les dérivés cellulosiques. La gomme xanthane combinée avec de la méthylcellulose et de la carboxyméthylcellulose fonctionne bien dans les produits laitiers congelés et en combinaison avec de la carboxyméthylcellulose pour yaourts préparés par acidification directe [18].

De par les propriétés rhéologiques que cette gomme possède, les assaisonnements peuvent être facilement pompés pendant l'opération de remplissage et facilite par la suite le flux de la bouteille pendant l'utilisation. La gomme xanthane est largement utilisée dans les sauces pour salade (seule ou en combinaison avec du propylène glycol, alginate ou pectines), en raison de sa haute pseudo-plasticité qui permet aussi de garder l'assaisonnement sur la partie supérieure de la salade [18].

Les excellentes propriétés de solutions à base de gomme xanthane permettent son utilisation dans les sirops, garnitures, condiments et sauces. Les crèmes au beurre et revêtements de chocolat contenant la gomme xanthane ont d'excellentes propriétés en raison de leur haute viscosité au repos. La gomme xanthane est un excellent épaississant pour ces produits en raison de sa grande stabilité dans les milieux acides et pour ses propriétés d'écoulement pseudo plastiques [18].

La viscosité élevée au repos assure que la pénétration des condiments et des sauces dans les petits pains est minimisée, en fournissant au consommateur des aliments esthétiquement plus attrayant [18].

I.2.6.2. Domaine pharmaceutique

La gomme xanthane est largement employée en pharmaceutique en tant qu'excipient entrant dans la formulation de différentes formes galéniques. Dans les formes orales, la gomme xanthane a été utilisée comme agent de suspension dans une suspension à libération prolongée [19] et dans les matrices à libération prolongée [20]. Dans les formes ophtalmiques le xanthane a permis de prolonger la libération de molécules actives, permettant ainsi d'améliorer leur efficacité thérapeutique [21], en prolongeant le temps de rétention de ces formes sur la muqueuse cornéenne [22].

La gomme xanthane peut être également utilisée dans les formes vaginales [23] ou topiques [24] afin d'améliorer le pouvoir de bio adhésion ou encore en tant qu'un agent cryoprotecteur dans les procédés de lyophilisation [25].

I.3. Modification chimique des polymères

Il existe dans la littérature plusieurs exemples de modifications chimiques du xanthane via le greffage d'espèces chimiques sur son squelette. La plupart des modifications sont réalisées pour des objectifs d'applications médicales et pharmaceutiques. L'obtention d'hydrogels chimiques de xanthane s'inscrit, par exemple, dans cette perspective. Bien qu'intéressant, ce type de système n'entre cependant pas dans le cadre de nos travaux, mais nous allons nous intéresser à la modification chimique du xanthane dont l'objectif est d'obtenir des dérivés amphiphiles dotées de nouvelles propriétés physicochimiques.

I.3.1. Buts des modifications des polymères

Les principaux buts des modifications chimiques des polymères sont [26] :

- ✓ Créer des polymères avec des propriétés spécifiques.
- ✓ Fabriquer des polymères dont les monomères n'existent pas ou sont peu stables.

I.3.2. Fondements de la réaction des polymères

Il existe essentiellement deux types de réactions qui se différencient par leur cinétique réactionnelle [26] :

→ La polymérisation en chaîne appelée aussi polyaddition, dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. La majorité des polymères tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutadiène, le polychlorure de vinyle...etc. se produisent par la polymérisation en chaîne.

→ La polymérisation par étape connue aussi sous le nom de polycondensation, au cours de laquelle des espèces réactives comportant des groupements fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée.

I.3.3. Grandes classes des réactions sur les polymères

Il existe trois catégories principales de réactions : substitution, addition et élimination.

I.3.3.1. Réaction d'addition

Beaucoup de réactions d'addition sur les polymères sont identiques à celles mise en jeux sur les modèles organiques correspondants ; elles sont souvent accompagnées par des réactions secondaires. Dans ce type de réaction, on distingue trois cas selon les mécanismes des réactions :

- Additions par mécanisme radicalaire
- Addition par mécanisme ionique
- Addition par mécanisme concerté

I.3.3.2. Réaction de substitution

On cite principalement : Chloration, Estérification, Oxydation sélective et Amination. Dans ce cas, il peut y avoir une substitution entre un groupement du polymère et un agent chimique approprié [27].

I.3.3.3. Réaction d'élimination

Différentes réactions d'élimination sont susceptibles de modifier la structure primaire du polymère et d'apporter de nouvelles fonctionnalités. Citons par exemple les réactions de Déshydrochloruration, Déshydratation .....etc. [28].

I.3.4. Dérivés amphiphiles

I.3.4.1. Définition

Les dérivés amphiphiles sont des molécules possédant une chaine hydrophobe liée à un groupement hydrophile. La partie hydrophobe est généralement constituée d'une chaine hydrocarbonée, tandis que la partie hydrophile est plus variable et permet de classer les amphiphiles en fonction de leur nature : anionique, comme le dodécylsulfate de sodium

(Figure I.3, A), cationique, comme le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (Figure I.3, B), neutre, comme le copolymère bloc Polyéthyleneoxide-block-polycaprolactone (PEO-b-PCL) (Figure I.3, C) ou amphotère, comme les phospholipides (Figure I.3, D) [29].

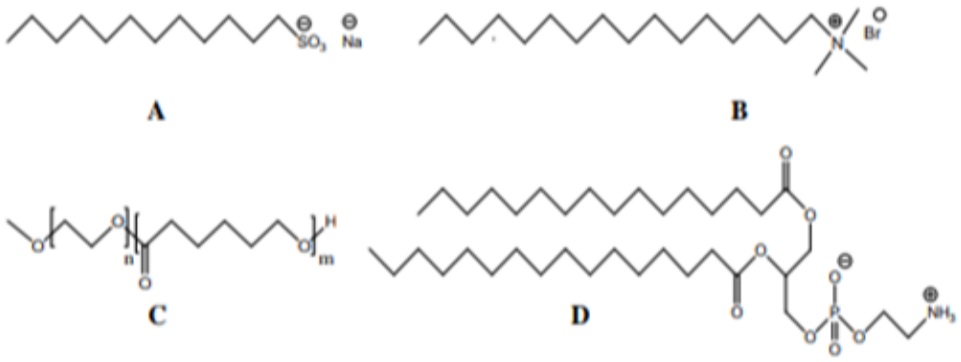


Figure I.3 : Différents types des dérivés amphiphiles. Anionique : A : Dodécylsulfate de Sodium (SDS) ; Cationique : B : Cétyltriméthylammoniumbromide (CTAB) ; Neutre : C : Poly(éthyleneoxide)-block-poly(caprolactone) ; Amphotère : D : 1,2-Dipalmitoyl-sn-glycéro-3-phospho-éthanolamine [29].

La structure moléculaire des dérivés amphiphiles leur confère des propriétés de tensioactif, c'est-à-dire qu'ils ont la propriété de modifier la tension superficielle à une interface, comme l'interface air/eau. Dans ce cas, la partie hydrophile est localisée dans la phase aqueuse tandis que la partie hydrophobe est tournée vers l'air.

I.3.4.2. Auto-arrangements des dérivés amphiphiles en milieu aqueux

Lorsqu'ils sont solubilisés en milieu aqueux, les dérivés amphiphiles s'auto-arrangent pour former différentes structures qui dépendent de facteurs liés au milieu, comme la température, la concentration ou le pH, et de facteurs liés à la géométrie du dérivé amphiphile lui-même. Ainsi, de nombreux types d'auto-arrangements peuvent être obtenus : des micelles sphériques aux bicouches, en passant par les micelles cylindriques (Figure I.4) [30].

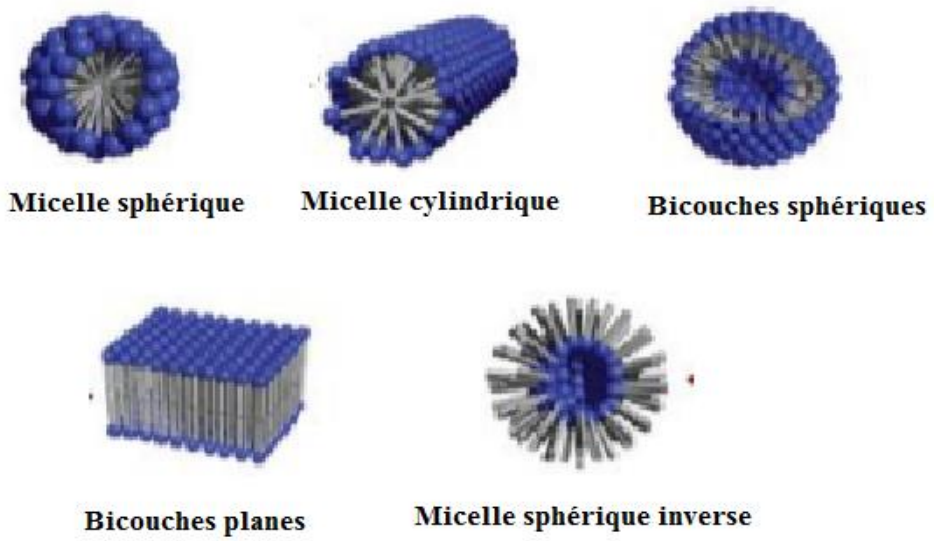


Figure I.4 : Auto-assemblage des dérivés amphiphiles [30]

I.3.5. Modification chimique de la gomme xanthane

Le xanthane a fait l'objet de plusieurs études visant à améliorer ses propriétés en solution ou à lui en conférer de nouvelles afin d'élargir sa gamme d'application. Les stratégies employées pour atteindre ces objectifs consistent à mélanger le xanthane avec d'autres composés, notamment des polymères, ou bien à modifier chimiquement les chaines de ce polysaccharide. Ces modifications peuvent consister à faire varier les taux d'acétate et /ou pyruvate [31-32], ôter des sous-unités de la chaine latérale [33], ou encore greffer des composés sur les fonctions hydroxyles [33, 34] ou acide carboxylique [35, 36] du polymère.

A ce jour, la plupart des travaux réalisés sur la modification chimique du xanthane ciblent comme site de greffage les fonctions hydroxyle de ce polymère. Les objectifs visés sont majoritairement la mise au point de dérivés pouvant piéger des polluants organiques [37] ou des métaux [38, 39], ou bien l'élaboration d'un polymère à application médicale et pharmaceutique [40- 41]. Parmi ces études, on peut citer celle de Dumitriu et al., [42], et Mendes et al., [43]. Les premiers s'intéressent à la mise au point d'une matrice de rétention de molécules thérapeutiques. Dans leur cas, ils greffent le principe actif, à savoir l'acide nalidixique (agent antiseptique et désinfectant) sur le xanthane via une réaction d'estérification dans le diméthylsulfoxyde. Cet acide peut être par la suite facilement libéré

par hydrolyse acide, dans des conditions de pH compatibles avec celles de l'estomac. Mendes et al., [43] parviennent à synthétiser un xanthane amphiphile via le greffage de l'acide palmitique, un acide gras comportant 16 carbones, sur les fonctions alcool du xanthane. En solution, dans des conditions de pH et de force ionique physiologique, ce polysaccharide possède la particularité de s'autoassembler et former des microcapsules capables d'emprisonner des cellules de cartilage, tout en assurant leur survie et leur prolifération.

I.3.6. Avantages et inconvénients de la modification chimique

Pouvoir modifier chimiquement un polymère pour lui conférer de nouvelles propriétés en fonction d'une application donnée, peut présenter un intérêt capital pour son développement. Cependant, cette voie associée à une simplicité apparente assure un produit avec une bonne forme physique. Cette dernière est attachée à un certain nombre d'avantages mais aussi d'inconvénients qui peuvent s'illustrer comme suit [44] :

- Difficulté de la purification du polymère après la modification.
- Les réactions peuvent être quantitatives et effectuées dans des conditions modérées parce que chaque groupement indésirable qui est constitué par une réaction secondaire deviendra une partie de la chaine du polymère.
- Il faut prouver que la dégradation du polymère (éventuellement sensible) ne se produit pas pendant la réaction de modification.
- La distribution des groupements fonctionnels dans les polymères modifiés n'est pas toujours uniforme.
- Les réactions secondaires indésirables conduisent à un changement de la nature chimique et des propriétés physiques du polymère initial. [45, 46]

II.1. Introduction

Notre recherche a été réalisée au niveau du laboratoire de biologie de la faculté des sciences de l'université de Médéa.

L'objectif principal de cette présente étude est la fonctionnalisation par voie chimique de la gomme xanthane par introduction des groupements hydrophobes afin d'obtenir des dérivés amphiphiles dotés de nouvelles propriétés. Afin d'aboutir à notre but, une série d'expériences a été faite.

Dans ce chapitre nous allons présenter, le matériel, les produits, les différentes méthodes expérimentales utilisées et les principaux résultats et discussion soulevés.

Cette partie est divisée en trois étapes essentielles :

- Caractérisation physico-chimique de la gomme xanthane
- Modification chimique de la gomme xanthane
- Caractérisation physico-chimique des dérivés synthétisés (Xanthane modifié)

II.2. Produits et matériels utilisés

II.2.1. Produits utilisés

Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des produits chimiques utilisés pour les différentes expériences réalisées.

Tableau II.1 : Produits et réactifs chimiques utilisés

Réactifs	M (g /mol)	Pureté (%)
Acide chlorhydrique (HCl)	36 .5	33
Hydroxyde de sodium (NaOH)	40 .00	98-100
Chlorure de sodium (NaCl)	58 .44	99.5
Diéthylamine ($C_4H_{11}N$)	73 .14	-
Triéthylamine($C_6H_{15}N$)	101 .19	-
Acétone (C_3H_6O)	58 .08	99 .5
Éthanol (C_2H_6O)	46 .07	96
Acide acétique (CH_3COOH)	60 .05	99.80
Octylamine ($C_8H_{19}N$)	129 .24	-
Xanthane	-	-
Huile d'olive	-	-

II.2.2. Matériels utilisés

Le tableau II.2 regroupe les différents appareils utilisés dans la partie expérimentale.

Tableau II.2 : Matériels utilisés dans la partie expérimentale

Appareillage	
Balance analytique : Précision 10^{-4}g	
Agitateur magnétique : type Kmo2electronic	
Agitateur mécanique : type Kmo2electronic	
Etuve : type Memmert	**pH mètre :** type inolab
Spectrophotomètre infrarouge : type tensor II (Bruker**)**	
Conductimètre : type inolab (cond - level 1)	
Vortex : type Vortex– Germany	
Tensiomètre : type CSC Du Nouy 70545 à anneau en platine	

II.3. Caractérisation physico-chimique du xanthane natif

II.3.1. Aspect général

La gomme xanthane se présente sous forme d'une poudre très fine de couleur blanche ou blanc-jaune. Elle est soluble dans l'eau en donnant une solution très visqueuse. La figure II.1 représente un échantillon de cette gomme.



Figure II.1 : Poudre de la gomme xanthane utilisée

II.3.2. Humidité

L'humidité est définie comme étant le pourcentage en eau contenu dans la masse totale d'un élément solide. Afin de la déterminer, un échantillon de 1g de xanthane est chauffé dans une étuve à 105°C pendant 4h. Le taux d'humidité exprimé en pourcentage est calculé par l'équation suivante :

$$H(\%) = \frac{m0 - m1}{m0} \times 100 \qquad \textbf{(II.1)}$$

Avec :

m_0 : masse initiale du xanthane en g ;

m_1 : masse finale du xanthane en g ;

Le taux d'humidité calculé est de l'ordre de 12%. Ce niveau d'humidité montre que le xanthane a un caractère hygroscopique, raison pour laquelle il faut stocker ce biopolymère dans des flacons hermétiquement fermés et dans des endroits secs.

II.3.3. Détermination du point de charge nulle

Le point de charge zéro **(**pH_{PZC}**)** est généralement décrit comme le pH auquel la charge nette de la surface totale des particules est égale à zéro, c'est-à-dire le nombre de charges positives est égal à celui des charges négatives. La détermination du pH_{PZC} de la gomme xanthane a été réalisée en utilisant la procédure décrite par M. Khormaei et al., (2007) résumée comme suit :

- Placer 50 ml de NaCl 0.01M dans un erlenmeyer (6 solutions)
- Ajuster le pH ($pH_{initial}$) de chaque solution à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 par HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M)
- Ajouter 0.15 g de gomme de xanthane dans chaque solution
- Mettre sous agitation pendant 48h à la température ambiante
- Mesurer le pH final (pH_{final})

Le pH_{PZC} est mesuré comme étant le point où la courbe représentant pH_{final} en fonction de $pH_{initial}$ intercepte la ligne représentant pH_{final} égale à $pH_{initial}$ comme le montre la figure II.2.

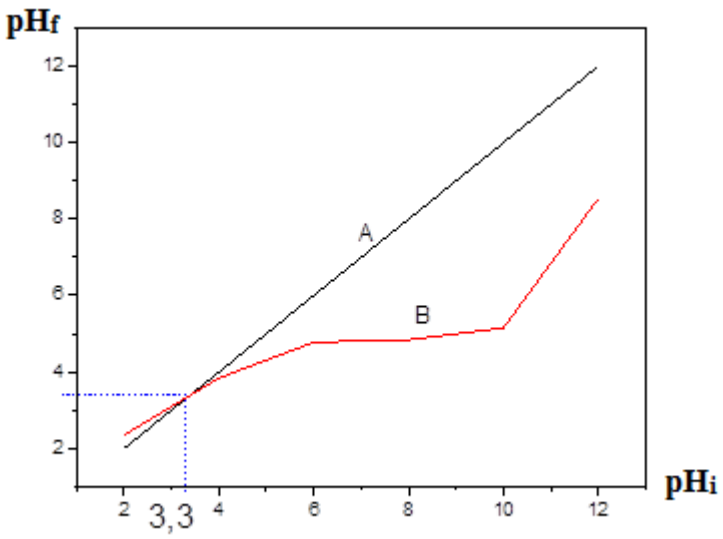


Figure II.2 : Courbe de détermination du pH_{PZC}

D'après la figure II.2, la valeur de pH_{PZC} obtenue est de l'ordre de 3.3. A cette valeur de pH, la charge globale du xanthane est nulle.

II.4. Modification chimique de xanthane par amidation

Dans cette partie nous avons procédé à la modification chimique de la gomme xanthane en introduisant des groupements hydrophobes. Les différents agents hydrophobes utilisés pour la modification sont les amines suivantes : diéthylamine (DEA), le triéthylamine (TEA) et l'octylamine (C8).

Dans cette partie nous avons utilisé trois protocoles expérimentaux pour la modification de la gomme xanthane qui sont :

1- Modification par amidation dans un milieu hétérogène

2- Modification par amidation dans un milieu homogène

3- Modification par amidation dans un milieu homogène en présence de NaOH

Les xanthanes modifiés ont été notés selon leur modification. Les notations données pour les différents dérivés de xanthane sont illustrées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Notation du xanthane et ses dérivés

Notation	Signification
GX_1	Xanthane natif
$GX_{DEA-2-24}$	Xanthane modifié par DEA pendant 24h avec un rapport xanthane/amine 1/2
$GX_{DEA-2-48}$	Xanthane modifié par DEA pendant 48h avec un rapport xanthane/amine 1/2
$GX_{DEA-2-72}$	Xanthane modifié par DEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/2
$GX_{DEA-5-24}$	Xanthane modifié par DEA pendant 24h avec un rapport xanthane/amine 1/5
$GX_{DEA-5-48}$	Xanthane modifié par DEA pendant 48h avec un rapport xanthane/amine 1/5
$GX_{DEA-5-72}$	Xanthane modifié par DEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/5
$GX_{DEA-10-24}$	Xanthane modifié par DEA pendant 24h avec un rapport xanthane/amine 1/10
$GX_{DEA-10-48}$	Xanthane modifié par DEA pendant 48h avec un rapport xanthane/amine 1/10
$GX_{DEA-10-72}$	Xanthane modifié par DEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/10
$GX_{TEA-2-24}$	Xanthane modifié par TEA pendant 24h avec un rapport xanthane/amine 1/2
$GX_{TEA-2-48}$	Xanthane modifié par TEA pendant 48h avec un rapport xanthane/amine 1/2
$GX_{TEA-2-72}$	Xanthane modifié par TEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/2
$GX_{TEA-5-24}$	Xanthane modifié par TEA pendant 24h avec un rapport xanthane/amine 1/5
$GX_{TEA-5-48}$	Xanthane modifié par TEA pendant 48h avec un rapport xanthane/amine 1/5
$GX_{TEA-5-72}$	Xanthane modifié par TEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/5
$GX_{TEA-10-24}$	Xanthane modifié par TEA pendant 24h avec un rapport xanthane/amine 1/10
$GX_{TEA-10-48}$	Xanthane modifié par TEA pendant 48h avec un rapport xanthane/amine 1/10
$GX_{TEA-10-72}$	Xanthane modifié par TEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/10
$GXh_{DEA-5-72}$	Xanthane modifié par DEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/5 dans un milieu homogène
$GXh_{TEA-5-72}$	Xanthane modifié par TEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/5 dans un milieu homogène
$GXh_{C8-5-72}$	Xanthane modifié par C8 pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/5 dans un milieu homogène
$GXh_{Na-DEA-5-72}$	Xanthane modifié par DEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/5 avec NaOH dans un milieu homogène
$GXh_{Na-TEA-5-72}$	Xanthane modifié par TEA pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/5 avec NaOH dans un milieu homogène
$GXh_{Na-C8-5-72}$	Xanthane modifié par C8 pendant 72h avec un rapport xanthane/amine 1/5 avec NaOH dans un milieu homogène

II.4.1. Modification par amidation dans un milieu hétérogène

L'amidation de la gomme xanthane dans un milieu hétérogène a été réalisée selon les différentes étapes données sur l'organigramme de la figure II.3. Brièvement, une quantité de gomme de xanthane est mis en suspension avec un volume approprié d'amine sous les conditions suivantes :

- Un rapport massique xanthane/ amine : 1/2, 1/5 et 1/10
- Un temps de réaction 24h, 48h et 72h
- Température ambiante sous agitation continue
- A l'abri de la lumière

A la fin de chaque réaction une filtration est effectuée à l'aide d'un papier filtre suivi par plusieurs lavages à l'acétone et enfin le xanthane modifié est séché à 50°C.

Il est à noter que cette modification a été réalisée par deux amines seulement : DEA et TEA.

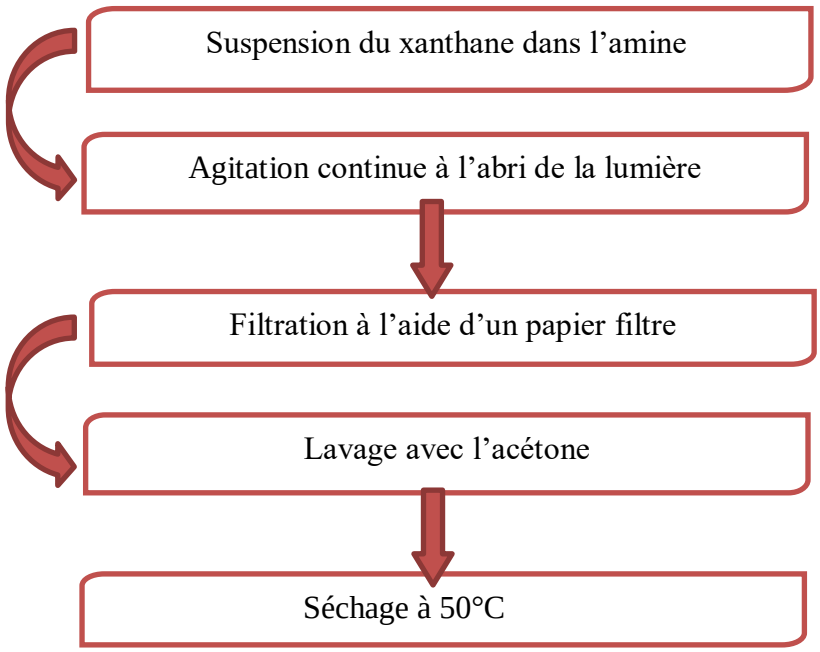


Figure II.3 : Protocole expérimental d'amidation de xanthane dans un milieu hétérogène

II.4.2. Modification par amidation dans un milieu homogène

Dans ce cas la modification de la gomme xanthane s'est déroulée en suivant les étapes suivantes (Figure II.4) :

- ✓ Préparation d'une solution de xanthane à 1% (24 h sous agitation).
- ✓ Maintenir la solution de xanthane sous agitation magnétique et ajouter un volume approprié d'amine.

Les différents modes opératoires ont été réalisés avec les trois amines (DEA, TEA et C8) dans les conditions suivantes :

- Un rapport massique xanthane/amine : 1/5
- Un temps de réaction de 72h
- Température ambiante sous agitation continue
- A l'abri de la lumière

A la fin de chaque réaction le xanthane modifié a été précipité par l'éthanol avec un rapport 1 :2, le mélange est maintenu sous agitation pendant 1h, suivi par filtration. Ensuite, plusieurs lavages avec l'acétone ont été réalisés. Enfin le xanthane modifié est séché à 50°C puis broyé et conservé dans un flacon en verre jusqu'à utilisation.

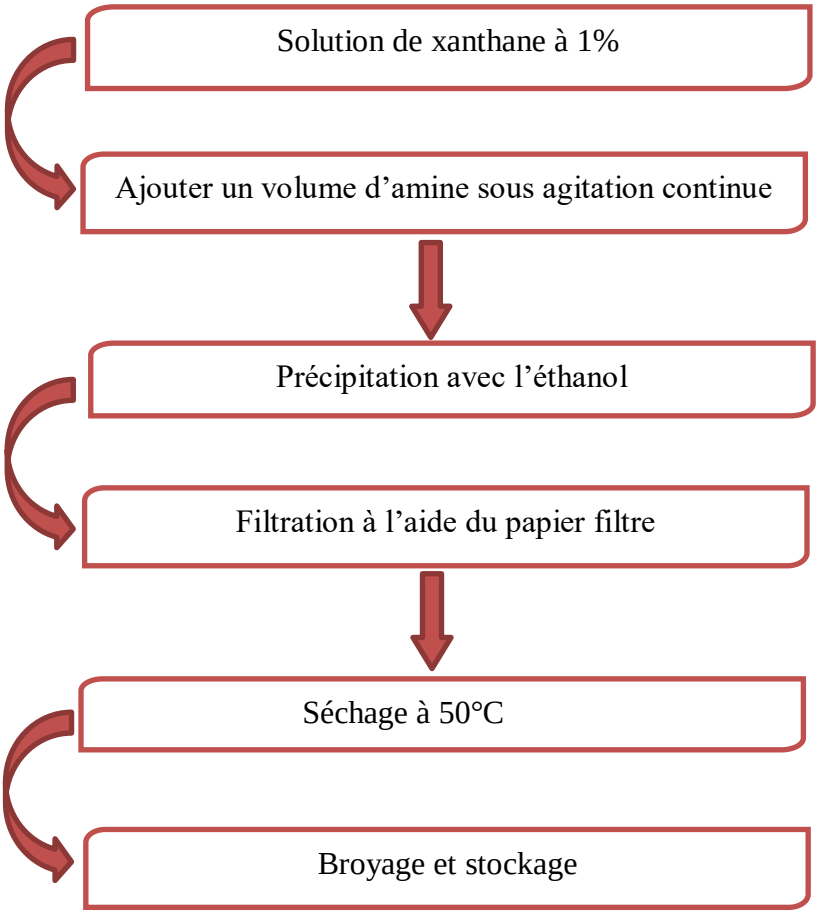


Figure II.4: Protocole expérimental d'amidation de xanthane dans un milieu homogène

II.4.3. Modification par amidation dans un milieu homogène en présence de NaOH

Les différentes étapes impliquées dans la modification de la gomme xanthane par amidation après traitement avec le NaOH sont énumérées comme suit (Figure II.5) :

1- Préparer une solution de xanthane à 1% (24h sous agitation).

2- Ajouter à la solution du xanthane 5 ml de NaOH (16N) peu à peu (1ml chaque 15min) sous agitation continue.

3- Ajouter un volume approprié d'amine

Les différents modes opératoires ont été réalisés avec les trois amines (DEA, TEA et C8) dans les conditions suivantes :

- Un rapport massique xanthane/ amine : 1/5

- Un temps de réaction de 72h

- Température ambiante sous agitation continue

- A l'abri de la lumière

A la fin de chaque réaction, le mélange réactionnel a été neutralisé avec l'acide acétique, puis le xanthane modifié a été précipité par l'éthanol avec un rapport : 1/2, le mélange est maintenu sous agitation pendant 1h, puis suivi par filtration. Ensuite, plusieurs lavages avec l'acétone ont été réalisés. Enfin le xanthane modifié est séché à 50°C puis broyé et conservé dans un flacon en verre jusqu'à utilisation.

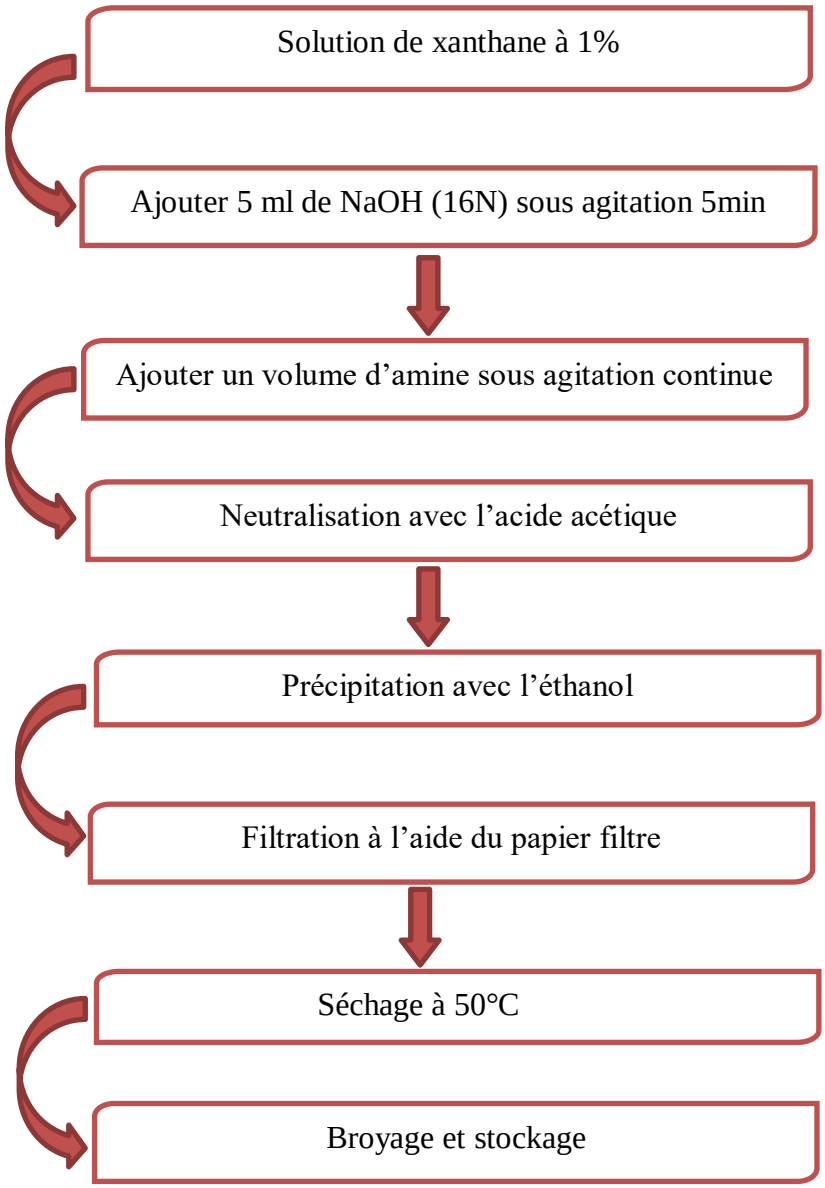


Figure II.5 : Protocole expérimental d'amidation de xanthane dans un milieu homogène en présence de NaOH

II.5. Caractérisation physicochimique des dérivés du xanthane synthétisés

II.5.1. Aspect général

Le xanthane modifié se présente sous forme de poudre fine de couleur jaune et blanche. La figure II.6 représente l'aspect des poudres des dérivés du xanthane obtenues après le Broyage. Nous remarquons un petit changement de couleur du xanthane modifié par rapport à celle du xanthane natif et ceci pour tous les dérivés synthétisés.



Figure II.6 : Poudres des xanthanes modifiés. **A** : en milieu hétérogène

B : milieu homogène, **C** : milieu homogène en présence de NaOH

II.5.2. Test de solubilité

Le test de solubilité est effectué sur le xanthane modifié en suivant les étapes décrites ci-après :

- Mettre une quantité (m_0 = 0.02 g) de xanthane modifié dans un petit bécher contenant 10 ml d'eau distillée.
- Maintenir la solution de xanthane sous agitation magnétique pendant 1 heure à température ambiante.
- Filtrer la solution en utilisant un papier filtre, préalablement pesé (m_1).
- Sécher le papier filtre et le repeser (m_2).

La solubilité, exprimée en pourcentage, est calculée en utilisant l'équation (II.2)

$$S(\%) = (m_0 - m_f)/m_0 \times 100 \qquad \text{(II.2)}$$

Les résultats relatifs au test de solubilité sont présentés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Résultats du test de solubilité

Echantillon	Solubilité (%)
GX	100
$GXh_{DEA-5-72}$	100
$GXh_{TEA-5-72}$	100
$GXh_{C8-5-72}$	100
$GXh_{Na-DEA-5-72}$	100
$GXh_{Na-TEA-5-72}$	100
$GXh_{Na-C8-5-72}$	100

D'après ces résultats, nous remarquons que tous les dérivés de la gomme xanthane ainsi synthétisés présentent une bonne solubilité dans l'eau malgré le greffage de groupements hydrophobes sur la chaine macromoléculaire. Ceci est vraisemblablement dû d'un coté à la longueur de la chaine alkyle des amines utilisés (courtes chaines) et d'un autre côté au degré de substitution.

II.5.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. L'analyse par FTIR de nos échantillons a été effectuée par la mise de l'échantillon considéré dans le porte échantillon et les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 4000 et 400 cm^{-1}, avec une résolution de 8 cm^{-1} et un nombre de scans égale à 20. Le spectrophotomètre utilisé est de type tensor II (Bruker) donné sur la figure II.7.



Figure II.7. Spectrophotométre tensor II (Bruker)

II.5.3.1. Cas d'amidation dans un milieu hétérogène

Les spectres FTIR du xanthane natif (GX) et ses dérivés ($GX_{DEA\text{-}10\text{-}72}$, $GX_{TEA\text{-}10\text{-}72}$) obtenus avec amidation dans un milieu hétérogène sont regroupés sur la figure II.8. Nous remarquons que les trois spectres sont superposables, ceci montre que l'amidation dans un milieu hétérogène n'a pas aboutit à une modification du xanthane.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour tous les autres dérivés dans les conditions :

- Rapport xanthane/ amine : 1/2, 1/5
- Temps de contact : 24h et 48h

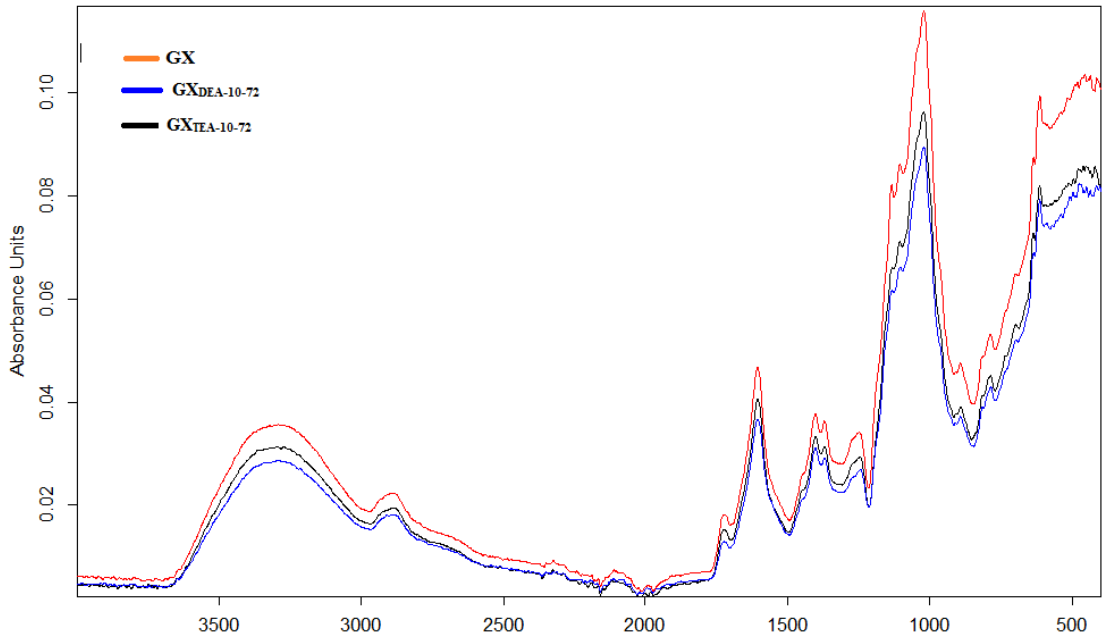


Figure II.8 : Spectres FTIR du Xanthane (GX) et ses dérivés $GX_{DEA\text{-}10\text{-}72}$, $GX_{TEA\text{-}10\text{-}72}$

II.5.3.2. Cas d'amidation dans un milieu homogène

L'analyse de la figure II.9 indique que la modification dans un milieu homogène est réussie. L'apparition de nouveaux pics dans la région entre 1350 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} relatifs à la présence des liaisons NH et CONR. De plus, l'intensité du pic à 1400 cm^{-1} est considérablement augmenté ce qui justifié bien l'introduction des groupements CH_2.

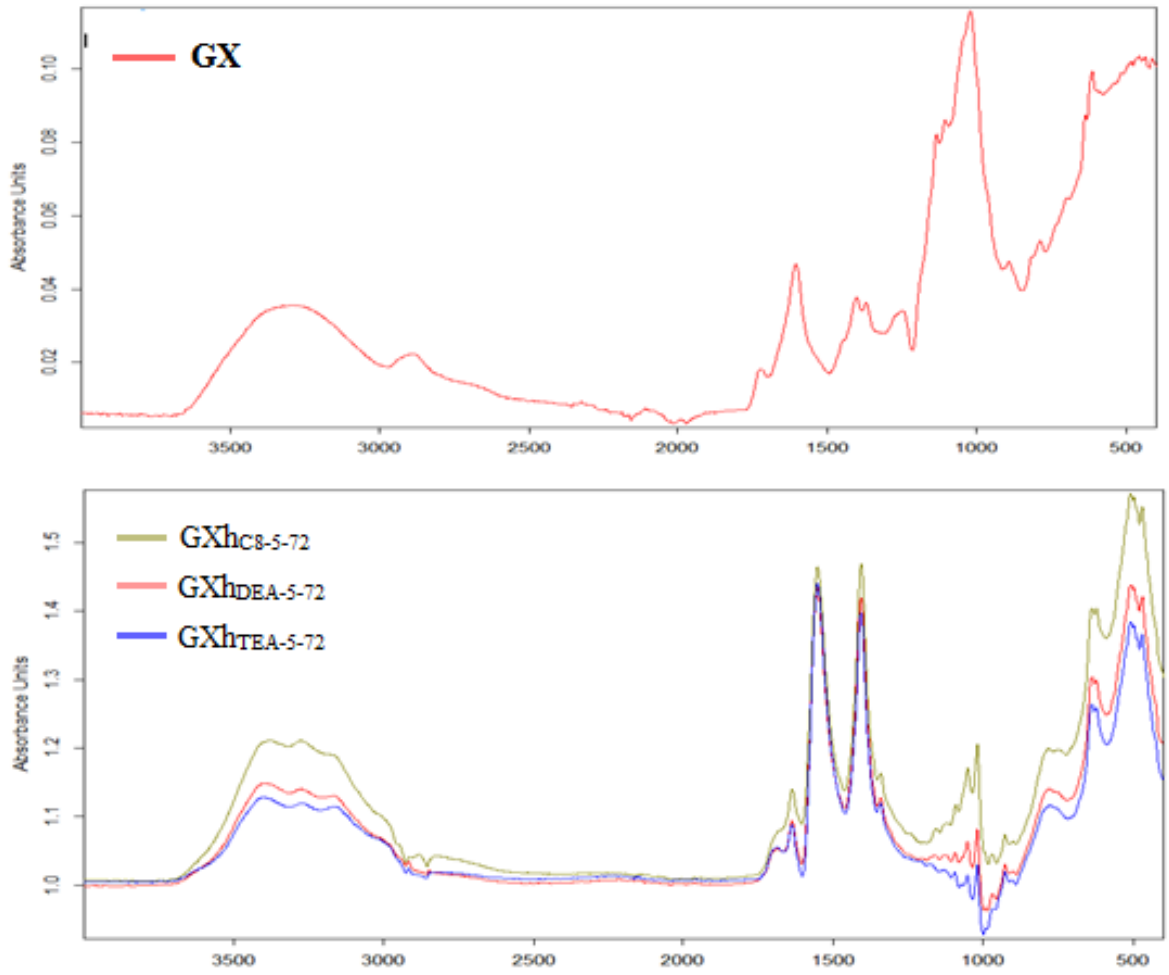


Figure II.9 : Spectres FTIR du xanthane et ses dérivés obtenus dans un milieu homogène

II.5.3.3. Cas d'amidation dans un milieu homogène en présence de NaOH

Les principaux résultats de l'amidation du xanthane dans un milieu homogène en présence de NaOH sont illustrés sur la figure II.10. L'analyse de cette dernière nous a permis de tirer les points suivants :

- L'apparition de nouveau pic à 1450 cm^{-1} qui peut être attribué à la liaison CH.
- L'apparition de nouveau pic à 1650 cm^{-1} qui peut être attribué à la liaison amide secondaire CONR.

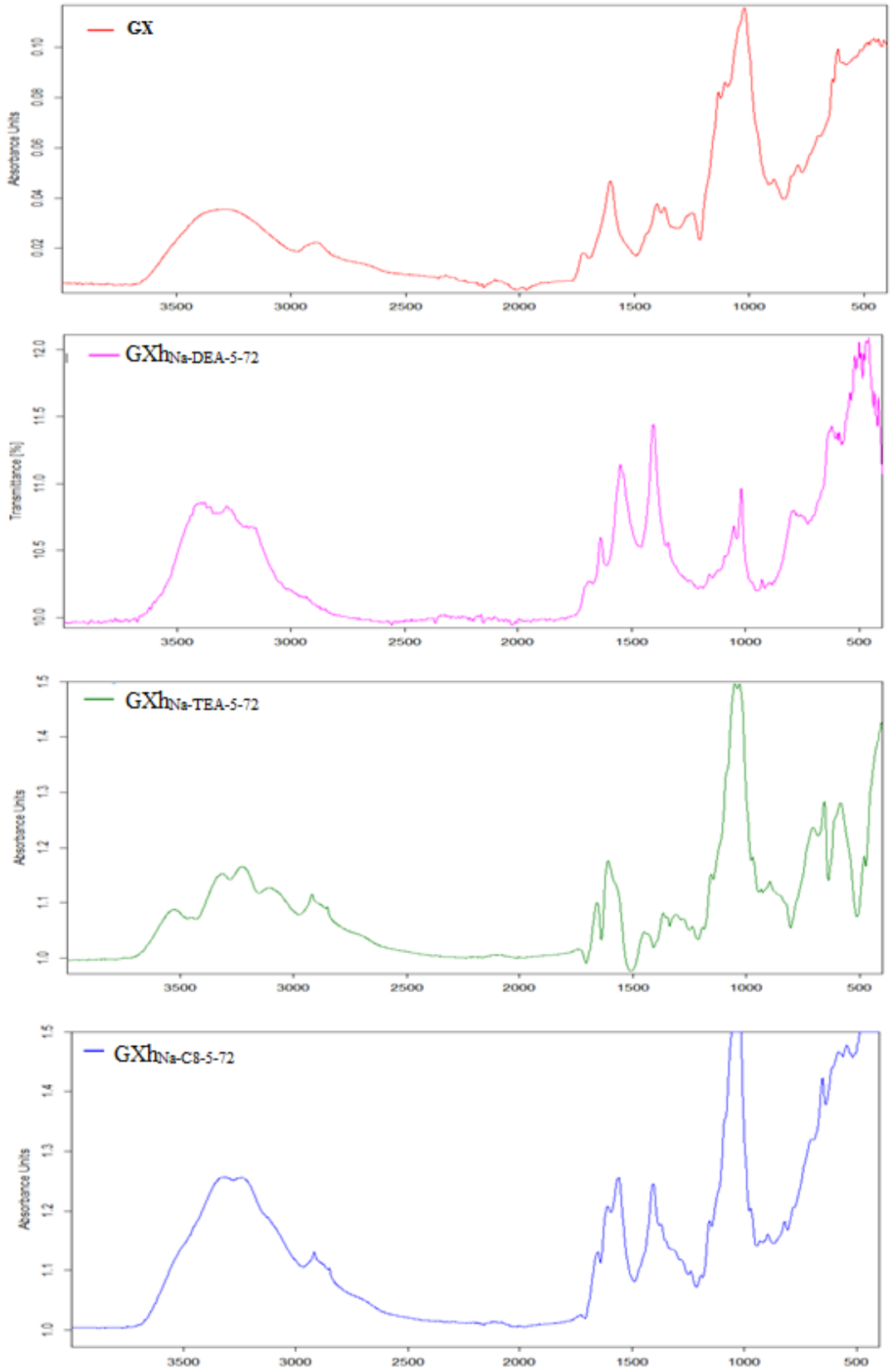


Figure II.10 : Spectres FTIR du xanthane et ses dérivés obtenus dans un milieu homogène en présence de NaOH

II.5.4. Tension superficielle

La tension superficielle est un phénomène physico-chimique lié aux interactions moléculaires d'un fluide. Elle résulte de l'augmentation de l'énergie à l'interface entre deux fluides. Le système tend vers un équilibre qui correspond à la configuration de plus basse énergie, il modifie donc sa géométrie pour diminuer l'aire de cette interface. La force qui maintient le système dans cette configuration est la tension superficielle [47]. La tension superficielle permet aussi la caractérisation des matières ayant des propriétés tensioactives.

Les mesures de tensions de surfaces ont été réalisées grâce à un tensiomètre CSC de type Du Nouy (Du Nouy 70545) (Figure II.11) en utilisant la technique d'arrachement de l'anneau et en opérant à la température ambiante. Pour ce faire, nous avons suivis le mode opératoire décrit ci-dessous :

- Préparer une solution mère de xanthane natif (GX) et de xanthane modifié ($GXh_{Na\text{-}DEA\text{-}5\text{-}72}$, $GXh_{Na\text{-}TEA\text{-}5\text{-}72}$, $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$) à une concentration de 2.5 g/l et la laisser reposer 24 h au réfrigérateur.
- A partir de la solution mère ; préparer des dilutions de 1/10.
- Mesurer la tension superficielle de l'eau distillée et celle de chaque dilution.



Figure II.11 : Tensiomètre à arrachement d'anneau

Les résultats des mesures de la tension superficielle du xanthane et ses dérivés sont illustrés sur la figure II.12. L'analyse des résultats obtenus nous a permis de tirer les points suivants :

→ Le xanthane natif mène à une diminution de la tension de surface avec une valeur de 60.4 dyn/cm en comparaison avec celle d'eau distillée qui est de l'ordre de 70 dyn/cm.

→ Tous les dérivés du xanthane testés provoquent une diminution de la tension de surface en comparaison avec celle trouvée pour le xanthane natif.

→ La meilleure tension de surface est enregistrée pour le dérivé obtenu par amidation en milieu homogène en présence de NaOH avec l'amine C8 et qui est de l'ordre de 49.9 dyn/cm. Ces résultats montrent que les dérivés amphiphiles du xanthane synthétisés possèdent un caractère tensioactif acceptable.

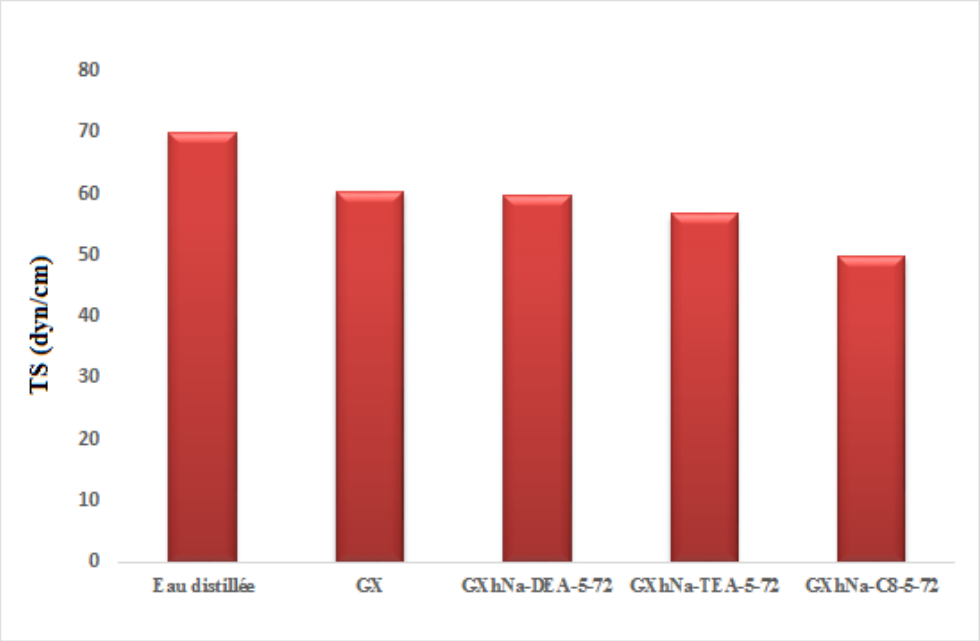


Figure II.12 : Tension de surface du xanthane et ses dérivés

II.5.6. Mesure de conductivité

Dans une solution, la conductivité électrique est assurée par la présence d'ions qui sont les porteurs de charge mobiles et non par les électrons. La conductivité d'une solution exprime donc la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du

courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif. La conductivité dépend de tous les ions en solution, plus un ion est gros moins il est conducteur [48].

En vue de connaitre l'effet de la modification du xanthane sur ses propriétés conductrices, nous avons mesuré la conductivité électrique des solutions de xanthane natif et modifié en utilisant un conductimètre type INOLAB (Figure II.13). Pour ce faire les étapes suivantes ont été réalisées :

- Préparer une solution mère de xanthane natif (GX) et de xanthane modifié ($GXh_{TEA\text{-}5\text{-}72}$, $GXh_{DEA\text{-}5\text{-}72}$, $GXh_{C8\text{-}5\text{-}72}$, $GXh_{Na\text{-}TEA\text{-}5\text{-}72}$, $GXh_{Na\text{-}DEA\text{-}5\text{-}72}$, $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$) à une concentration de 2.5 g/l.
- Mesurer la conductivité électrique des solutions préparées à l'aide d'un conductimètre.
- Lire trois mesures pour chaque échantillon



Figure II.13. Conductimètre utilisé

Les résultats de la conductivité obtenus sont consignés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Résultats de la conductivité

Echantillon	Conductivité (µs/cm)
GX	350
$GXh_{TEA-5-72}$	1130
$GXh_{DEA-5-72}$	549
$GXh_{C8-5-72}$	508
$GXh_{Na-TEA-5-72}$	5850
$GXh_{Na-DEA-5-72}$	5420
$GXh_{Na-C8-5-72}$	4800

La conductivité de tous les dérivés du xanthane synthétisés est supérieure à celle du xanthane natif. Ceci est justifiée par l'existence de nouveaux ions dans les solutions des dérivés du xanthane suite à l'amidation.

De plus, l'amidation dans un milieu homogène en présence de NaOH augmente d'avantage la conductivité des solutions de xanthane de 350 (µs/cm) pour GX aux 5850, 5420 et 4800 (µs/cm) enregistrées pour les dérivés $GXh_{Na-TEA-5-72}$, $GXh_{Na-DEA-5-72}$ et $GXh_{Na-C8-5-72}$ respectivement. Cette augmentation est vraisemblablement due à la présence des ions de sodium Na^+ qui sont très conducteurs.

II.5.7. Activité émulsifiante

Le pouvoir émulsifiant permet d'évaluer la capacité des nouveaux composés synthétisés à stabiliser une émulsion. Pour ce faire, une série d'émulsions a été préparée en utilisant l'huile d'olive comme phase huileuse et une solution aqueuse de xanthane modifié (2.5 g/l) comme phase aqueuse. Ainsi, un volume de 3 ml d'huile d'olive a été ajouté un volume égal (3 ml) de solution de xanthane dans des tubes gradués de 15ml. Les solutions ont été homogénéisées vigoureusement à l'aide d'un secoueur type vortex en mode continu à la vitesse maximale et pendant 2min. Le volume total (Vt) et le volume de la couche d'émulsion (Ve) ont été mesurés après 2 min (figure II.14). L'activité émulsifiante (EA) a été calculée en utilisant la relation II.3.

EA (%)= Ve/Vt x 100 (II.3)

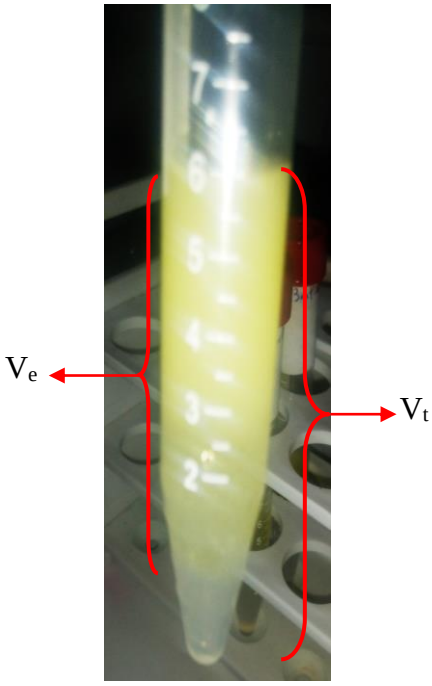


Figure II.14 : Emulsion Huile/Eau

Pour une évaluation macroscopique de la stabilité des différentes émulsions formulées, les émulsions ont été stockées à la température ambiante pendant 24h (figure II.15).

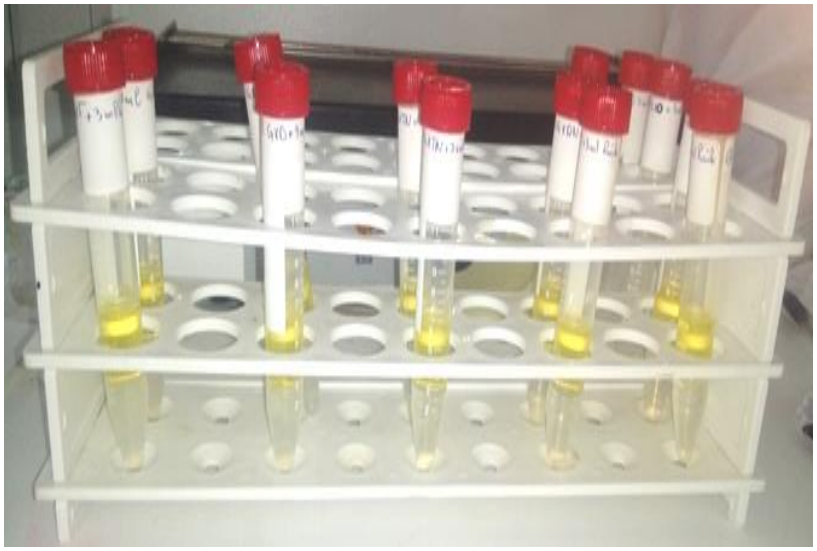


Figure II.15 : Emulsions formulées à base du xanthane et ses dérivés amidés après 24h de repos

La figure montre clairement une séparation de phases de toutes les émulsions formulées que ce soit par le xanthane natif ou bien par les dérivés amidés. Donc les émulsions préparées ne sont pas stables. Ceci peut être expliqué soit par :

- Les proportions des deux phases (huileuse et aqueuse) de l'émulsion qui sont égales : 50% pour chacune.
- La nature de la phase huileuse utilisée (huile d'olive),
- Le faible pouvoir émulsifiant des dérivés du xanthane synthétisés.

L'analyse des résultats présentés dans le Tableau II.6 montre que l'amidation du xanthane en milieu homogène en présence de NaOH mène à une amélioration de son activité émulsifiante. Nous constatons ainsi que l'activité émulsifiante est augmentée de 66.66% pour le xanthane natif jusqu'à 96.72% comme valeur maximale enregistrée pour le dérivé du xanthane $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$. Ces résultats nous permettent de conclure que l'amidation du xanthane en présence de NaOH mène à la synthèse des dérivés dotés de propriétés d'émulsification appréciables.

Tableau II.6 : Résultats des activités émulsifiantes du xanthane et ses dérivés

Echantillons	**EA_{5min} (%)**
GX	66.66
$GXh_{TEA\text{-}5\text{-}72}$	63.93
$GXh_{DEA\text{-}5\text{-}72}$	41.93
$GXh_{C8\text{-}5\text{-}72}$	45.16
$GXh_{Na\text{-}TEA\text{-}5\text{-}72}$	91.8
$GXh_{Na\text{-}DEA\text{-}5\text{-}72}$	88.52
$GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$	96,72

Conclusion générale

Ce présent travail a pour objectif la synthèse des dérivés amphiphiles par modification chimique d'un biopolymère d'origine bactérienne. Il s'agit d'un polysaccharide qui est la gomme xanthane. La fonctionnalisation a été réalisée par amidation.

Pour ce faire, notre travail a été subdivisé en trois étapes :

1. La première consiste en une caractérisation physicochimique de la gomme xanthane native (Taux d'humidité, pH, FTIR,…). Les résultats obtenus montrent que la gomme de xanthane utilisée a un caractère hygroscopique avec une teneur en humidité égale à 12%. De plus, la valeur du pH de charge nulle (pH_{PZC}) est de l'ordre de 3,4, à cette valeur la charge globale de xanthane est nulle. La caractérisation par la spectroscopie FTIR confire la présencedes groupements caractéristiques de la gomme de xanthane plus particulièrement COOH et OH.
2. La deuxième partie est consacrée à la fonctionnalisation de la gomme xanthane par voie chimique dans deux milieux à savoir le milieu homogène et le milieu hétérogène. L'amidation de la gomme xanthane a été réalisée par l'introdution de trois amines qui sont le diéthylamine (DEA), le triéthylamine (TEA) et l'octylamine (C8) sous différentes conditions :

    - Rapport massique xanthane / amine : 1/2, 1/5, 1/10
    - Temps de réaction : 24h, 48h et 72h
    - Température ambiante
    - en présence ou en absence de NaOH

3. Enfin, dans la troisième partie, nous avons opté pour la mise au point de nouvelles propriétés des différents dérivés ainsi synthétisés. Les principaux résultats obtenus sont énumérés comme suit :

- ✓ L'amidation du xanthane n'a pas affecté sa solubilité.

- ✓ La tensiométrie révèle que la meilleure valeur de la tension superficielle est enregistrée pour le dérivé obtenu par amidation en milieu homogène en présence de NaOH avec l'amine C8 et qui est de l'ordre de 49,9 dyn/cm.
- ✓ L'étude des propriétés émulsifiantes des dérivés amidés de xanthane réalisé par la mesure du pouvoir émulsifiant montre que les dérivés obtenus dans un milieu homogène en présence de NaOH mènent à une amélioration de l'activité émulsifiante du xanthane de 66.66% à 96.72%.
- ✓ Les mesures conductimétriques montrent que l'amidation dans un milieu homogène en présence de NaOH augmente d'avantage la conductivité des solutions de xanthane de 350 (µs/cm) pour GX aux 5850, 5420 et 4800 (µs/cm) enregistrées pour les dérivés $GXh_{Na\text{-}TEA\text{-}5\text{-}72}$, $GXh_{Na\text{-}DEA\text{-}5\text{-}72}$ et $GXh_{Na\text{-}C8\text{-}5\text{-}72}$ respectivement.

Cependant, il faut signaler que ce travail est loin d'être achevé, et, il serait intéressant de poursuivre cette recherche en :

- ➢ Etudiant la modification dans un milieu monophasique sous l'influence de d'autres paramètres comme la nature du solvant, la température ……..
- ➢ Utilisant les moyens de caractérisations les plus appropriées surtout en ce qui concerne la détermination des degrés de substitution (degré d'amidation…).
- ➢ Utilisation d'autres agents hydrophobes de longues chaines alkyles.

Références bibliographiques

[1] : CELINE GINEAU « procédé d'élaboration d'agro matériaux composite naturel par extrusion bivis et injection molége de tourteau de tournesol » thèse doctorat, 2006.

[2] : RAIN A, « Fondamentale of polymer engineering ». Ed ph enumpression, 1997, New York.

[3] : MERCIER, JP. « Chimie des polymères : synthèse, réaction, dégradation » Ed. Lavoisier, 1993, Paris.

[4] : FRANÇOIS STAUDER « fiche technique agro-industrie : biopolymères et bioplastique », fiche n°17, ED Mai 2006.

[5] : ADEME, Direction des Energies renouvelables, des réseaux et des marchés énergétiques hilaire BEWA « matériaux polymères biodégradables et application note de synthèse II »,2006.

[6] : HOLY, NADIA, RABTAFIKA, MICHEL PAQUOT, Philipe Dubois « Les polymères issus du végétal : Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » Biotechnol. Environ-1053.

[7] : L.BOUZIDI ; S.CHANOUNE, « Elaboration et caractérisation d'un composite totalement biodégradable », Université A.MIRA- BEJAIA ,2017.

[8] : NATHALIE JARROUX. Les biopolymeres differentes familles ,propriétés et applications . Date de publication :10 octobre 2008.

[9] : www.developpement durable.com.

[10] :H-D BELTEZ.,W GROSCH ,P ,schieberle (2004),, food chemistry ,03éme Edition , springer science & business media , berlin –allemagne p333.

[11]:LéTISSE , F., « quantification des contraintes nutritionnelles et métaboliques associées à la production de gomme xanthane par xanthomonas compestris ». Thèse de doctorat 2000.

[12] :MOUNA , M.K.A., « développement pharmaceutique de formes à libérateur prolongée de tramadol à base de matrice hydrophile :hydroxy propyl methyl cellulose et gomme Guar » . thèse de magister .2011.

[13] : GHERAIRI, L., « étude de l'effet de la température sur la stabilité des émulsions à base de coséinate de sodium à l'aide des plans d'expériences » .thèse de master 2010 /2011.

[14] :ROUY ,E., « formulation d'un gel oxydant à matrice organique applicable à la décontamination nucléaire :propriétés rhéologiques ,acido-basiques et ozonolyse de la matrice » .thèse de doctorat .2003.

[15] :CHALAH ,K, « influence de l'ajout des polymères (PAC,HEC) et de la température sur le comportement rhéologique et les propriétés électroniques des fluides de forage a base d'eau ». mémoire de magister 2011/2012.

[16]:KARIM,M,F., « amélioration des rhéologiques des fluides de forage à base de biopolymers :application aux puits horizontaux ». mémoire de magister 2007.

[17] : Dr ALESSANDRO ,A, **«** la gomme xanthane dans l'industrie alimentaire » journal polymère 2014.

[18] :http://WWW.aditivovalime .ntarios.es /php .back/document2/archive/xanthane(15/05 /2018).

[19] :JUNYAPRASERT ,V.B&MANWIWATTANAKUL,G(2008) release profile comparaison andstability of diltiazem-resin microcapsules in sustained release suspensions international jornal of pharmaceutics, 352(1-2),81-91.

[20] : BILLA**,**n.kah-hay.mohamed ali ,a.k.,&alias,o.(2000).

[21] :HOEPFNER , e.m, herbert,h.p,reng,a&schmidt,p.c.

[22] :CEULEMANS,J.,vinckier,.&ludwing,a.(2002).

[23] :VERMANI,K .,garg,s.,&zaneveld, l.j.(2002).

[24] :CHEN,H .,chang ,x.,d .,li,j .,xu,h.,&young ,x.(2006).

[25] :PATEL,N.,craddock,b.l.,staniforth,j .n.,yobyn, m .,&welham, m.(2001)

[26]: Modification chimique des polymères - Fracademic http://www fracademic.com/dic.nsf/frwiki/1898576. (consulté15 Mars 2018).

[27]: JEAN PIERRE MERCIER, ERNEST MARECHAL, 1993, « Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations», Presses polytechnique et universitaires, Paris 1993, p 353-354.

[28]: LAZART,M.,BLEKA,T.,RYCHLY,J,1989,« Chemical Reaction of Natural and Syntheticpolymers» ,Wiley New York.

[29]: CHENG.; yamamotou,M.;STEVENS?R.C.AMINO ACIDS TERMINATED polydiacetylene lipid microstructure :morphology and chromatic transition,lang muir 2000?16?5333 -5342.

[30]: KAMIYA , S.; MINAMIKAWA,H;jung, G.H.;YANG,; Masuda ,M.;Shimizu,T.MOLUCULAR STRUCTURE OF glycopyranosylamide lipid and nanotybe morphology, lang muir 2005,21,743,750.

[31]. HOLZWARTH, G.; OGLETREE, J., Pyruvate-free xanthan. Carbohydrate Research 1979, 76, 277-280.

[32]: TAKO, M.; Nakamura, S., Rheological properties of depyruvated xanthan in aqueous solution. Agricultural and Biological Chemistry 1988, 52, 1585-1586.

[33]: SU, L.; JI, W. K.; LAN, W. Z.; DONG, X. Q., Chemical modification of xanthan gum to increase dissolution rate. Carbohydrate Polymers 2003, 53, 497-499.

[34]: BEJENARIU, A.; Popa, M.; Dulong, V.; Picton, L.; Le Cerf, D., Trisodium trimetaphosphate crosslinked xanthan networks: synthesis, swelling, drug loading and releasing behaviour. Polymer Bulletin 2009, 62, 525-539.

[35]: ARIMURA, T.; Omagari, Y.; Yamamoto, K.; Kadokawa, J.-i., Chemoenzymatic synthesis and hydrogelation of amylose-grafted xanthan gums. International Journal of Biological Macromolecules 2011, 49, 498-503.

[36]: MENDES, A. C.; Baran, E. T.; Reis, R. L.; Azevedo, H. S., Fabrication of phospholipid - xanthan microcapsules by combining microfluidics with self-assembly. Acta Biomaterialia 2013, 9, 6675-6685.

[37]: GHORAI, S.; Sarkar, A. K.; Panda, A. B.; Pal, S., Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent. Bioresource Technology 2013, 144, 485-491.

[38]: GHORAI, S.; Sinhamahpatra, A.; Sarkar, A.; Panda, A. B.; Pal, S., Novel biodegradable nanocomposite based on XG-g-PAM/SiO2: Application of an efficient adsorbent for Pb2+ ions from aqueous solution. Bioresource Technology 2012, 119, 181-190.

[39]: SAND, A.; Yadav, M.; Behari, K., Graft copolymerization of 2-acrylamidoglycolic acid on to xanthan gum and study of its physicochemical properties. Carbohydrate Polymers 2010, 81, 626-632.

[40]: MUNDARGI, R. C.; Patil, S. A.; Aminabhavi, T. M., Evaluation of acrylamide-grafted-xanthan gum copolymer matrix tablets for oral controlled delivery of antihypertensive drugs. Carbohydrate Polymers 2007, 69, 130-141.

[41]: KUMAR, A.; Singh, K.; Ahuja, M., Xanthan-g-poly(acrylamide): Microwave-assisted synthesis, characterization and in vitro release behavior. Carbohydrate Polymers 2009, 76, 261-267.

[42]: DUMITIRU, S.; Popa, M.; Dumitriu, M.; Pandele, T., Synthesis and characterization of nalidixic acid conjugate. Journal of Bioactive and Compatible Polymers 1990, 5, 310-315.

[43]: MENDES, A. C.; Baran, E. T.; Numes, C.; Coimbra, M.; Azevedo, H.; Reis, R. L., Palmitoylation of xanthan polysaccharide for self-assembly microcapsule formation and encapsulation of cells in physiological conditions. Soft Matter 2011, 7, 9647-9658.

[44]: HACHLEF, A, 2009, «Synthèse et caractérisation physico-chimiques des dérivés amphiphiliques d'un biopolymère végétal: Application pharmaceutique », mémoire de fin d'étude, Université de Médéa.

[45] : http://www.adem.fr «Tensioactifs et Oléagineux : Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché Européen pour la production des tensioactifs », 2001. (Consulté 20 Mars2018).

[46]: VORAGEN, A., Thibault, J-F., Pilnik, W., Axelos, M.A.V, Renard, C.M.G.C, 1995, « Pectins: in food polysaccharides and their applications», Ed:Stephen, A.M., New York, Marcel Dekker, 287-339.

[47]: (https://fr.wikipedia.org/wiki/Tension_superficielle (consulté le 29/06/2021)).

[48]: Centre d'expertise en analyse environnementale du Québee (2015),Détermination de la conductivité :méthode électro métrique , MA. 115-Cond, 1.1.