REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté des Sciences

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Master

En chimie

Option : Chimie Macromoléculaire

Présenté par :

HOUATIS Zoubir El Izze

Thème :

Evaluation des propriétés physico-chimiques et émulsifiantes d'une biomacromolécule

Soutenu le 18/06/2023 Devant le jury composé de :

Pr. LEFNAOUI Sonia	*PROF*	Établissement : UYFM	Présidente
Dr. FARCH Sabrina	*MCB*	Établissement : UYFM	Examinatrice
Dr. REBOUH Samia	*MCA*	Établissement : UYFM	Encadrant
Dr. YAHOUM Madiha Melha	*MCA*	Établissement : UYFM	Co – Encadrant
Dr. TOUMI Selma	*Docteur*	Établissement : UYFM	Invité

Année Universitaire

2022 / 2023

ملخص:

تهدف هذه الأطروحة إلى تصنيع مشتقات معدلة كارهة للماء ومن المحتمل أن تكون برمائية من صمغ الكزنتان وهو متعدد السكريات آيوني قابل للذوبان في الماء بالكامل من أصل ميكروبي. وهكذا تم تطوير مشتقات صمغ ديكانويل كزنتان المختلفة (DGX) من خلال تفاعل الأسترة بين صمغ الكزانتان (GX) وكلورير الديكانويل (CLD). تمت دراسة تأثير المذيب والنسبة المولية (R = CLD / GX) على التفاعل ودرجة التعديل. خضعت جميع المنتجات التي تم الحصول عليها لاختبارات الخصائص الفيزيائية والكيميائية مثل تحليل الأشعة تحت الحمراء وقياس الناقلية وتحديد تركيز التجميع الحرج (CAC) بالإضافة إلى قوة الاستحلاب. أظهر تحليل FTIR أن المشتق المركب في الإيثانول لا يظهر أي دليل على التعديل على عكس المشتق المركب في الماء. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المشتقين اللذين تم تصنيعهما في الماء DGX1 و DGX2 المقابل على التوالي لـ R = 2 و R = 4 قدَم قيم CAC ذات الصلة بنسبة 0.39٪ و 32.0٪. أظهرت نتائج اللزوجة أن مشتق DGX2 له لزوجة أعلى من مشتق DGX1. أكّد اختبار قدرة الاستحلاب من ناحية الطبيعة البرمائية للمشتقين الجديدين وأظهر أيضًا أن مشتق DGX2 يتمتع بقدرة استقرار أعلى من مشتق DGX1.

الكلمات المفتاحية: متعدد السكريات، صمغ الكزانتان ، الكزانتان المعدل، الأسترة، المستحلب.

RESUME :

Le présent mémoire a pour objectif de synthétiser des dérivés hydrophobiquement modifiés et potentiellement amphiphiles de la gomme xanthane qui est un polysaccharide anionique totalement hydrosoluble, d'origine microbienne. Différents dérivés décanoyle gomme xanthane (DGX) ont ainsi été mis au point par une réaction d'estérification entre la gomme xanthane (GX) et le chlorure de décanoyle (CLD). Les effets du solvant et du rapport molaire (R=CLD/GX) sur la réaction et le degré de modification ont été étudiés. Tous les produits obtenus ont été soumis à des tests de caractérisation physico-chimique tels que l'analyse infrarouge, la conductimétrie et la détermination de la concentration micellaire critique (CAC) ainsi que le pouvoir émulsifiant. L'analyse FTIR a montré que le dérivé synthétisé dans l'éthanol ne présente aucune preuve de modification contrairement au dérivé synthétisé dans l'eau. Les résultats obtenus ont démontré que les deux dérivés synthétisés dans l'eau DGX1 et DGX2 correspondant respectivement à R=2 et R=4 ont présenté des valeurs de CAC respectives de 0.39% et 0.32%. Les résultats de viscosité ont montré que le dérivé DGX2 présente une viscosité supérieure à celle du dérivé DGX1. Le test du pouvoir émulsifiant d'une part a confirmé le caractère amphiphile des deux nouveaux dérivés et a également montré que le dérivé DGX2 présente un pouvoir stabilisant supérieur à celui du dérivé DGX1.

Mots clés : Polysaccharide, Gomme Xanthane, Xanthane modifié, Estérification, Emulsion.

ABSTARCT :

The aim of this work is to synthesize an hydrophobically modified and potentially amphiphilic derivatives of xanthan gum, which is a totally water-soluble anionic polysaccharide of microbial origin. Various xanthan gum (DGX) decanoyle derivatives were developed by an esterification reaction between xanthan gum (GX) and decanoyl chloride (CLD). The effects of solvent and molar ratio (R=CLD/GX) on the reaction and the degree of change were investigated. All the obtained products were subjected to physico-chemical characterization tests such as infrared analysis, conductimetry and determination of the critical micellar concentration (CAC) as well as the emulsifying power. The FT-IR analysis showed that the ethanol-synthesized derivative has no evidence of modification compared to the watersynthesized derivative. The obtained results showed that the two derivatives synthesized in water DGX1 and DGX2 corresponding to R=2 and R=4 respectively had CAC values of 0.39% and 0.32%, respectively. The viscosity results showed that the DGX2 derivative had a higher viscosity than the DGX1 derivative. The emulsifying power test has confirmed on the one hand the amphiphilic character of the two new derivatives and also has showed that the DGX2 derivative has a more stabilizing power than the DGX1 derivative.

Keywords : Polysaccharide, Xanthan Gum, Modified Xanthan, Esterification, Emulsion.

Remerciement

*Avant tout, je remercie, **ALLAH**, de m'avoir donné le courage, la force, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.*

*Au terme de ce modeste travail, je voudrais remercier infiniment et avec gratitude ma directrice de thèse, Madame **REBOUH Samia**, maître de conférences A à l'université de Médéa, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de m'encadrer et de diriger ce travail.*

*Je remercie chaleureusement ma Co-promotrice Madame **YAHOUM Madiha Melha**, maître de conférences A à l'université de Médéa, pour son aide très précieuse, le temps et l'attention qu'elle a consacrée pour le bon déroulement de ce travail.*

*Un grand merci à Madame Dr. **TOUMI Selma**, qui a donné de son temps, ses remarques et son attention pour réaliser ce travail, je la remercie profondément pour sa gentillesse et sa générosité.*

*Je tiens également à remercie madame **LEFNAOUI Sonia**, Professeure à l'université de Médéa pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Madame **FARCH Sabrina**, maître de conférences B à l'université de Médéa pour avoir accepté, d'examiner ce modeste travail.*

Je n'oublie pas d'exprimer mes remercîments à tous les ingénieurs du Laboratoire de chimie de la faculté des sciences, qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

*Enfin, je remercie tous les enseignants de département des sciences de la matière et de ma spécialité Chimie macromoléculaire, surtout Monsieur **OUAZIB Farid**, Madame **MIMI Nassiba** et Madame **ARBIA Wassila**.*

Zoubir El Izze

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ceux qui m'ont toujours inspiré dans la vie :

A ma ***mère****, la fleur de la vie.*

A mon ***père****, lumière de mes yeux qui m'a encouragé.*

Je les remercie en souhaitant qu'ils restent toujours en bonne santé.

Je dédie également à mes frères et ma sœur : ***Cherif, Fella*** *et* ***Mohamed.***

Une spéciale dédicace a mon amie : ***BENROKIA Amine*** *qui a passé avec moi des bons moments.*

A tous mes amies sans exception

Et a tous ceux qui m'aiment

Zoubir El Izze

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. INTRODUCTION 4

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOPOLYMÈRES 4

I.2.1. Definitions 4

I.2.2. Différentes familles des biopolymères 5

I.2.3. Classifications des biopolymères 6

I.2.4. Propriétés des biopolymères 6

I.2.5. Types de biopolymères 7

I.2.6. Applications des biopolymères 7

I.2.6.1. Applications d'emballages 7

I.2.6.2. Applications médicales 8

I.2.6.3. Applications agricoles 8

I.2.7. Avantages et inconvénients des biopolymères 8

I.2.7.1. Avantages 8

I.2.7.2. Inconvénients 8

I.3. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYSACCHARIDES 9

I.3.1. Définitions 9

I.3.2. Classifications des polysaccharides selon leurs sources 9

I.3.2.1. Polysaccharides animaux 9

II.3.2.2. Polysaccharides végétaux 10

I.3.2.3. Polysaccharides d'origine microbienne 10

I.3.3.Gomme Xanthane 10

I.3.3.1. Production de la gomme xanthane 11

I.3.3.2. Structure de la gomme xanthane 11

I.3.3.3. Propriétés de la gomme xanthane 12

I.3.3.4. Autres propriétés 12

I.3.3.5. Utilisation de la gomme xanthane 12

I.3.3.6. Modification chimique du xanthane 13

I.4. GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉMULSIONS 15

I.4.1. Définitions 15

I.4.2. Types d'émulsions 16
I.4.2.1. Émulsion simple 16
I.4.2.2. Émulsion multiple 16
I.4.2.3. Micro – émulsions ou émulsoïdes 17
I.4.2.4. Stabilité des émulsions 18
I.4.2.5. Caractérisation des émulsions 20
I.4.3 Stabilisation des émulsions par des tensioactifs 20
I.4.3.1. Définition et rôle des tensioactifs 20
I.4.3.2. Classification des tensioactifs 21
I.5. CONCLUSION 22

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. INTRODUCTION 24
II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS 24
II.2.1. Appareillage 24
II.2.2. Produits utilisés 25
II.2.3. Biopolymère 25
II.2.4. Huile de nigelle 25
II.3. METHODES 27
II.3.1. Procédé de modification hydrophobe et caractérisation de la gomme xanthane 27
II.3.2. Tests de caractérisation physico-chimique 28
II.3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) 28
a) Principe de la spectroscopie IR 28
b) Mode opératoire 30
II.3.2.2. pH – mètre 30
a) Principe 30
b) Mode opératoire 31
II.3.2.3. Etude de viscosimétrie 31
a) Principe 31
b) Mode opératoire 31
II.3.2.4. Mesure Conductimétrique 32
a) Principe 32

b) Mode opératoire **32**
II.3.2.5. Pouvoir émulsifiant **33**
II.3.3. Caractérisation physico-chimique des émulsions **33**
II.3.3.1. Aspect macroscopique **33**
II.3.3.2. Aspect microscopique **34**
II.3.3.3. Etude de la Stabilité prolongée **34**
II.4. CONCLUSION **35**

Chapitre III : Résultats et Discussions
III.1. INTRODUCTION **37**
III.2.CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DÉRIVÉS AMPHIPHILES DE LA GOMME XANTHANE **37**
III.2.1. Analyse par Spectroscopie FTIR **37**
III.2.2. Mesure du pH **39**
III.2.3. Mesure de viscosité **41**
III.2.4. Mesure conductimétrique et Détermination de la CAC **43**
III.3. POUVOIR ÉMULSIFIANT **45**
III.3.1. Aspect Macroscopique **45**
III.3.2. Aspect Microscopique **46**
III.3.3. Stabilité prolongée **48**
III.4. CONCLUSION **51**

Conclusion générale **53**

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1.	Grandes classes de biopolymères	**5**
Tableau I.2.	Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications	**7**
Tableau I.3.	Origine de quelques polysaccharides	**10**
Tableau I.4.	Place des émulsions au sein des systèmes dispersés	**15**
Tableau I.5.	Classement des tensioactifs	**22**

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau II.1.	Différents appareils utilisés	**24**
Tableau II.2.	Différents produits utilisés	**25**
Tableau II.3.	Les propriétés physico-chimiques de la Gomme Xanthane	**25**
Tableau II.4.	Carte d'identité de l'huile de nigelle	**26**
Tableau II.5.	Propriétés organoleptiques de l'huile de nigelle	**26**
Tableau II.6.	Composition des émulsions stabilisées par GX et ses dérivés DGX	**33**

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1.	Classification des polymères biodégradables	**6**
Figure I.2.	Formules chimique de divers polysaccharides	**9**
Figure I.3.	Structure chimique du xanthane	**11**
Figure I.4.	Emulsion : une phase dispersée dans une phase dispersante	**15**
Figure I.5.	Deux types d'émulsions simples	**16**
Figure I.6.	Deux types d'émulsions doubles	**17**
Figure I.7.	Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion conventionnelle	**18**
Figure I.8.	Mécanismes de déstabilisation des émulsions H/E	**19**
Figure I.9.	Principe d'une molécule amphiphile	**21**

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Figure II.1.	L'huile de nigelle	**26**
Figure II.2.	Le montage de la réaction d'estérification du xanthane	**28**
Figure II.3.	Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR	**29**
Figure II.4.	Appareil de l'analyse FTIR (FTIR – 8400)	**30**
Figure II.5.	Mesure de pH – mètre	**31**
Figure II.6.	Mesure conductimétrique	**32**
Figure II.7.	Microscope optique	**34**

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure III.1.	Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés synthétisé dans l'éthanol (DGXET) et dans l'eau (DGX1)	**38**
Figure III.2.	FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés DGX1 et DGX2 Spectres	**39**
Figure III.3.	Résultats de mesure du pH des solutions de polymères 1% (v/v) DEGX, DGX1 et DGX2	**40**
Figure III.4.	Courbes de viscosité en fonction de la vitesse de rotation pour les solutions de GX, GXD1 et GXD2	**41**
Figure III.5.	Viscosité des solutions de GX, GXD1 et GXD2 aux vitesses de rotation de 10 RPM et 100 RPM	**42**

Figure III.6.	Conductivité des solutions de GX, GXD1 et GXD2 à la concentration de 1% (v/v)	**43**
Figure III.7.	Illustration des associations hydrophobes dans les molécules de polysaccharides amphiphiles	**44**
Figure III.8.	Détermination de la CAC par la méthode conductimétrique pour les dérivés DGX1 (a) et DGX2 (b)	**45**
Figure III.9.	Aspect macroscopique des émulsions formulées à base de GX (EM1), GDX1(EM2) et GDX2(EM3) (de gauche à droite) à la concentration de 1%	**46**
Figure III.10.	Micrographe de l'émulsion stabilisée par 1% de GX (x40)	**47**
Figure III.11.	Micrographe de l'émulsion stabilisée par 1% de DGX1 (x40)	**47**
Figure III.12.	Micrographe et analyse granulométrique de l'émulsion stabilisée par 1% de DGX2 (x40)	**48**
Figure III.13.	Aspect macroscopique de l'émulsion EM1 stabilisée par la GX après 30j de stockage à température ambiante	**49**
Figure III.14.	Analyse microscopique et granulométrique des émulsions EM1, EM2 et EM3 à base de GX, DGX1 et DGX2 (de haut en bas) (x40)	**50**

Liste des abréviations

µm	Micro – mètre
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
CAC	Concentration d'Agrégation Critique
DGX	Décanoyle Gomme Xanthane
DS	Degré de Substitution
DSC	Calorimétrie Différentielle à balayage
E/H	Type eau dans l'huile
EM	Émulsion
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
g	Gramme
GX	Gomme Xanthane
H – RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
H/E	Type huile dans l'eau
HN	Huile de Nigelle
m.Pa.s	MilliPascale fois Seconde
ml	Millilitre
mS/cm	MilliSiemens par Centimètre
M_W	Poids Moléculaire
$N.m^{-1}$	Newton par minute
nm	Nano – mètre
pH	Potentiel Hydrogène
R	Rapport molaire
RPM	Rotation Par Minute
SEC – MALS	Size Exclusion Chromatography with Multi-Angle Light Scattering
T°	Température
UIPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
v/v	Volume par volume

Introduction générale

Introduction générale

Les émulsions sont des systèmes dispersés dans lesquels des gouttelettes de phase dispersée sont suspendues dans une phase continue. Pour stabiliser ces émulsions, des tensioactifs sont souvent ajoutés pour abaisser la tension interfaciale et empêcher la coalescence des gouttelettes. Cependant, l'utilisation excessive de tensioactifs peut être nuisible pour l'environnement et la santé, ce qui a conduit à la recherche de substituts plus respectueux de l'environnement. Les biopolymères, tels que les polysaccharides, sont des alternatives potentielles, car ils sont naturels, biodégradables et non toxiques.

Cependant, les biopolymères sont souvent peu amphiphiles, ce qui signifie qu'ils ont des difficultés à stabiliser les émulsions en raison de leur incompatibilité avec les phases huileuses et aqueuses. Pour pallier ce problème, les biopolymères peuvent être modifiés chimiquement pour devenir amphiphiles, c'est-à-dire possédant des propriétés à la fois hydrophiles et hydrophobes **[1]**.

L'objectif de cette étude est de modifier chimiquement un biopolymères appelé gomme xanthane qui est polysaccharide très hydrophile en vue d'obtenir des dérivés potentiellement amphiphiles. Ces nouveaux dérivés hydrophobiquement modifiés du xanthane seront ensuite caractérisés pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques et évaluer pour leur pouvoir de stabilisation sur de émulsions en substitution des tensioactifs traditionnels. Les résultats de cette étude pourraient avoir des applications importantes pour l'industrie des cosmétiques, de l'alimentation et de la pharmacie, en offrant des alternatives plus écologiques et durables aux tensioactifs traditionnels **[2]**.

Pour ce faire ce mémoire a été divisé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, une étude bibliographique est présentée en abordant d'abord les notions de biopolymère et de polysaccharide, leurs origines, leurs classifications et leurs propriétés. Ensuite, une partie a été

consacrée au xanthane qui constitue le polysaccharide choisi pour mener cette étude. A la fin du chapitre une étude exhaustive concernant les émulsions a été présentée. Ensuite, un deuxième chapitre dans lequel le matériel et les méthodes utilisés pour mener l'étude expérimentale a été rédigé. Les résultats et les discussions ont été présentés d'une manière détaillée dans le troisième chapitre. Enfin le mémoire est achevé par une conclusion générale dans laquelle les résultats les plus pertinents sont donnés et des perspectives à court et long terme sont dégagés.

Chapitre I
Etude bibliographique

I.1. INTRODUCTION

Nous nous proposons dans un premier temps de situer le contexte de l'étude qui vise à examiner la stabilisation d'émulsions à l'aide de biopolymères, ce qui nécessite une analyse bibliographique pour comprendre ce contexte et les connaissances actuelles dans ce domaine. Tout d'abord, quelques généralités sur les biopolymères et en particulier les polysaccharides, ensuite une deuxième partie sera dédiée aux biopolymères qui nous ont particulièrement intéressés lors de cette étude à savoir la gomme xanthane. Ainsi, une étude sur les émulsions et les techniques courantes permettant leur caractérisation et les paramètres importants intervenants dans leur formulation et leur stabilisation, est détaillée. Puis un état actuel des connaissances dans le domaine de la stabilisation d'émulsion par des biopolymères, ainsi quel leurs différentes applications pharmaceutiques possibles sont présentées.

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOPOLYMÈRES

I.2.1. Définitions

Les biopolymères décrit généralement des polymères produits de manière naturelle par espèces vivantes **[3]**. En ***Grec*** le terme polymère contient deux mots (*Polus* qui signifie « plusieurs », et *méos* ou *mêros* qui signifie « partie, unité »). Donc les polymères sont des macromolécules qui constituée de l'enchaînement de répétition d'un ou de plusieurs monomères qui unis les uns aux autres par des liaisons covalentes **[4]**. Ce dernier formé de molécules appelées monomères et composés d'un petit nombre d'atome de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. Le Chlore, l'Azote ou le Fluor sont des éléments qui peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne **[5]**.
Leurs unités répétitives de saccharides, d'acides nucléiques ou d'acides aminés constituent leurs squelettes moléculaires, et parfois d'autres chaînes latérales chimiques supplémentaires contribuent également à leurs fonctions **[3]**.

Par une autre définition, les **biopolymères** sont de grandes molécules produites par les organismes vivants **[6]**. Selon certains auteurs, les biopolymères sont les seuls polymères biodégradables. En réalité, ils associent des polymères biosourcés, ou issus de ressources renouvelables, des polymères biodégradables, voire parfois des polymères biocompatibles.

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UIPAC) : les biopolymères se définissent comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) : les biopolymères

sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables (biosources durables) de plantes, d'algues ou d'animaux **[7]**.

I.2.2. Différentes familles de biopolymères

Les biopolymères d'origine biologique peuvent être classés en 03 familles :

1) Les polymères issus directement des ressources végétales et animales comme les polysaccharides, les protéines et les polynucléotides.
2) Les polymères issus d'origine bactérienne comme les polyhydroxyalcanoates (PHA).
3) Les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomère eux-mêmes issus ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales **[8]**.

Le (Tableau I.1) présente les différentes classes des biopolymères.

Tableau I.1. *Grandes classes de biopolymères* **[8]**.

Classes	Descriptions	Exemples de biopolymères
Polysaccharides (plantes/animaux)	Glucides ou sucres complexes constituent de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simples) liés entre eux.	Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar, Pectine, Gomme, Carraghénane.
Polysaccharides (issus bactérienne)		Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.
Protéines et polypeptides	Macromolécules biologiques composés d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.	Polyacide aminé, Collagène, Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.
Polyesters (synthétisés par des bactéries)	Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.	Poly (acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)
Polyphénols	Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques.	Lignines, Tanins, Acides humiques.
Polynucléotides et nucléotides	Molécules composées de plusieurs nucléotides. Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.	Adénosine-5'-triphosphate (ATP) Adénosine-5'-monophosphate (AMP)

I.2.3. Classifications des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en 03 groupes :

1) Les polymères naturels, qui sont divisibles en deux familles : les polysaccharides comme (amidon, cellulose, chitine) et les protéines (animales ou végétales).
2) Les polymères synthétisés par des bactéries (fermentation), tel que polyhydroxyalcanoate (PHA) et le polyhydroxybutyrate (PHB).
3) Les polymères synthétiques issus de biotechnologie de monomères naturels, tels que l'acide polylactique (PLA) **[9]**.

La (Figure I.1) présente la classification des polymères biodégradables.

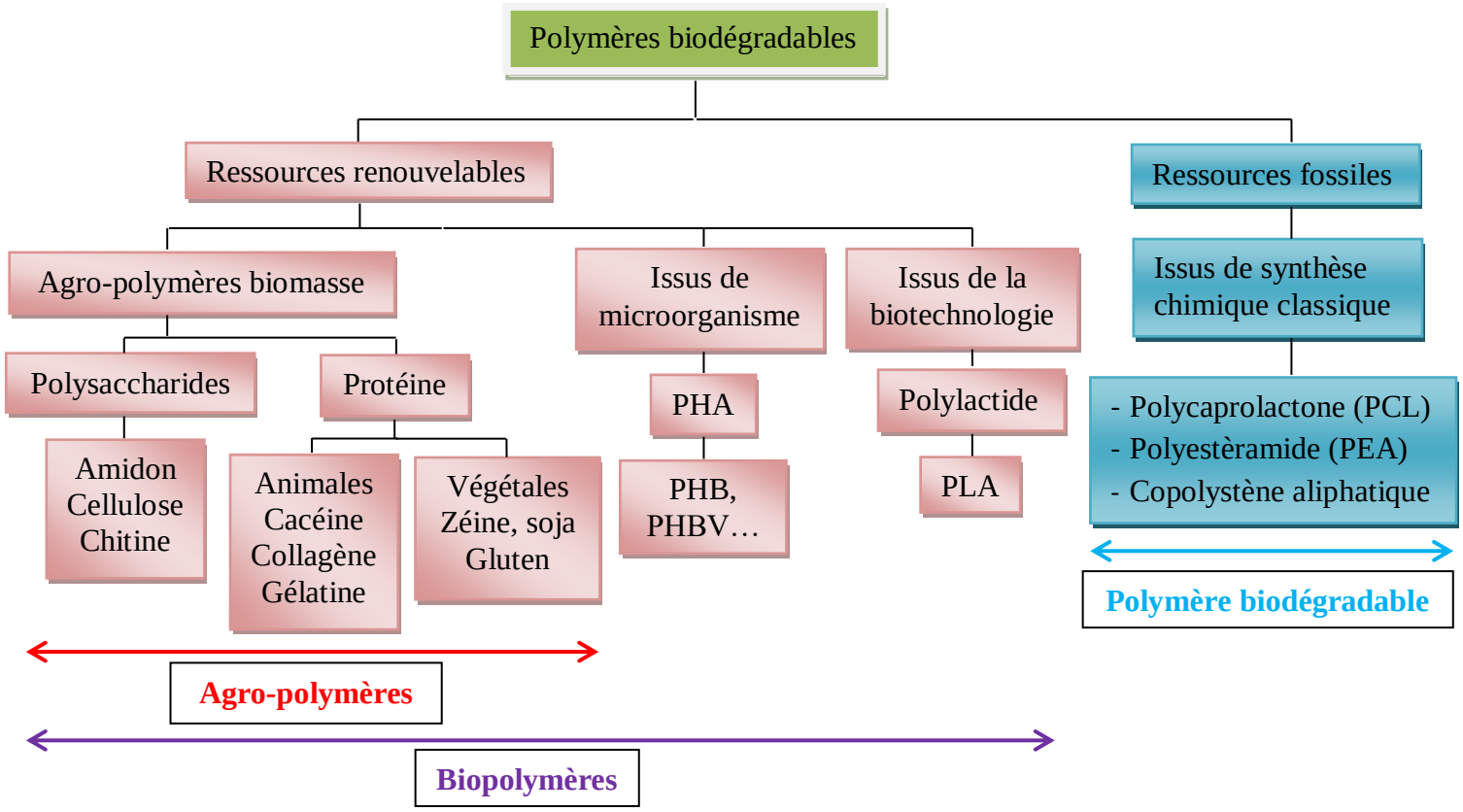


Figure I.1. *Classification des polymères biodégradables* **[9]**.

I.2.4. Les propriétés des biopolymères

Les biopolymères offrent des caractéristiques particulières et des utilisations fascinantes dans un large éventail d'industries, notamment l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Cela est dû à leur structure chimique. De plus, ils sont utilisés dans des applications médicales à haute valeur ajoutée telles que les implants vasculaires, les fils de suture, les vis et les ligaments artificiels, etc. (Tableau I.2) **[10]**.

Tableau I.2. *Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications* **[7].**

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de Cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique

I.2.5. Les types de biopolymères

Cinq différents types de biopolymères peuvent être classés en trois classes, notamment :

- **Polymères de synthèse :** ce sont des polymères issus de fossile.
- **Polymères biodégradables :** ce sont des polymères issus de fossile (issus du pétrole). Il possède un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **Biopolymères de biomasse :** ces polymères ont été créés à partir de la biomasse ; il en existe trois sortes :

- **Biopolymère issus de la faune et de la flore :** cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
- **Biopolymères produits par polymérisation chimique :** cette famille est essentiellement constituée des PLA.
- **Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés :** comme par exemple, le PHA, le PHV, le PHBV **[11]**.

I.2.6. Applications des biopolymères

Les trois grands domaines d'applications sont : l'emballage, la médicine et l'agriculture.

I.2.6.1. Applications d'emballages

L'utilisation continue des plastiques traditionnels dans le domaine de l'emballage conduit à un problème de gestion et d'élimination des déchets ce qui permet aux matériaux biopolymères, du fait de leur biocompatibilité, de s'accaparer d'une grande part dans ce secteur toujours en expansion. On les retrouve, de part, leur biodégradabilité, recyclabilité et effet barrière, dans l'emballage alimentaire, industriel et dans l'encapsulation médicale. Leur

transparence et leur résistance aux sollicitations mécaniques consolident aussi l'utilisation des matériaux biopolymères dans des secteurs spécifiques **[12]**.

I.2.6.2. Applications médicales

L'application des biomatériaux dans ce domaine nécessite un très haut niveau d'expertise en technologie thérapeutique. Par conséquent, une compréhension approfondie de la relation contrôlée entre les qualités mécaniques et le temps de dégradation doit aller de pair avec la décision d'utiliser un matériau bio – sourcé dans un corps vivant **[12]**. Ces biopolymères sont utilisés comme systèmes de libération contrôlée de médicaments, greffe vasculaire, peau artificielle et sutures chirurgicales **[12]**.

I.2.6.3. Applications agricoles

Il est crucial de comprendre les enjeux économiques et environnementaux du secteur agricole. Les biopolymères utilisés doivent respecter un certain nombre d'exigences, notamment la biodégradation et la durée de conservation **[12]**. Les films plastiques sont utilisés pour la protection des semences ; après la germination et l'établissement des graines, les films se dissolvent dans le sol. De plus, des méthodes innovantes pour la libération régulée d'engrais, etc., utilisent des biopolymères.

I.2.7. Avantages et inconvénients des biopolymères

I.2.7.1. Avantages

- Neutralité en termes de cycle CO2 ;
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage ;
- Panel varié de biopolymères disponibles ;
- Issus de ressources abondamment renouvelables ;
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage) ;
- Haute valeur ajoutée.

I.2.7.2. Inconvénients

- Prix de vente élevé (cout + faible production) ;
- Propriétés physiques parfois limitées ;
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement) ;
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé **[13]**.

Parmi les biopolymères qui ont suscité un réel intérêt ces dernières années on cite les polysaccharides.

I.3. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYSACCHARIDES

I.3.1. Définitions

Selon la source, les polysaccharides peuvent avoir différents nombres et niveaux de polymérisation constitués d'unités monosaccharidiques. La structure des polysaccharides est influencée par un certain nombre de facteurs. Les caractéristiques des polysaccharides sont directement influencées par la nature des unités de base (monosaccharides), la liaison glycosidique, les groupes fonctionnels (carboxyle, sulfate, etc.) et le poids moléculaire.

L'alginate, l'amidon et la gomme de xanthane sont des exemples de polysaccharides produits respectivement par des bactéries, des plantes ou des algues.

Les β-glucanes sont une classe de polysaccharides qui font l'objet de nombreuses recherches et peuvent être trouvés dans une variété de sources (y compris les plantes, les champignons, les levures et autres). Ceux-ci partagent tous la même caractéristique structurelle d'être principalement constitués de β-D-glucose, mais ils diffèrent considérablement en termes de type de liaison glycosidique et de poids moléculaire **[14]**.

La (figure I.2) représente les structures chimiques de quelques polysaccarides.

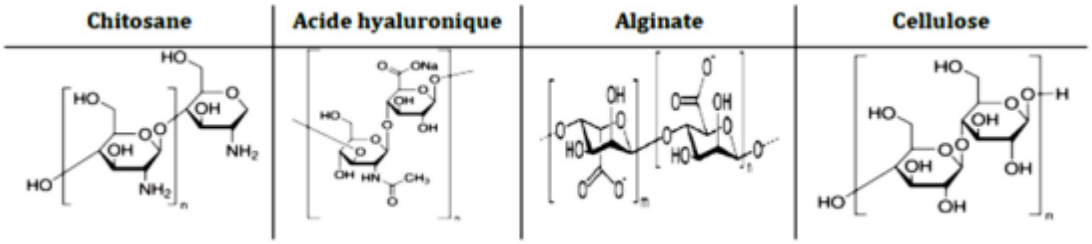


Figure I.2. *Formules chimique de divers polysaccharides* **[15]**.

I.3.2. Classifications des polysaccharides selon leurs sources

I.3.2.1. Les polysaccharides animaux

Les polysaccharides animaux sont générés à partir de protéoglycanes et font partie de la famille des glycosaminoglycanes. Par leurs qualités fonctionnelles, ces polymères affectent soit la structure des tissus conjonctifs, soit les systèmes de communication cellulaire (héparine et héparane sulfate) **[16]**.

II.3.2.2. Les polysaccharides végétaux

La prépondérance de ces molécules dans la biomasse peut être attribuée au fait que les polysaccharides constituent la majorité des parois cellulaires végétales. Selon leur destination, les polysaccharides végétaux sont répartis en deux catégories : Polysaccharides de structures et de réserve **[17]**.

I.3.2.3. Les polysaccharides d'origine microbienne

Les microorganismes produisent une grande variété des polysaccharides telle que : murine, dextrane, xanthane, chitine, etc.

Le (Tableau I.3) suivant présent l'origine de quelques polysaccharides.

Tableau I.3. *Origine de quelques polysaccharides* **[18]**.

Origine des polysaccharides	Polysaccharides
Microbiennes	Dextranes, Xanthanes
Animales	Héparines, Chondroïtines
Végétales	Amidon, Celluloses, Pectines
Algales	Alginates, Agars, Carraghénanes, Fucanes

Parmi les polysaccharides utilisés comme viscosifiant, dans le domaine industriel, on cite le Xanthane.

I.3.3. Gomme Xanthane

La gomme xanthane est un polysaccharide fabriqué à partir de souches pures de *Xanthomonas campestris* par un processus de fermentation naturel. Tous les types de galéniques peuvent être épaissis, mis en suspension et stabilisés par cet agent rhéologique adaptable **[19]**.

Elle est soluble à froid et est utilisée comme additif alimentaire sous le code E415 pour ses propriétés épaississantes et gélifiantes afin de modifier la consistance des aliments **[20]**.

La structure primaire de ce produit naturellement le dérivé de cellulose contient un squelette cellulosique (résidus β-D-glucose) et une chaîne latérale trisaccharidique de β-D-mannose-β-D-acide glucuronique-α-D-mannose attaché avec des résidus de glucose alternés de la principale chaîne **[2]**.

Le xanthane a été découvert en 1950 par des scientifiques du Northern Regional Research Laboratory du Département américain de l'agriculture au cours de recherches sur des micro-organismes capables de synthétiser des gommes solubles dans l'eau et qui ont donc une

importance commerciale potentielle. Parmi les polysaccharides synthétisés dans la recherche, le xanthane avait les propriétés les plus intéressantes par rapport aux autres gommes naturelles et synthétiques. En conséquence, la gomme xanthane a été le premier polymère microbien à être produit à l'échelle industrielle **[21]**.

I.3.3.1. Production de la gomme xanthane

Seul un petit nombre de biopolymères sont produits commercialement à grande échelle, et le xanthane fait partie de ce groupe restreint, étant considéré comme le polysaccharide bactérien le plus important sur le plan commercial en raison de sa polyvalence et de ses propriétés rhéologiques importantes.

Le processus de fabrication du xanthane comprend plusieurs étapes, notamment la culture du microbe, la création de l'inoculum, la fabrication proprement dite et la récupération. La qualité du xanthane doit être contrôlée à toutes les étapes car tant le microorganisme utilisé comme milieu de culture que les conditions opératoires, notamment la configuration du bioréacteur, le mode opératoire (batch ou continu), la température, le pH, la vitesse d'agitation, le taux d'aération et le temps de fermentation, affectent la croissance du microorganisme et la production de xanthane sur leur structure chimique et dans leurs caractéristiques rhéologiques **[21]**.

I.3.3.2. Structure de la gomme xanthane

De nombreux auteurs ont fait des recherches substantielles sur la gomme de xanthane. La structure chimique du xanthane est illustrée en (Figure I.3). Il s'agit d'un hétéropolysaccharide de haut poids moléculaire à squelette cellulosique linéaire constitué de deux unités glucose couplées linéairement par 1⟶4 liaisons, conférant à la molécule sa rigidité. Le mannose interne est acétylé et environ la moitié du D-mannose terminal (externe) contient des résidus d'acide pyruvique. La chaîne latérale trisaccharidique est constituée de deux unités D-mannose reliées par une alternance d'acide D-glucuronique **[21]**.

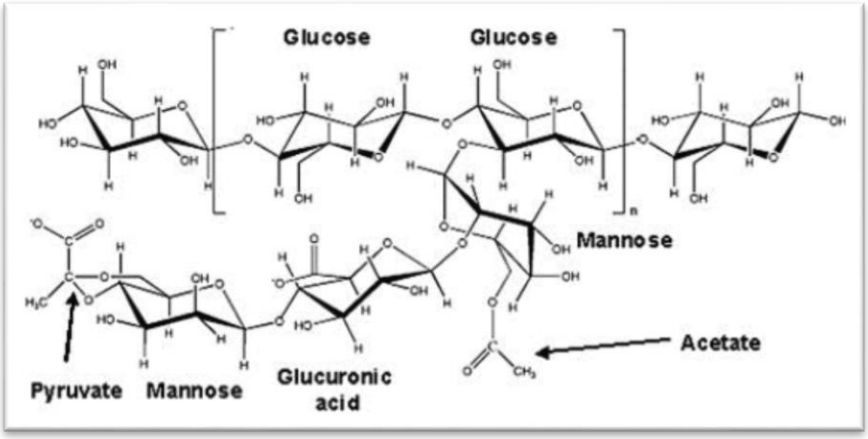


Figure I.3. *Structure chimique du xanthane* **[21]**.

I.3.3.3. Propriétés de la gomme xanthane

Le xanthane n'a pas de qualités émulsifiantes et est seulement hydrophile. Néanmoins, l'inclusion de préparations de protéines non attachées contribuerait à lui conférer une activité de surface.

Étant donné que l'effet viscosifiant de la gomme provoque une augmentation significative de la tension superficielle à des concentrations élevées, il est difficile de mesurer la tension superficielle des solutions de xanthane. Néanmoins, lorsqu'une émulsion contenant 0,5 % (en masse) de xanthane a été utilisée, une valeur de 60,8 $N.m^{-1}$ (25°C) a été enregistrée **[22]**.

I.3.3.4. Autres propriétés

- Fibre soluble ;
- Hydrosoluble à température ambiante se dissout facilement dans l'eau (solutions aqueuses translucides et neutres) et le lait. la plupart des solvants organiques ne peuvent pas le dissoudre. Gonfle à froid - Bonne rétention d'eau à faible dose d'utilisation ; par son action liante, réduit la synérèse. Aucune valeur nutritionnelle, sans danger pour l'homme et neutralité organoleptique ;
- Peu sensible aux variations de température, de pH (stabilité exceptionnelle en milieu acide), et stable même en solution extrêmement saline. peu impacté par la pasteurisation, la stérilisation, la congélation et la décongélation ;
- Viscosité pratiquement indépendante du pH (structure stable même en milieu acide) ;

Même à faible concentration et surtout à chaud, développe une viscosité élevée. Dans les fluides salins, le développement de la viscosité est ralenti.

- Possède une limite d'élasticité élevée et une nature pseudoplastique ;
- Pouvoir suspensoïde élevé (maintien en suspension exceptionnel pour les solides dispersés) ;
- Peut-être utilisé en synergie avec les galactomannanes (avec la caroube, formation d'un gel à la dose 50/50) et est compatible avec les épaississants alimentaires courants, les émulsifiants ;
- Stabilise les émulsions d'huile ou de gras dans l'eau, stérilisées ou à froid **[23]**.

I.3.3.5. Utilisation de la gomme xanthane

Le xanthane est une substance très utilisée dont la caractéristique principale est de modifier les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses. Cela s'ajoute à ses caractéristiques économiques (prix de vente, qualité reproductible, etc.). Les propriétés chimiques et

physiques du xanthane en font un produit extrêmement utilisé. Ces propriétés peuvent se résumer comme suit :

- Bonne dissolution dans l'eau chaude et l'eau froide ;
- Viscosité élevée à faible cisaillement, même à faible concentration ;
- Viscosité constante et indépendante du pH (pour des pH compris entre 1 et 11) et de la température (jusqu'à 120°C) ;
- Pseudoplasticité et thixotropie ;
- Récupération instantanée de la viscosité après l'application d'un cisaillement ;
- Compatibilité avec un grand nombre de substances ;
- Synergie avec des polysaccharides végétaux comme les galactomannanes de guar.

Le xanthane est indispensable pour certaines applications alimentaires en raison de ses propriétés extraordinaires, qui sont illimitées en dose. En plus d'être compatible avec d'autres substances (protéines, lipides et polysaccharides), il stimule la libération rapide des parfums, procure une impression gustative positive, est fade en saveur, indigeste et inerte. La gomme xanthane a amélioré la récupération d'huile depuis son introduction sur le marché à des fins commerciales. Cependant, dans les premiers jours, qui correspondaient aux périodes de crises pétrolières, ce dernier domaine était celui où la promesse du xanthane était le plus pleinement exploitée. En ce moment, il y a une forte augmentation de la nourriture **[24]**.

I.3.3.6. Modification chimique du xanthane

En solution aqueuse, le xanthane présente des caractéristiques rhéologiques inédites, notamment un fort pouvoir épaississant et un fort caractère rhéofluidifiant. Dans un effort pour améliorer ou ajouter aux qualités existantes du xanthane en solution, plusieurs auteurs se sont intéressés à modifier chimiquement la substance, augmenter le nombre d'applications dont il dispose.

Les concentrations d'acétate et de pyruvate peuvent être modifiées, une partie de la chaîne latérale peut être supprimée ou d'autres composés peuvent être greffés sur les fonctionnalités hydroxyle ou acide carboxylique pour affecter les propriétés du xanthane, principalement les capacités rhéologiques. Par exemple, a fait réagir du xanthane avec du formaldéhyde pour réduire les contacts intermoléculaires et augmenter le temps de dissolution de la solution aqueuse.

Ici, nous nous intéressons à altérer le xanthane en lui greffant des fonctionnalités supplémentaires qui de par leur conception unique, permettent d'apporter directement de nouvelles fonctionnalités.

La plupart des études sur la modification chimique du xanthane se concentrent sur les fonctionnalités hydroxyle du polymère comme site de greffage, notamment pour réticuler le polymère et produire des hydrogels.

L'altération chimique du xanthane au niveau de ses fonctionnalités acides carboxyliques fait l'objet de très peu de travaux. Ces fonctions permettent un meilleur contrôle de la régio-sélectivité de la réaction car elles sont moins fréquentes que les fonctions hydroxyles. De plus, la quantité de liaisons hydrogène potentielles reste inchangée en fonction de la fonction créée par l'altération, ce qui permet de conserver la capacité d'auto-organisation du xanthane.

Ces sites de greffe ont suscité l'intérêt de divers auteurs dans la littérature. Tout d'abord, créez un hydrogel avec du xanthane qui a été modifié par couplage peptidique dans des conditions synthétiques afin que le polymère soit dans son état ordonné.

Une synthèse chimio-enzymatique du xanthane permettant le greffage d'amylose. Le polymère résultant présente une flexibilité accrue et la capacité de former un gel physique à la fois dans l'eau et dans un liquide ionique.

En utilisant le dichroïsme circulaire avant et après altération. Également veillé à ce que la forme hélicoïdale du xanthane soit conservée. En liant des peptides en présence de carbodiimide, ils ont pu produire un polymère amphiphile qui pouvait s'auto-assembler dans des conditions aqueuses douces.

Plus récemment, une méthodologie pour lier la réaction de greffage peptique de l'octylamine sur les fonctionnalités acides carboxylique du xanthane de manière organisée. Un carbodiimide est utilisé comme agent de couplage, le N-hydroxysuccinimide et le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDAC) sont utilisés comme agent deco-couplage (NHS). Ces dérivés par liaisons hydrogène stabilisés de forme hélicoïdale s'avèrent être renforcés par l'altération chimique, et l'existence de liaisons hydrophobes ralentit également considérablement la dynamique de relaxation. La rigidité de la chaîne l'empêche de se replier sur elle-même pour générer des microdomaines hydrophobes, contrairement aux polysaccharides amphiphiles souples. Les xanthanes amphiphiles produits par cette technique de modification manquent de caractère associatif.

Le greffé de la L-cystéine par une réaction de couplage peptique utilisant les mêmes agents de couplage, ce qui a conduit à la formation d'une liaison amide. Les composés développés présentent des caractéristiques intrigantes pour une utilisation dans des applications médicales et sont non toxiques.

En conséquence, plusieurs auteurs se sont intéressés à modifier chimiquement le xanthane dans son état ordonné en greffant au niveau des fonctionnalités acide carboxylique.

Cependant, à notre connaissance, ni la forme désordonnée de la modification du xanthane ni l'effet de la conformation sur l'accessibilité des deux activités acide carboxylique du xanthane n'ont été étudiés. De plus, à ce jour, la littérature n'a pas été caractérisée en termes de conformation et de caractéristiques en solution des dérivés qui ont été développés **[2]**.

I.4. GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉMULSIONS

I.4.1. Définitions

Comme définition, une émulsion est une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles :

- Le liquide sous forme de gouttelettes est nommé phase dispersés, phase discontinue ou phase interne ;
- L'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe **[25]**.

La (Figure I.4) représente une phase dispersée dans une phase dispersante.

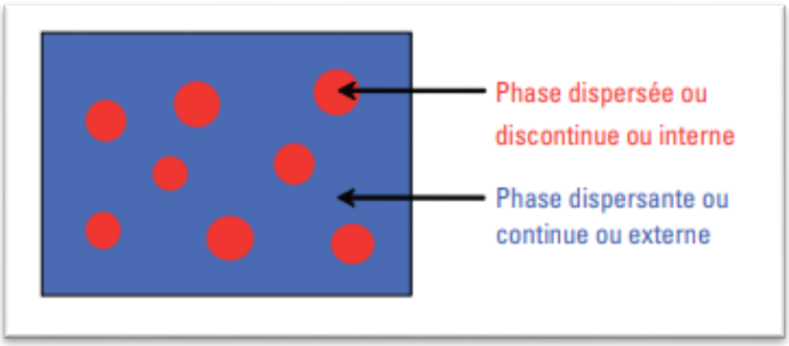


Figure I.4. *Emulsion : une phase dispersée dans une phase dispersante* **[25]**.

Les émulsions appartiennent donc aux systèmes dispersés (Tableau I.4) :

Tableau I.4. *Place des émulsions au sein des systèmes dispersés* **[25]**.

Etat physique de la phase dispersée	Etat physique de la phase dispersante	Résultat de la dispersion
Liquide	Liquide	Emulsion
Solide ou poudre	Liquide	Suspension
Liquide	Gaz	Aérosol
Solide	Gaz	
Gaz	Liquide	Mousse

I.4.2. Les types d'émulsions

I.4.2.1. Émulsion simple

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions : les émulsions directes et les émulsions inverses **[25]**.

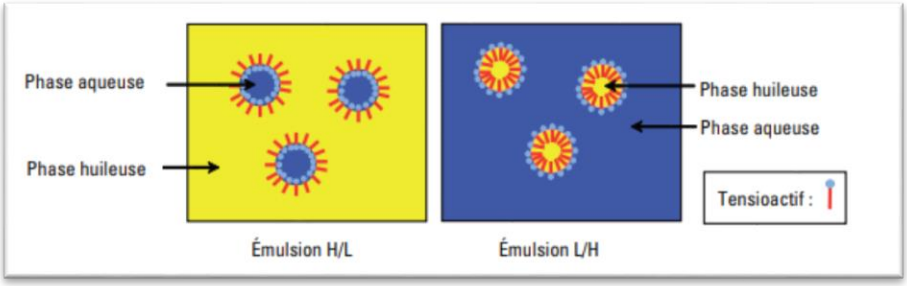


Figure I.5. *Deux types d'émulsions simples* **[25]**.

Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont appelées émulsions inverses. La (Figure I.5) ci-dessus, fournit une représentation schématique des deux types d'émulsions.

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées émulsions ou macro-émulsions et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nano-émulsions **[25]**. Les émulsions conventionnelles ont donc une granulométrie de l'ordre de 1 µm.

I.4.2.2. Émulsion multiple

Il s'agit d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante :

- La dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W) ;

- À l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L. Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples : les émulsions doubles (Figure I.6). On y distingue trois phases : interne / intermédiaire / externe. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes **[25]**.

Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples **[26]**.

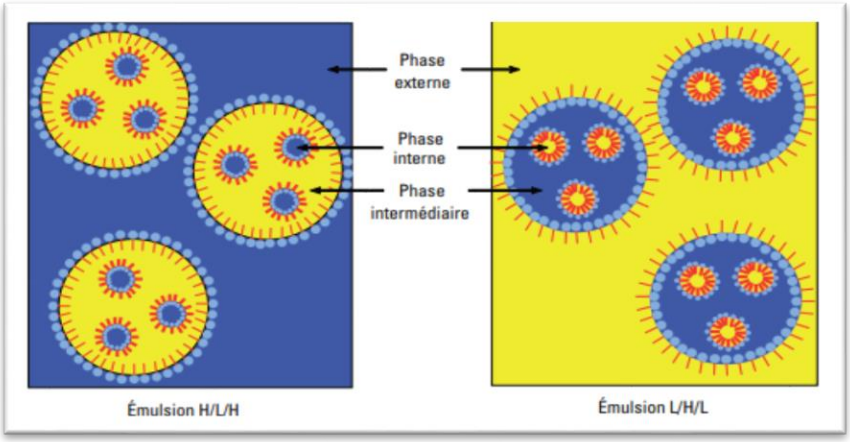


Figure I.6. *Deux types d'émulsions doubles* **[25]**.

Cette distinction n'existe pas pour les émulsions simples pour lesquelles les sphères de la phase dispersée sont appelées indifféremment gouttelettes ou globules. Chaque phase peut contenir des ingrédients actifs différents, ce qui permet la présence d'actifs incompatibles, l'un en phase interne, l'autre en phase externe. Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles mais ne devant pas être en contact dans la même phase. Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples **[25]**.

I.4.2.3. Micro – émulsions ou émulsoïdes

Le terme de microémulsion a été introduit en 1959 par SCHULMAN pour décrire des émulsions transparentes. Le plus souvent, les microémulsions sont décrites comme des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (10 – 200 nm), d'où leur aspect (lié au fait que les diamètres des gouttelettes sont inférieurs aux longueurs d'onde de la lumière visible). Mais une autre description en a été faite comme systèmes monophasiques obtenus grâce à un émulsifiant permettant la coexistence des molécules de la phase aqueuse et de la phase huileuse sous forme de microdomaines d'une dizaine de nano – mètres : « Les microémulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et d'amphiphile qui forment une phase unique à l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse » (Figure I.7) **[25]**

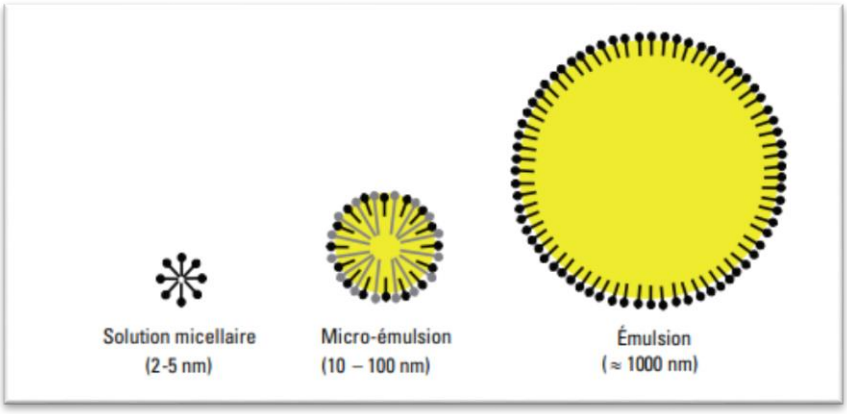


Figure I.7. *Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion conventionnelle* **[25]**.

Ainsi, les microémulsions peuvent être considérées comme une phase de transition entre les solutions micellaires et les émulsions simples. Quelle que soit la terminologie, il est nécessaire d'un point de vue thermodynamique de distinguer les microémulsions des émulsions simples (macro-émulsions). Les microémulsions sont des systèmes en équilibre, et contrairement aux émulsions typiques, sont thermodynamiquement stables. Cette distinction peut être vue dans le processus de préparation. Si la formulation est idéale, les microémulsions se produisent naturellement par opposition aux systèmes agités.

Il faut beaucoup plus de tensioactifs pour préparer une microémulsion que pour une émulsion ordinaire. D'autre part, il est nécessaire d'utiliser deux types de tensioactifs différents, dont l'un est un Co – tensioactif **[25]**.

I.4.2.4. Stabilité des émulsions

Trois facteurs déterminent la stabilité d'une émulsion : la stabilité chimique (absence de réaction chimique entre les différents composants), la stabilité microbiologique (absence de croissance microbienne) et la stabilité physique (absence de changement de structure, comme la séparation de phases). Nous nous intéressons particulièrement à ce dernier groupe dans le cadre de cette enquête. Les systèmes appelés émulsions sont thermodynamiquement instables. Par conséquent, le concept de stabilité est limité aux facteurs cinétiques, dans le but de minimiser l'apparition d'instabilités. Par rapport au système initial, le processus d'émulsification augmente significativement la surface d'interface entre la phase continue et la phase dispersée. La thermodynamique stipule qu'un système se déplace toujours vers son état le plus stable. Du fait qu'elles correspondent à une surface d'interface totale minimale, les deux phases non miscibles d'une émulsion sont séparées dans cet état.

L'évolution spontanée des émulsions se manifeste selon différents mécanismes comme illustrés en (Figure I.8).

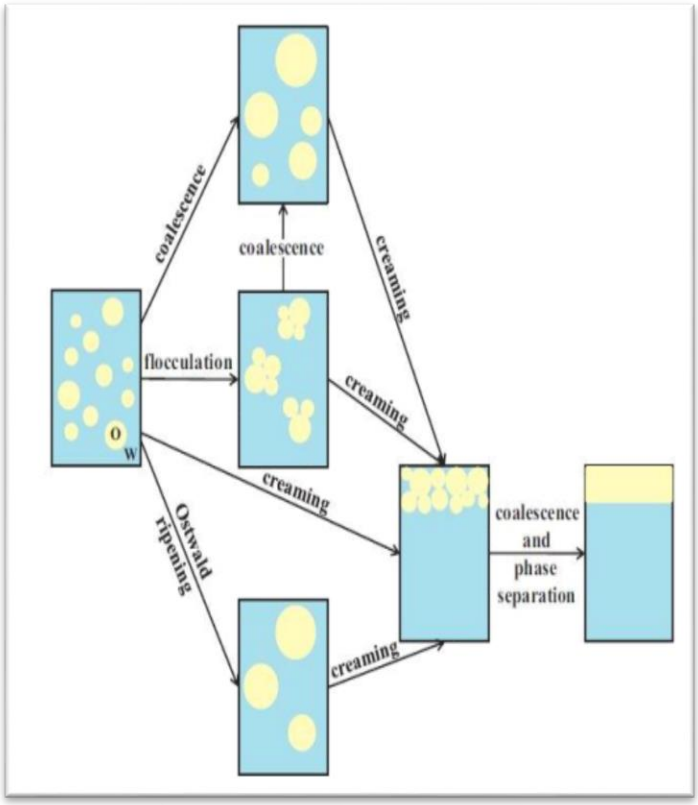


Figure I.8. *Mécanismes de déstabilisation des émulsions H/E.*

La formation de flocs sans que le film inter-facial soit rompu est appelée **floculation**, et c'est le résultat du mouvement brownien et des forces attractives entre les gouttelettes. L'intégrité unique des gouttelettes est maintenue. D'autres mécanismes peuvent fournir cet attrait en plus des interactions de type Van–der–Waals. Ensuite, il est possible de différencier deux formes de floculation.

- La même chaîne polymère de masse molaire élevée s'adsorbe sur de nombreuses gouttelettes, ce qui entraîne une **floculation par pontage**. L'agrégation est causée par la jonction ainsi créée.
- En raison de la présence de micelles ou de polymère dans la phase continue, une **floculation par déplétion** se produit. Les autres molécules sont trop grosses pour tenir dans l'espace entre deux gouttes lorsqu'elles se rapprochent l'une de l'autre. Une différence de pression osmotique entre cette zone et le reste de la phase continue résulte du phénomène de déplétion, qui est l'élimination de polymère ou de particules dépourvues de caractéristiques de

surface entre deux gouttelettes. Les gouttelettes s'agrègent car le solvant est maintenu hors de cette zone.

Une différence de densité entre la phase continue et la phase dispersée provoque une séparation gravitationnelle, qui se traduit par un **crémage** ou une **sédimentation**. Le crémage se produit lorsque la densité de la phase dispersée est inférieure à celle de la phase continue. Sinon, une sédimentation se produit.

La **coalescence** est la fusion de nombreuses gouttelettes pour créer une seule gouttelette plus grosse, ce qui minimise la zone inter-facial. En raison du mouvement brownien des gouttelettes, qui leur permet de se rapprocher puis de se heurter, ce phénomène se produit. Entre les deux gouttes, un film inter-facial se décompose progressivement. Ensuite, ce film est reformaté pour s'adapter à la nouvelle interface.

La maturation d'**Ostwald** est un phénomène où l'huile (dans le cas des émulsions H/E) contenue dans des gouttelettes plus petites diffuse vers des gouttelettes plus grosses à travers la phase continue sans entrer en contact avec l'une ou l'autre. Même une faible solubilité de la phase diffusée dans la phase continue rend cette occurrence envisageable. Le matériau diffuse naturellement des gouttelettes les plus fines vers les plus grosses, jusqu'à leur disparition, en raison d'une différence de pression de Laplace (P) entre deux gouttelettes (plus importante pour les gouttelettes de petit rayon) **[2]**.

I.4.2.5. Caractérisation des émulsions

La création d'émulsions fortes dépend de la compréhension à la fois de leur stabilité et de leurs caractéristiques physico-chimiques. Le processus d'émulsification (équipement, temps, vitesse, température, etc.) et la composition (type et fraction volumique de la phase dispersée, type et concentration de l'émulsifiant) ont tous deux un impact sur la microstructure et la macrostructure des émulsions.

Afin de caractériser ces émulsions et leurs mécanismes de déstabilisation, de nombreuses approches ont été imaginées. Afin d'établir un lien entre la microstructure de l'émulsion, les propriétés observées et leur évolution dans le temps, les principales seront abordées en détail dans cette section **[2]**.

I.4.3 Stabilisation des émulsions par des tensioactifs

I.4.3.1. Définition et rôle des tensioactifs

Les composés tensioactifs ou agents de surface ou encore sur-factifs, appelés en anglais surfactants ont la capacité d'absorber aux interfaces, ce qui abaisse la tension au contact

eau/huile et favorise la dispersion des deux liquides incompatibles (augmentation de la surface d'interface). Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, ce qui signifie qu'ils contiennent à la fois des régions polaires et apolaires. L'eau est préférée par la partie polaire, hydrophile et lipophobe (soluble dans l'eau). Les huiles sont attirées par le composant apolaire, hydrophobe et lipophile (soluble dans l'huile) (Figure I.9) **[27]**.

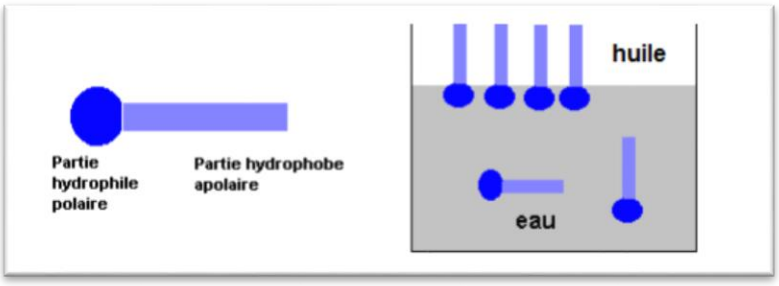


Figure I.9. *Principe d'une molécule amphiphile* **[27]**.

Une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatique(s), linéaire(s), ramifiée(s), aromatique(s), ou encore alkylaromatique(s) constituent la composante lipophile. Le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'instaurations et les ramifications affectent tous le degré d'hydrophobicité du composant hydrocarbure. Le caractère hydrophobe à tendance à augmenter avec la quantité d'atomes de carbone et à diminuer avec le nombre d'instaurations, en moyenne (Larpent, 1995). La tête polaire, ou composante hydrophile, est constituée d'un ou plusieurs groupes polaires qui peuvent être ioniques ou non ioniques **[27]**.

I.4.3.2. Classification des tensioactifs

Le (Tableau I.5) représente les agents tensioactifs qui sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés.

On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non ioniques **[27]**.

Tableau I.5. *Classement des tensioactifs* **[27]**.

<table>
<tr><th colspan="2">Classes des tensioactifs</th></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
<tr><th>Partie lipophile</th><th>Tête hydrophile</th></tr>
<tr><td>Apolaire
Chaîne hydrocarbonée
$C_4 - C_{30}$</td><td>Polaire
Ionique ou non-ionique</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Aliphatique :
- Linéaire
- Ramifiée
- Insaturée
Aromatique
Alkylaromatique

Origine :
- Pétrochimie
- Huiles végétales
- Graisses animales</td><td>Anionique
- $CO_2^- M^+$
- $OSO_3^- M^+$
- $SO_3^- M^+$
- $(RO)_n PO_{4-n}^{(3-n)-}(3-n)M^+$</td></tr>
<tr><td>Cationique
- $(R)_n NH_{4-n}^+, X^-$
- R_4N^+, X^-</td></tr>
<tr><td>Zwitterionique
- $N^+ \text{wwwwww} CO_2^-$
- $N^+ \text{wwwwww} SO_3^-$</td></tr>
<tr><td>Non-ionique
- $OR, -OH, -CO_2R, -CONHR$
- $(CH_2 - CH_2 - O)_n^-$
Polyol</td></tr>
</table>

I.5. CONCLUSION

La présence de fonction OH (nucléophile) sur la structure de la gomme xanthane en fait un candidat très intéressant pour les substitutions nucléophiles même si la modification hydrophobe de la gomme xanthane est moins fréquente que pour les autres polysaccharides.

Cette étude bibliographique s'est concentrée sur les polysaccharides naturels et synthétiques ainsi que sur la gomme xanthane, dont les propriétés extraordinaires ont d'abord été passées en revue.

Le mode opératoire de modification du xanthane avec le chlorure de décanoyle seront donc retrouvé au chapitre II.

Chapitre II
Matériels et méthodes

II.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est de présenter en détail, le matériel et les produits utilisés, le processus utilisé pour la modification du xanthane, et les techniques utilisées pour caractériser les dérivés en termes de leurs propriétés physico-chimiques.

Sur l'efficacité de la modification, l'effet de la température, du solvant réactionnel et de la fraction de réactif sera étudié.

Les essais ont été réalisés au niveau du laboratoire de chimie de la faculté des sciences de l'université de Médéa.

II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS

II.2.1. Appareillage

Le (Tableau II.1) ci – dessous, regroupe les différents appareils utilisés dans la partie pratique.

Tableau II.1. *Différents appareils utilisés*

Appareillage	Marque
• Balance analytique	• Sartorius
• Agitateur magnétique	• Heidolph (MR Hei – Standard)
• Agitateur mécanique	• RW 20 (IKA – WERK)
• Homogénéiseur	• Ultra – turrax IKA Instruments
• Spectrophotomètre FTIR	• SHIMADZU (FTIR – 8400)
• pH – mètre	• OHAUS (Starter 300)
• Conductimètre	• HI 8733
• Viscosimètre	• HAAKE, Visco-Tester
• Etuve	• VT5 Memmert
• Microscope optique	• GUNDLACH
• Centrifugeuse	• Hettich Zentrifugen (EBA 20)
• Thermomètre	• Checktemp °C
• Bain marie	• Memmert

II.2.2. Produits utilisés

Le (Tableau II.2), suivant représente l'ensemble des produits chimiques utilisés dans la réaction et pour la caractérisation.

Tableau II.2. *Différents produits utilisés.*

Produits	Formules chimiques	Marque
Hydroxyde de Sodium	NaOH (4N)	Sigma Aldrich (Allemagne)
Ethanol	C_2H_5OH	Sigma Aldrich(Allemagne)
Acide Acétique	CH_3COOH	Sigma Aldrich(Allemagne)
Chlorure de Décanoyle	$C_{10}H_{19}ClO$	Sigma Aldrich(Allemagne)

II.2.3. Biopolymère

Le biopolymère utilisé est la gomme xanthane. Le (Tableau II.3), résume quelques caractéristiques et propriétés de ce polysaccharide.

Tableau II.3. *Les propriétés physico-chimiques de la Gomme Xanthane*

Aspect	*Poudre blanche ou blanc – jaune.*
Formule empirique	$(C_{35}H_{49}O_{29})_n$
Solubilité	*Soluble dans l'eau qui donne une solution fortement visqueuse, et insoluble dans les solvants organiques (comme l'éthanol)*
pH	*6,0*
n^D_{20} =	*1.333 (1% v/v solution aqueuse).*
Synonyme	*E415, Keltrol,Rhodicare S*
$Mw_{(unité\ monomérique)}$	*933 (g/mol)*

II.2.4. Huile de nigelle

L'huile de nigelle (Figure II.1), également appelée cumin noir, est une huile végétale obtenue à partir de graines oléagineuses. Cette huile purifiante dispose de nombreux bienfaits sur la peau (Anti-douleur, anti-inflammatoire, anti-infectieuse, anti-microbienne, anti-fongique et antioxydante… etc.). Dans ce présent travail notre choix s'est porté sur l'huile de

nigelle pour ses toutes ses vertus et particulièrement pour son pouvoir antimicrobien qui nous a permis d'éviter l'ajout d'agents antibactériens.



Figure II.1. *L'huile de nigelle.*

Les tableaux (Tableau II.4 et Tableau II.5) suivants présentent la carte d'identité et les propriétés organoleptiques de l'huile de nigelle.

Tableau II.4. *Carte d'identité de l'huile de nigelle.*

Nom commun de l'huile végétale	Nigelle, nigelle aromatique, cumin noir, nielle, poivrette, cheveux de vénus, quatre-épices, kalinji
Arbre producteur	Nigelle aromatique
Nom botanique	Nigella sativa
Famille botanique	Renonculacées
Origine	Égypte, Turquie, Syrie, Pakistan, Inde
Partie de la plante extraite	Graines mûres
Potentiel oxydatif	Sensible

Tableau II.5. *Propriétés organoleptiques de l'huile de nigelle.*

Couleur	Limpide, couleur orange, brun
Odeur	Épicée et forte
Texture	Légèrement épaisse mais fluide
Goût	Amer, prononcé

II.3. METHODES

II.3.1. Procédé de modification hydrophobe et caractérisation de la gomme xanthane

La modification de la gomme xanthane s'est déroulée pratiquement en suivant les étapes suivantes :

- Dans un bêcher, une prise d'essai de 2 g de xanthane est suspendue dans 200 ml de solvant réactionnel (Eau distillée ou éthanol) avec agitation mécanique pendant 40 min à température ambiante.
- On ajoute dans le milieu précédent, quelques gouttes d'une solution de NaOH à 4 N jusqu'à ce que nous arrivions au point de pH = 8,0 sous agitation à température ambiante.
- On ajoute ensuite, graduellement au mélange réactionnel une quantité bien déterminée de réactif correspondant au rapport molaire (réactif/polymère) R1=2 et R2=4, versée goutte à goutte.
- Par la suite, le mélange réactionnel a été maintenu à la température de [60°C – 65°C] pendant 03 heures sous agitation mécanique (Figure II.1).
- Après 03 heures de réaction, on neutralise le pH avec l'acide acétique.
- Le produit est alors récupéré par précipitation avec de l'éthanol absolu.
- Enfin, le dérivé obtenu est lavé 03 fois avec de l'éthanol pur, puis séché dans une étuve à 70°C pendant 24 heures, avant d'être broyé et pulvérisé en utilisant un mortier.

Les dérivés obtenus sont soumis à une série de tests pour leurs caractérisations physico-chimique.

Un dérivé DGXET, correspondant au rapport R = 1 a été synthétisé dans l'éthanol.

Deux dérivés DGX1 et DGX2 ont été obtenus dans l'eau correspondant respectivement aux rapports molaires R = 2 et R = 4.

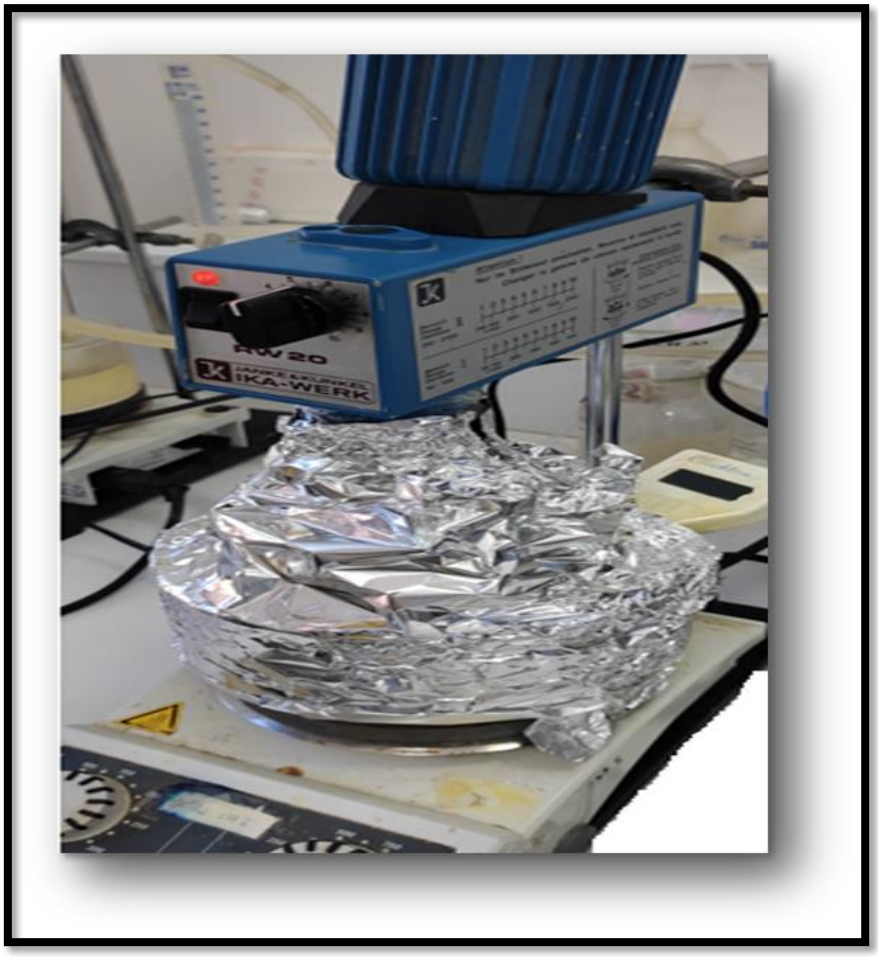


Figure II.2. *Le montage de la réaction d'estérification du xanthane.*

II.3.2. Tests de caractérisation physico-chimique

Les dérivés produits passent par un certain nombre de caractérisations physico-chimiques. De plus, un test de leur capacité émulsifiante afin de prouver leurs caractéristiques amphiphiles a été effectué.

II.3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

a) Principe de la spectroscopie IR

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant 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, de façon qualitative et quantitative (Figure II.3).

Isaac Newton est le fondateur de la spectroscopie. Il a été le premier à comprendre que l'étalement des couleurs par le prisme est lié à la nature intrinsèque de la lumière et n'est pas inhérente au prisme (1666) **[28]**.

La base de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est la capacité de l'échantillon étudié à absorber la lumière infrarouge. Cet échantillon peut être de composition solide, gazeuse ou liquide. Il permet la détection de fonctions chimiques spécifiques dans la substance en permettant l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Le fondement de la FTIR est la capacité du rayonnement infrarouge à absorber la lumière lorsque sa longueur d'onde ou énergie correspond à l'énergie vibrationnelle d'une molécule. La gamme d'énergie vibrationnelle de la majorité des molécules (infrarouge moyen) correspond au domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 µm). Les molécules diatomiques homonucléaires (N_2, O_2, etc.) sont un exemple de molécules qui n'entraînent pas d'absorption infrarouge puisque leur moment dipolaire est nul **[29]**.

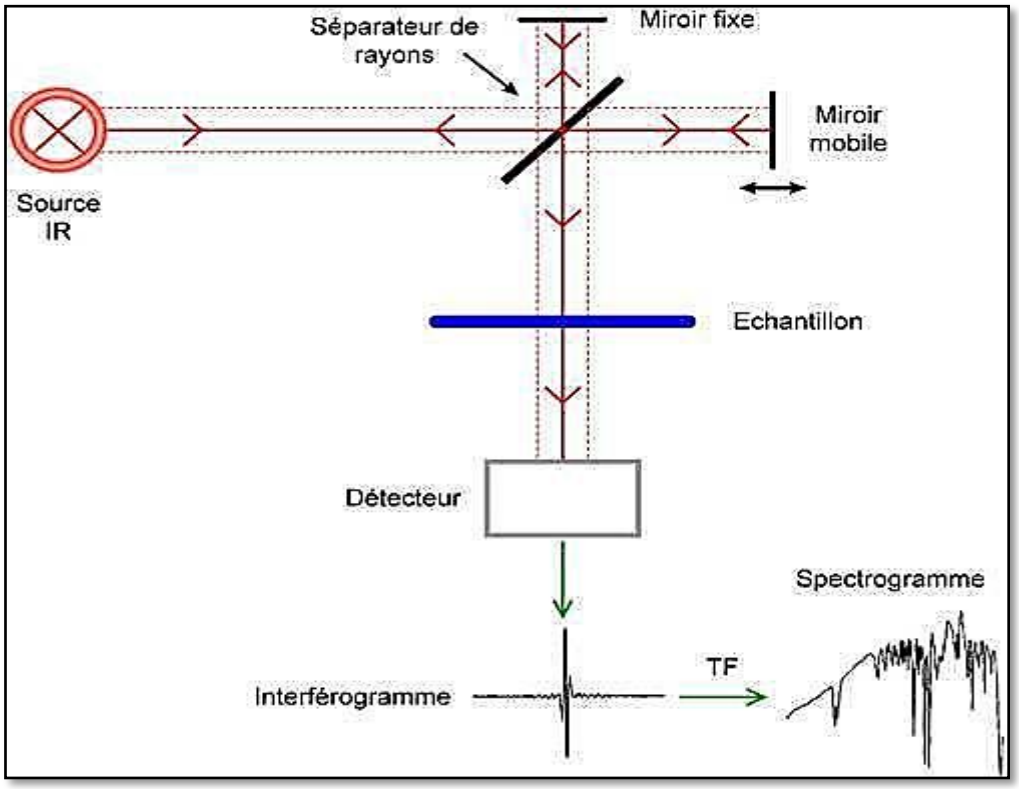


Figure II.3. *Schéma de principe de fonctionnement d'un FTIR* **[30]**.

b) Mode opératoire



Figure II.4. *Appareil de l'analyse FTIR (FTIR – 8400).*

II.3.2.2. pH – mètre

a) Principe

Le calcul des concentrations d'ions hydrogène implique l'utilisation du pH. Il mesure l'acidité ou la basicité du milieu.

Le terme " pH " est l'abréviation de "pondus hydrogeni", également appelé « potentiel hydrogène » ou poids d'hydrogène. L'idée du pH a été avancée pour la première fois en 1909 par le scientifique et le chimiste danois Sørensen, qui étudiait les effets des concentrations d'ions sur les protéines lorsqu'il a réalisé l'importance des ions hydrogène, maintenant connus sous le nom d'ions oxonium $H_3O^+_{(aq)}$.

Le rôle du pH – mètre est de calculer le pH en mesurant la différence de tension entre les électrodes. L'appareil affiche le résultat calculé **[31]**.

Le lien entre la quantité d'ions H_3O^+ présents et la variation de potentiel électrochimique établie dans l'électrode de verre sert de base au fonctionnement du pH-mètre (Figure II.5) **[32]**.

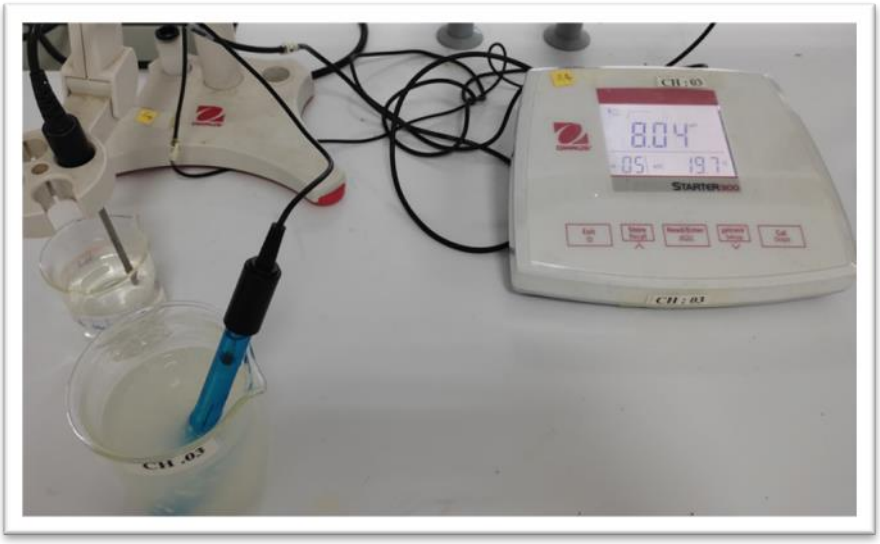


Figure II.5. *Mesure de pH – mètre.*

b) Mode opératoire

Des solutions de mêmes concentrations (1%) de xanthane natif et de ses dérivés hydrophobisés ont été préparées. Le pH est alors mesuré à l'aide d'un pH – mètre. Chaque mesure a été répétée 03 fois.

II.3.2.3. Etude de viscosimétrie

a) Principe

On peut définir la viscosité d'une solution polymérique comme une mesure de son aptitude à résister à l'écoulement.

La viscosité d'une solution dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaines de polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaines (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) qui ont une influence à la fois sur la conformation et la flexibilité des chaines

b) Mode opératoire

Des solutions (1%) de xanthane natif et de ses dérivés estérifiés à la concentration de 1 % (*v/v*) ont été préparées et laissées au repos pendant 24 heures avant d'effectuer la mesure. La viscosité a alors été mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif en utilisant le mobile de mesure SP3. Chaque mesure a été répétée 03 fois.

II.3.2.4. Mesure Conductimétrique

a) Principe

La mesure de la conductivité est une méthode extrêmement répandue et utile, tout particulièrement dans des applications de contrôle de la qualité. Elle constitue un moyen rapide et peu coûteux de déterminer la force ionique d'une solution. La capacité des ions à transporter un courant électrique est mesurée par la conductivité d'une solution (Figure II.6). Les ions se déplacent dans un champ électrique créé par un courant alternatif, qui permet au courant électrique de circuler **[33]**.



Figure II.6. *Mesure conductimétrique.*

b) Mode opératoire

Des solutions de mêmes concentrations (1%) de xanthane natif et de ses dérivés modifiés ont été préparées. La conductivité de ces solutions a été mesurée à l'aide d'un conductimètre par introduction directe de la sonde de mesure dans la solution. Chaque mesure a été répétée 03 fois.

D'autre part, l'étude conductimétrique a également été appliquée sur des solutions de DGX1 et DGX2 dont les concentrations varient entre 0.01 et 1% (*v/v*) en vue de déterminer de la concentration d'agrégation critique (CAC) de ces deux dérivés potentiellement amphiphiles.

II.3.2.5. Pouvoir émulsifiant

La capacité des composés nouvellement synthétisés à stabiliser une émulsion huile dans eau (H/E) peut être évaluée par le test du pouvoir émulsifiant en vue de confirmer le caractère amphiphile. Pour cela, un certain nombre d'étapes est réalisé en passant tout d'abord par la préparation des émulsions stabilisées par ces dérivés hydrophobiquement modifiés comme suit :

a) Préparation de la phase aqueuse : Dissoudre une masse de 1g de polymère dans un volume d'eau qsp (ml) et laisser reposer la solution pendant 24H.

b) Préparation de la phase huileuse : Peser 20 g d'huile de nigelle dans un Bêcher.

c) Pré – émulsification : Porter les deux phases à la température de 60°C au bain marie puis, verser la phase huileuse sur la phase aqueuse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

d) Emulsification : Homogénéiser avec un Ultra – turrax à une vitesse maximale pendant 5min et laisser reposer durant 24 heures avant de passer à l'étape de caractérisation.

Trois émulsions sont donc formulées à base de GX, DGX1 et DGX2 (Tableau II.6).

Tableau II.6. *Composition des émulsions stabilisées par GX et ses dérivés DGX.*

Formules	EM1	EM2	EM3
HN	**20**	**20**	**20**
GX	**1**	**-**	**-**
DGX1	**-**	**1**	**-**
DGX2	**-**	**-**	**1**
Eau	**Qsp**	**Qsp**	**Qsp**

II.3.3. Caractérisation physico-chimique des émulsions

II.3.3.1. Aspect macroscopique

La couleur, l'homogénéité et la consistance des émulsions ont été analysées visuellement immédiatement ainsi que 24 heures après leur préparation.

II.3.3.2. Aspect microscopique

Pour l'étude des systèmes colloïdaux de plus de 200 nm, la microscopie optique est une approche utile car elle permet l'évaluation qualitative de la morphologie des globules gras et des gouttelettes d'huile ainsi que l'identification d'instabilités spécifiques comme la coalescence ou l'inversion de phase.

Une lame de verre avec une goutte d'émulsion dessus est recouverte d'une lamelle avant d'être soumise à une inspection microscopique à l'aide d'un microscope optique munit d'une caméra (figure II.7).



Figure II.7. *Microscope optique.*

II.3.3.3. Etude de la Stabilité prolongée

La stabilité des émulsions préparées en fonction du temps a été entreprise par un contrôle visuel et microscopique après pendant 30j de stockage à température ambiante.

II.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a présenté le matériel et les produits utilisés pour la synthèse et pour la formulation des émulsions. Il recense également les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ces travaux, en décrivant à chaque fois le principe de la méthode et les conditions expérimentales.

Les résultats de ces différentes investigations seront donc retrouvés au chapitre III.

Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. INTRODUCTION

La réaction de modification de la gomme xanthane à l'aide du chlorure de décanoyle a conduit à l'obtention des dérivés décanoyle xanthane (DGX).

Les dérivés obtenus ont été soumis à divers contrôles physico-chimiques, notamment la spectroscopie FTIR, le pH, la conductivité, la viscosité et le pouvoir émulsifiant.

L'objectif du présent chapitre est de récapituler et d'interpréter les différents résultats obtenus à l'issue de l'étude expérimentale en comparaison avec ceux de la gomme de xanthane native.

III.2. CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES DÉRIVÉS AMPHIPHILES DE LA GOMME XANTHANE

III.2.1. Analyse par Spectroscopie FTIR

L'analyse FTIR a été effectuée sur la gomme xanthane native (GX) et sur ses différents dérivés obtenus (DGXET, DGX1 et DGX2) dont les spectres respectifs sont illustrés sur la (Figure III.1 et la Figure III.2).

Sur la (Figure III.1), le spectre de la gomme xanthane présente des pics entre 2900 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons CH (-CH_2-, sp3) et -OH. Le pic caractéristique à 1723.55 cm^{-1} est attribué à l'étirement du groupement acétyle. Les pics observés à 1603,17 cm^{-1}, 1411,91 cm^{-1} et 1028,04 cm^{-1} correspondent respectivement à étirement asymétrique des groupes carboxyliques, la vibration méthyle (C-H), et l'étirement de la fonction éther (-C-O-C) **[34, 35]**.

Sur le spectre du dérivé DGXET, aucune modification n'est observée mis à part la disparition du pic à 1723 cm^{-1} correspondant à la liaison ester CH_2OCOCH_3 du groupement acétyle**,** qui est le résultat de la désacétylation due au traitement basique **[34]**.

Par ailleurs, le spectre du dérivé synthétisé en milieu aqueux DGX1 présente deux pics supplémentaires. Le premier pic est détecté aux alentours de 2850 cm^{-1}correspondant à l'étirement de la liaison -CH du CH_3 terminal de la chaine alkyle. Le second pic est observé à 1740cm^{-1} démontrant la réapparition d'une nouvelle liaison ester après la désacétylation. Ces résultats, en plus de l'augmentation de l'intensité du pic à 2924 cm^{-1}, démontrent que la modification en milieu aqueux a effectivement eu lieu.

D'après ces résultats, on conclut que le milieu aqueux est plus adapté à la modification du xanthane par estérification que le milieu organique. Par conséquent, le dérivé DGXET ne sera pas retenu pour les tests de caractérisation ultérieurs.

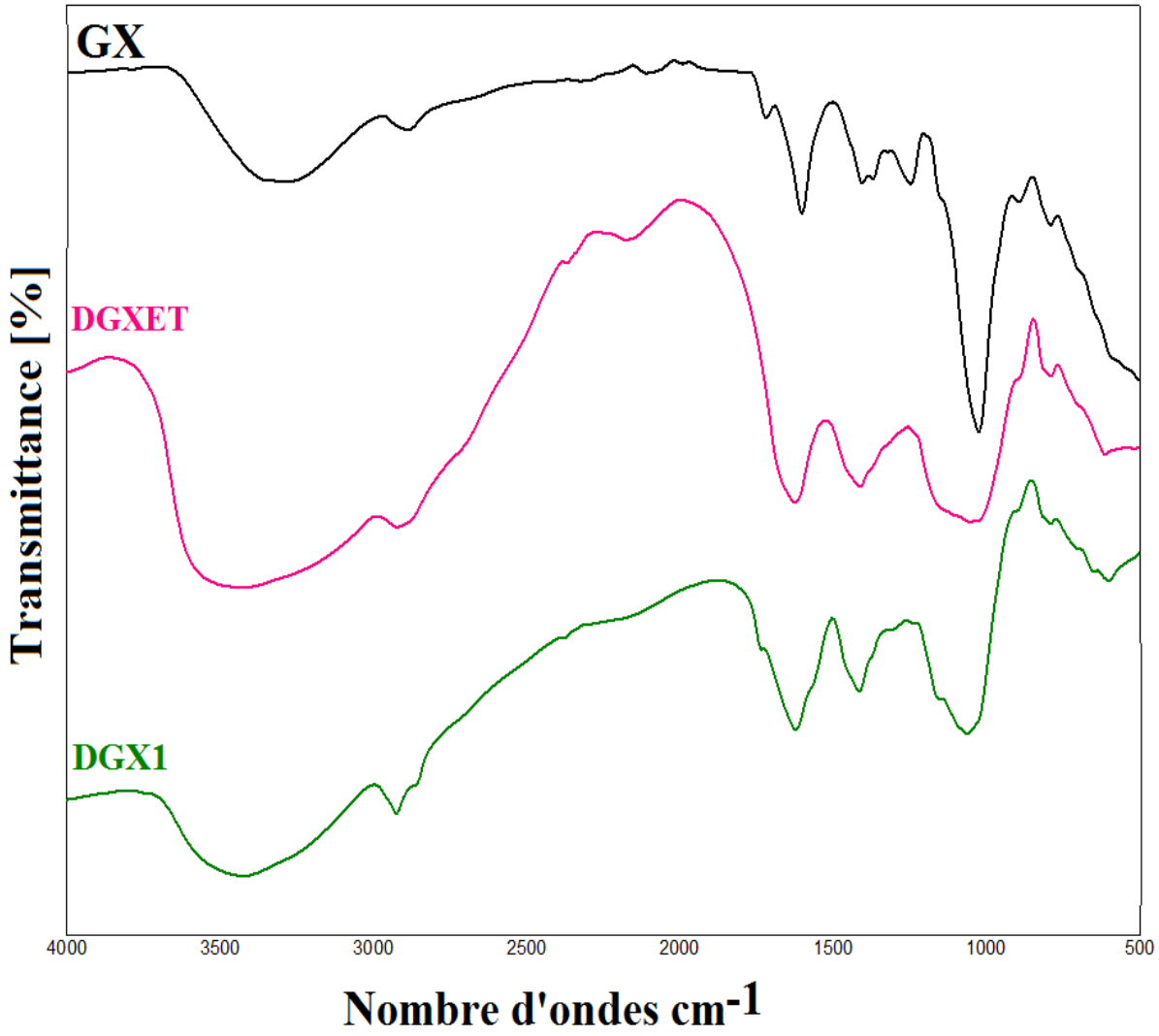


Figure III.1. *Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés synthétisés dans l'éthanol (DGXET) et dans l'eau (DGX1).*

D'autre part, la faible intensité du pic à 1740 cm^{-1} sur le spectre du dérivé DGX1 synthétisé avec un rapport R (réactif/polymère) égal à 2, montre un faible degré de modification, ce qui a conduit à l'augmentation du rapport (réactif/polymère) à 4 (R = 4) pour obtenir le dérivé DGX2 dont le spectre est superposé à ceux de GX et DGX1 sur la (Figure III.2). En effet, le spectre de DGX2 comparé à celui de la gomme xanthane native et DGX1 montre l'apparition d'un pic intense à 1740 cm^{-1} attribué à la liaison ester. De plus, une augmentation de l'intensité des pics à 1900 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} est clairement observée.

Ces résultats confirment l'efficacité de la modification en milieu aqueux et que plus le rapport molaire augmente plus le degré de substitution augmente.

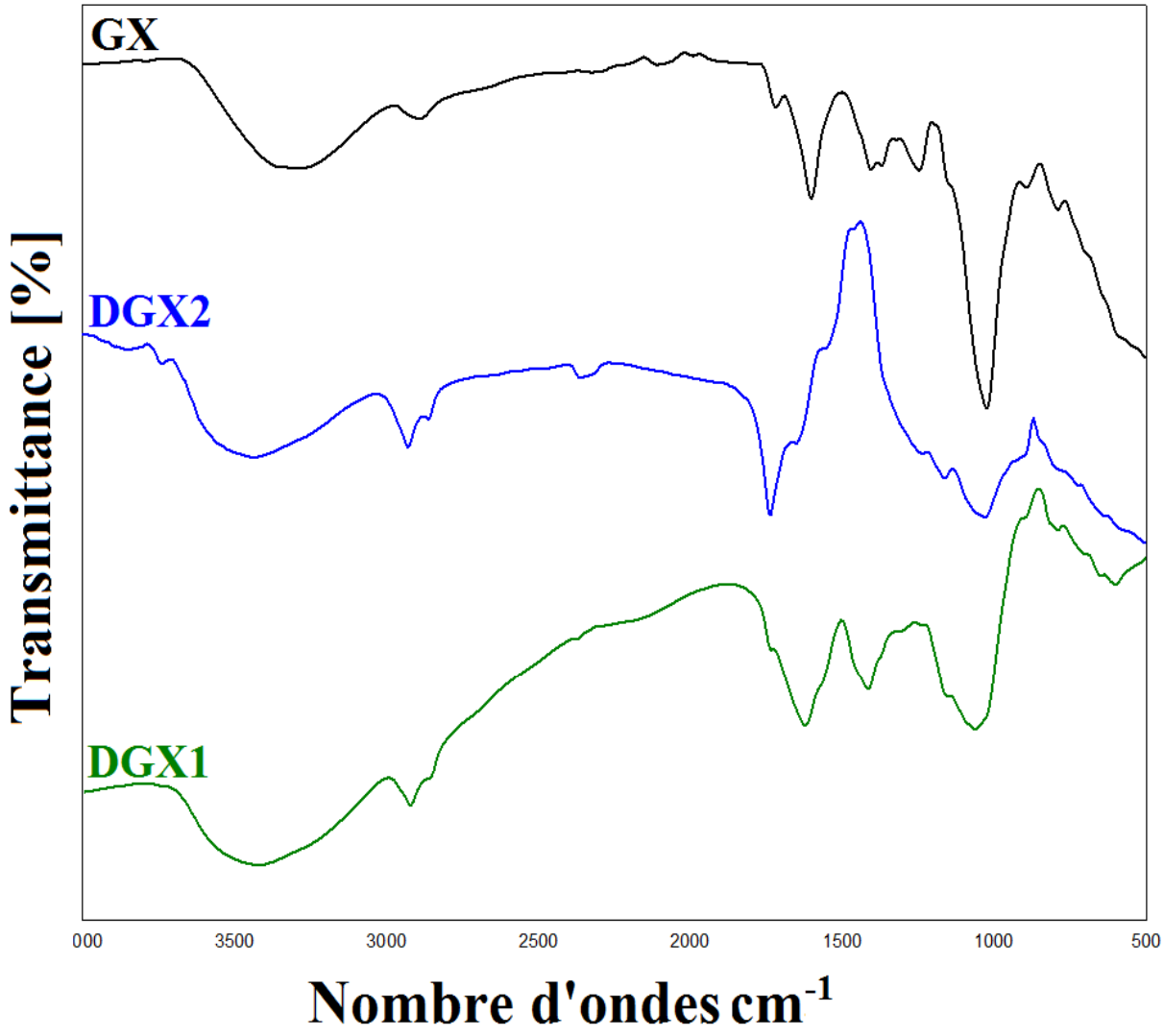


Figure III.2. *Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés DGX1 et DGX2.*

III.2.2. Mesure du pH

La (Figure III.3) représente les résultats de mesure du pH obtenus pour des solutions de GX, DGX1 et DGX2 concentrées à 1% *(v/v)*.

On observe que les deux dérivés présentent des valeurs de pH supérieurs à celui du xanthane natif. Avec, le dérivé DGX2 dont la valeur du pH est maximale.

Ces résultats peuvent être attribués au caractère amphotère des fonctions -OH (acide faible) dont le nombre est réduit après estérification provoquant ainsi une augmentation de pH.

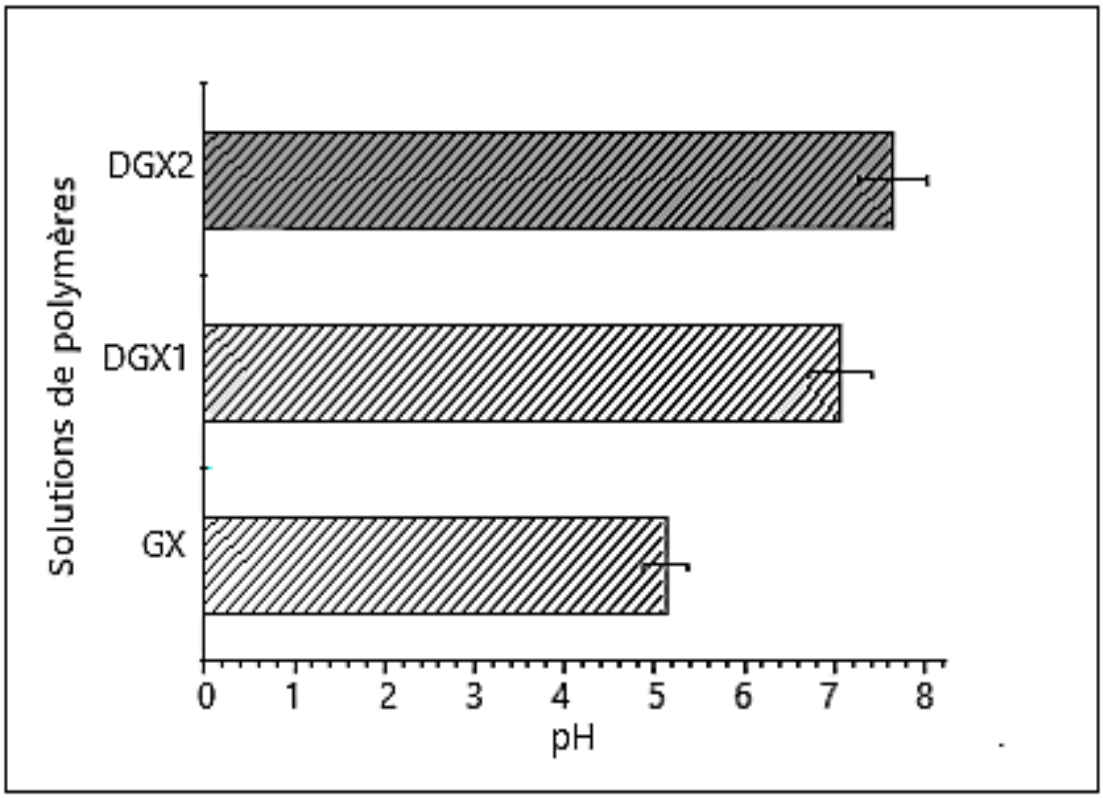


Figure III.3. *Résultats de mesure du pH des solutions de polymères 1% (v/v) de GX, DGX1 et DGX2.*

III.2.3. Mesure de viscosité

Les résultats de l'étude de viscosimétrie réalisée sur les solutions de GX et de ses dérivés DGX1 et DGX2 sont illustrés sur la (Figure III.4) ci-dessous.

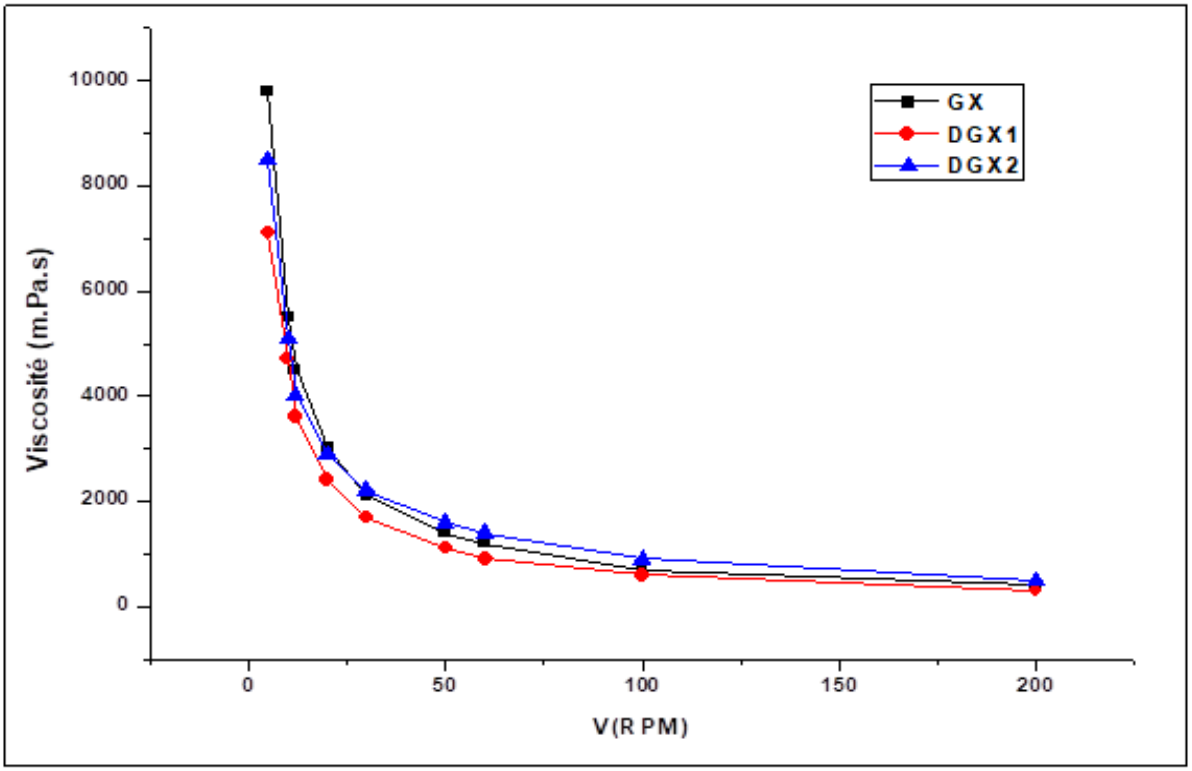


Figure III.4. *Courbes de viscosité en fonction de la vitesse de rotation pour les solutions de GX, GXD1 et GXD2.*

Le test de viscosité a montré que les solutions de xanthane modifié présentent des allures semblables à celle du xanthane natif. Il s'agit donc de fluides viscoélastiques avec un comportement rhéofluidifiant.

On remarque par contre que la viscosité des DGX est inférieure à celle de GX. Ceci est certainement dû au traitement basique avec du NaOH qui provoque une désacéthylation et un léger clivage de la molécule de xanthane qui est une grosse molécule et qui résiste néanmoins à la dénaturation **[36]**.

D'autre part, on observe pour les dérivés que la viscosité augmente lorsque le DS augmente où, DGX2 qui est le dérivé le plus modifié présente une viscosité supérieure à la viscosité de DGX1 (Figure III.5). Cela pourrait s'expliquer par le fait que pour DGX2, les interactions inter-intra-molécules étaient plus importantes, rendant ainsi le désenchevêtrement du réseau polymérique plus difficile. En effet, ceci résulte de la formation de fortes associations

hydrophobes qui augmentent l'enchevêtrement des chaînes polymères au sein du réseau et rendaient la rupture du réseau plus difficile **[37]**.

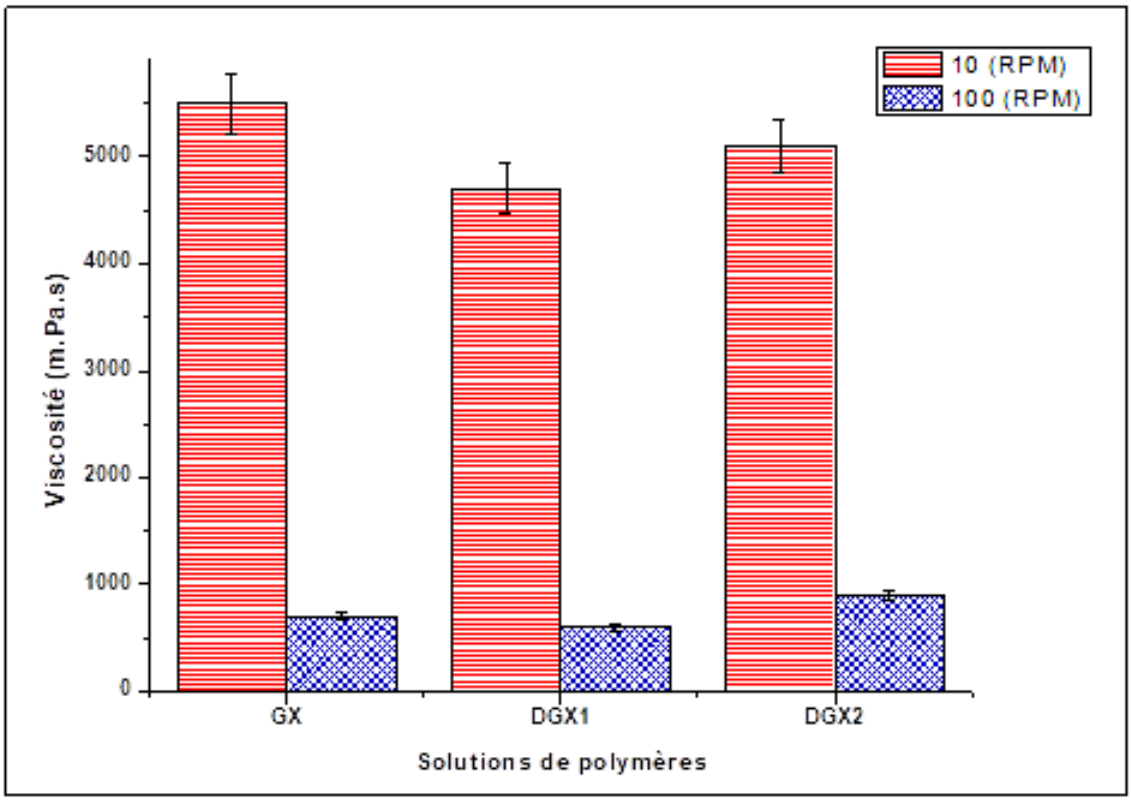


Figure III.5. *Viscosité des solutions de GX, GXD1 et GXD2 aux vitesses de rotation de 10 RPM et 100 RPM.*

III.2.4. Mesure conductimétrique et Détermination de la CAC

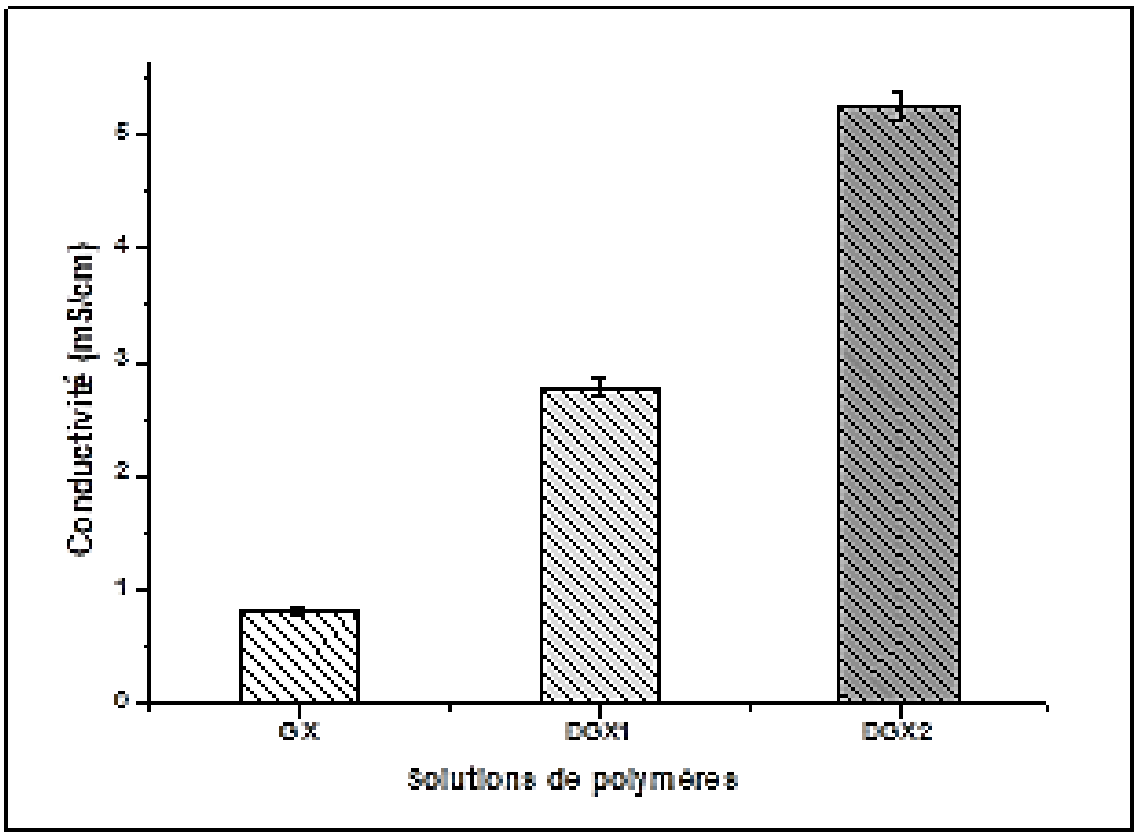


Figure III.6. *Conductivité des solutions de GX, GXD1 et GXD2 à la concentration de 1% (v/v).*

La (Figure III.6) représente les résultats des mesures de conductivité des solutions de GX et de ses dérivés DGX à la concentration de 1%, où il est clairement constaté que les solutions de DGX présentent des valeurs de conductivité supérieure à celle du xanthane. De plus, on observe que le dérivé DGX2 a montré une valeur de conductivité supérieure à DGX1. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que, dans un milieu aqueux, les groupements alkyles hydrophobes s'inter-associeraient et formeraient des agrégats expulsant ainsi les parties hydrophiles en les orientant vers le milieu aqueux, ce qui conduit à l'augmentation des valeurs de conductivité **[38]**.

La présence de groupements hydrophobes dans une molécule de polysaccharide va créer des associations hydrophobes inter-(intra)-moléculaires de ces entités (Figure III.7), permettant ainsi une expulsion des charges négatives dans le solvant aqueux.

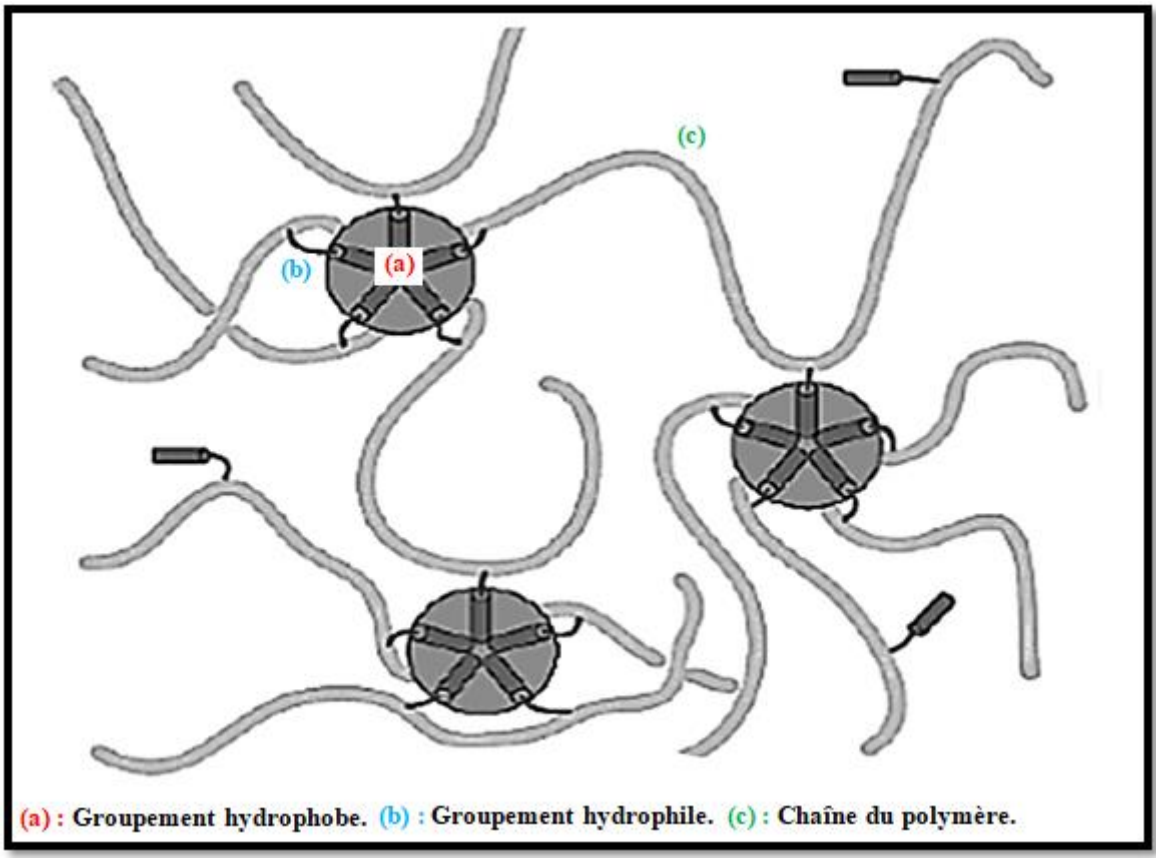


Figure III.7. *Illustration des associations hydrophobes dans les molécules de polysaccharides amphiphiles.*

La (Figure III.8) représente les résultats des mesures de conductivité en fonction de la concentration des solutions des dérivés DGX. Ces résultats ont montré que les tracés de conductivité présentent deux régions distinctes séparées par un point d'inflexion.

Ce point correspond à la concentration critique d'agrégation (CAC) qui est détectée à 0,38% pour DGX1 et 0,32% pour DGX2. On observe que la CAC diminue avec l'augmentation du degré de substitution où le dérivé DGX2 présente la valeur la plus faible, ce qui est probablement causé par l'augmentation du taux de greffage des groupements alkyles hydrophobes.

L'agrégation des polymères amphiphiles est contrôlée par l'équilibre entre l'interaction des groupements hydrophobes et des chaînes hydrophiles.

À DS relativement élevé, des associations intermoléculaires plus élevées de polymères sont induites par l'association de groupes hydrophobes, ce qui entraîne une diminution remarquable de la valeur de la CAC.

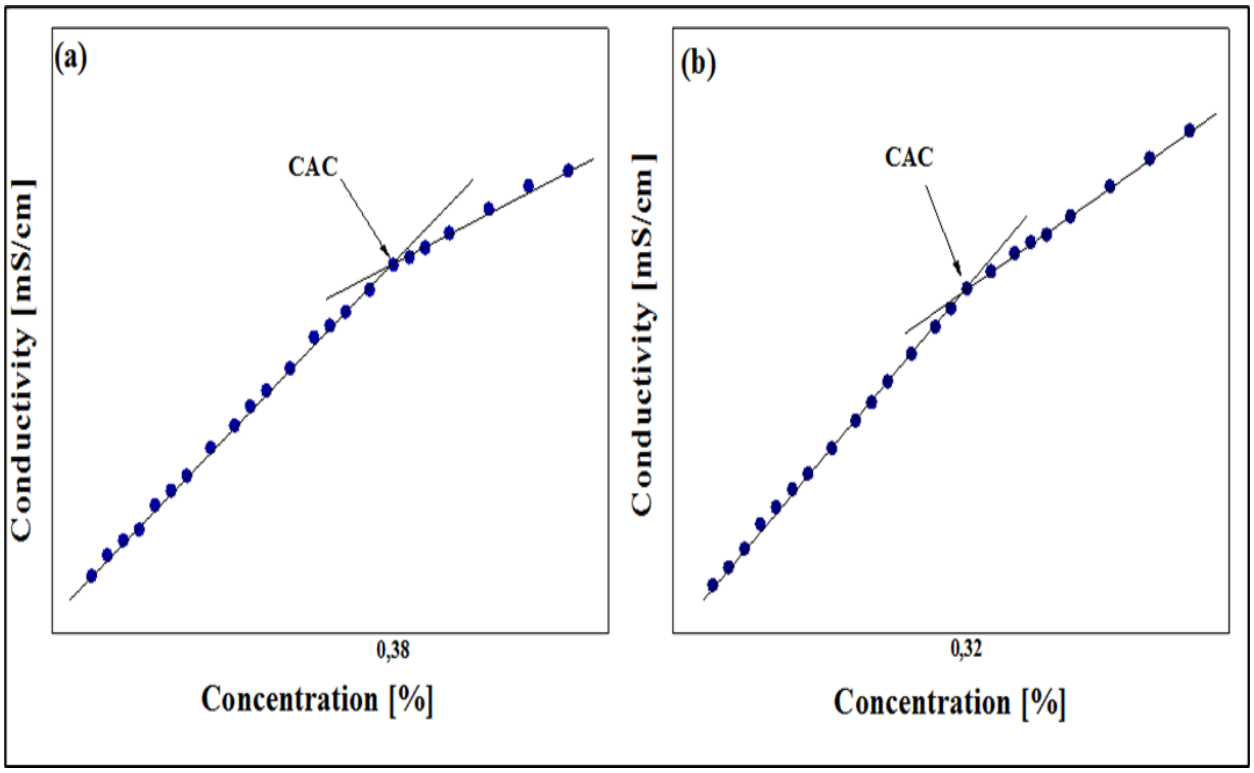


Figure III.8. *Détermination de la CAC par la méthode conductimétrique pour les dérivés DGX1 (a) et DGX2 (b).*

III.3. POUVOIR ÉMULSIFIANT

Tous les dérivés produits ont été soumis à un test d'émulsification afin de confirmer leurs propriétés amphiphiles.

III.3.1. Aspect Macroscopique

Les émulsions préparées présentent toutes un aspect crémeux, homogène et plus au moins visqueux (Figure III.9).

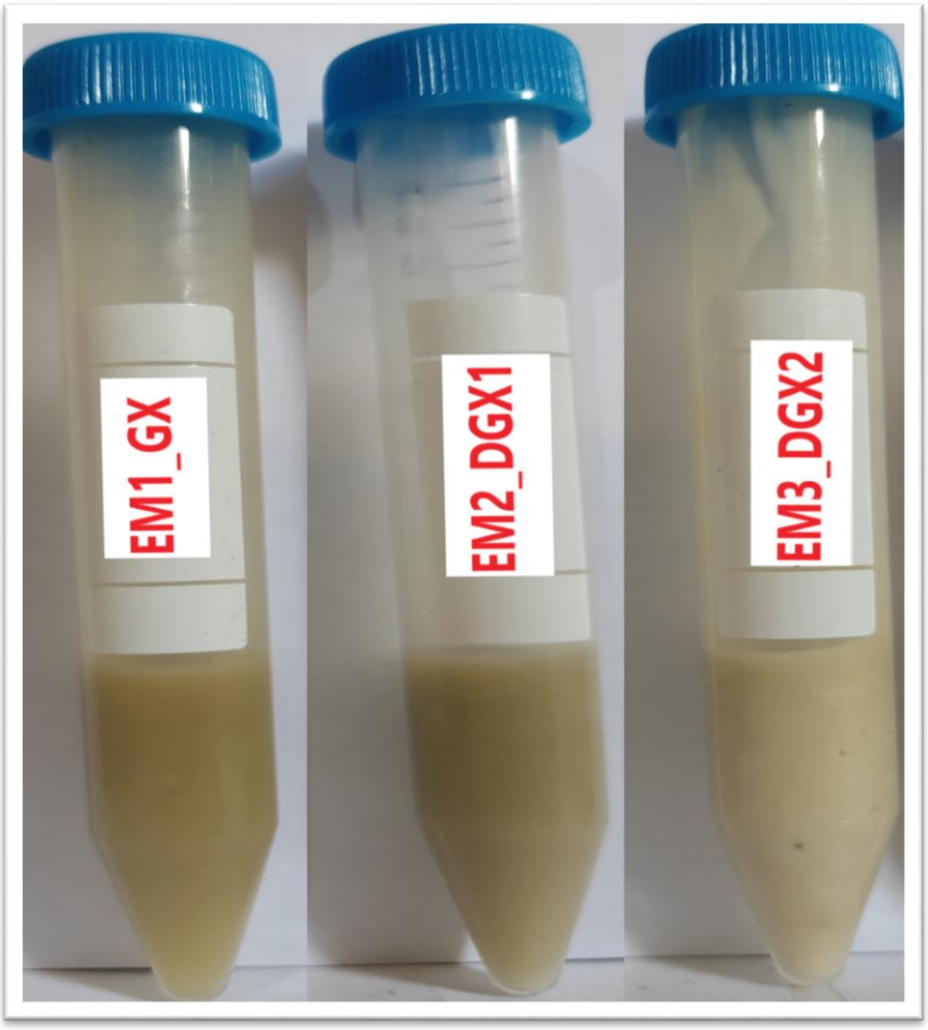


Figure III.9. *Aspect macroscopique des émulsions formulées à base de GX (EM1), GDX1(EM2) et GDX2(EM3) (de gauche à droite) à la concentration de 1%.*

III.3.2. Aspect Microscopique

Les résultats de l'analyse microscopique des émulsions préparées à base 1% en polymère montrent clairement la différence entre les dispersions à base de XG et celles à base des dérivés DGX1 et DGX2.

En effet, l'émulsion à base de xanthane (Figure III.10), montre un aspect microscopique qui se caractérise par une dispersion hétérogène et grossière des globules d'huile.

On remarque également une plus grande finesse pour les émulsions à base de DGX1 (Figure III.11) et DGX2 (Figure III.12).

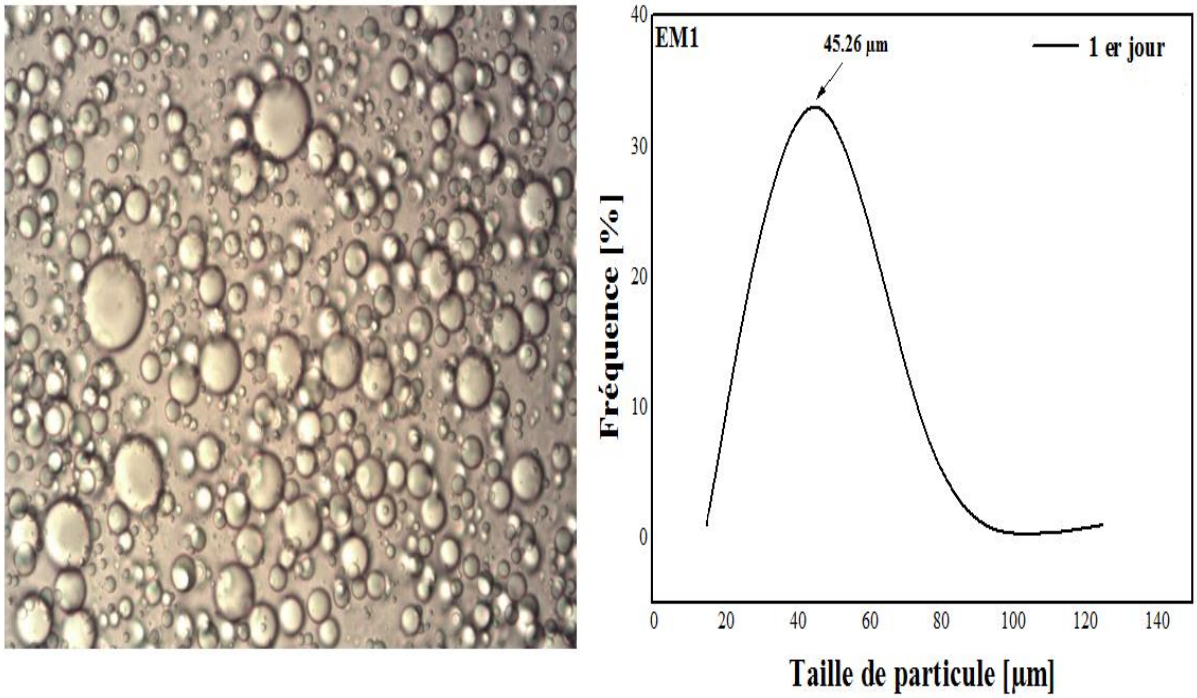


Figure III.10. *Micrographe de l'émulsion stabilisée par 1% de GX (x40).*

Ces observations ont été confirmées par l'analyse granulométrique qui a montré que l'émulsion EM1 à base de GX présente une taille moyenne des globules égale à 45.26 µm qui est largement supérieure à celles des émulsions EM2 (23.99 µm) et EM3 (12.06 µm).

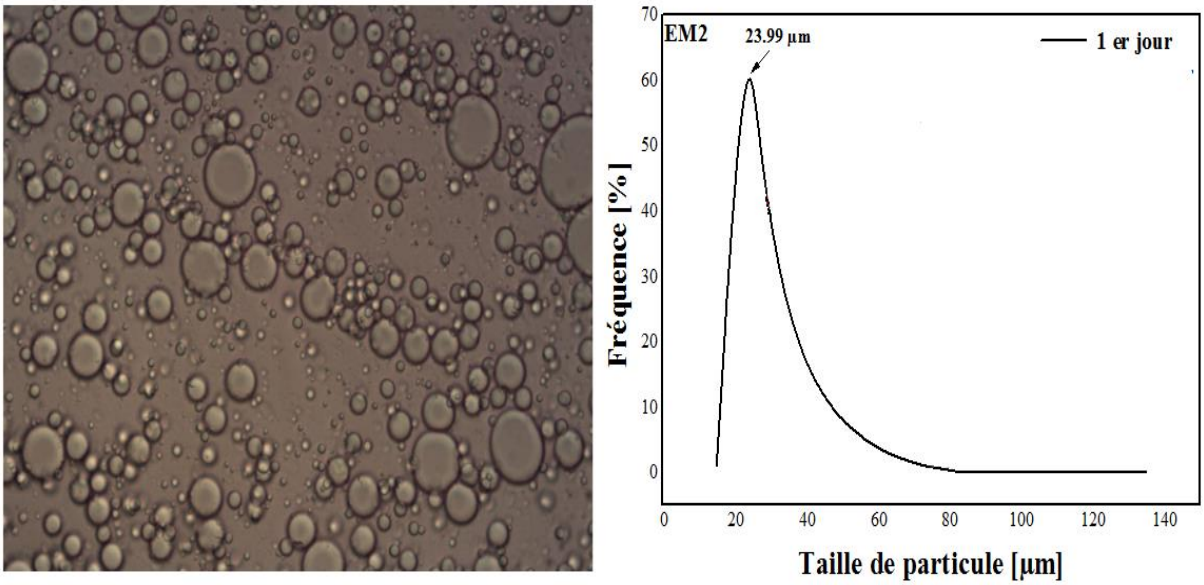


Figure III.11. *Micrographe de l'émulsion stabilisée par 1% de DGX1 (x40).*

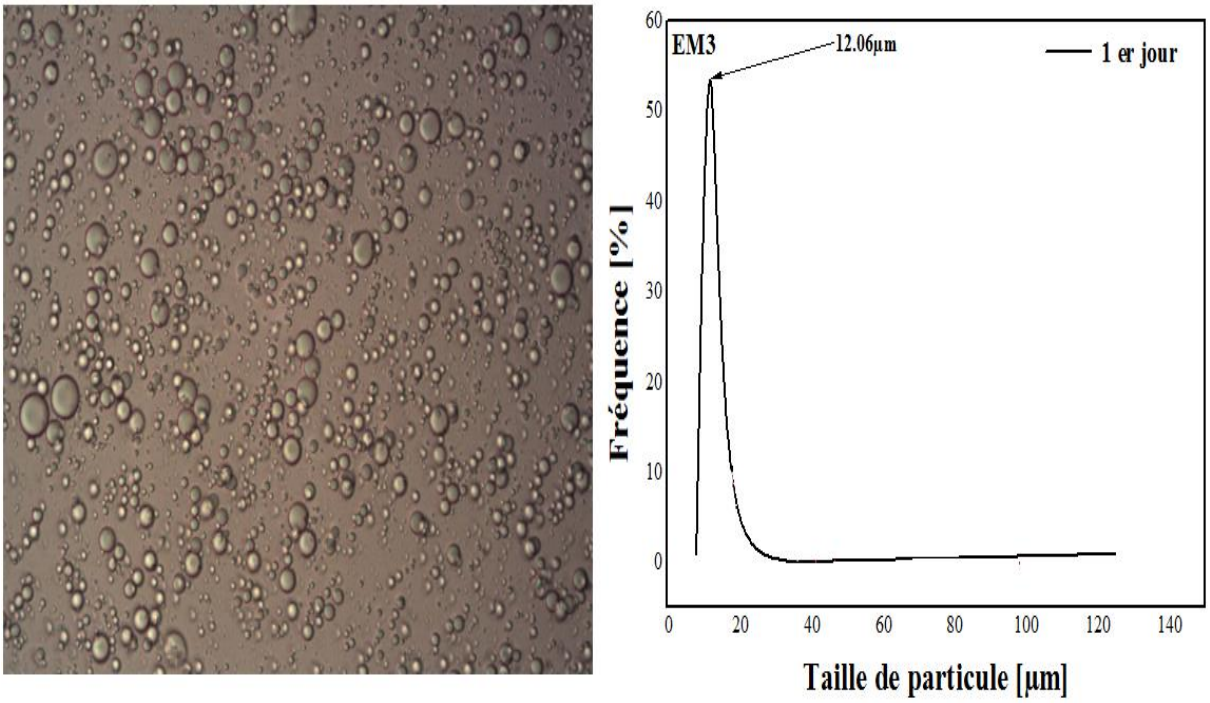


Figure III.12. *Micrographe et analyse granulométrique de l'émulsion stabilisée par 1% de DGX2 (x40).*

Les résultats de l'analyse microscopique confirment le caractère amphiphile et émulsifiant des dérivés DGX1 et DGX2.

III.3.3. Stabilité prolongée

Les résultats du test de stabilité prolongée effectué sur les trois émulsions formulées, ont montré une bonne stabilité des émulsions EM2 et EM3 formulées respectivement à base de DGX1 et DGX2 par rapport à celle stabilisée par GX native (EM1).

Après 20j de stockage, l'émulsion EM1 a montré l'apparition de petits globules d'huiles dispersées tout le long du tube, mais après 30j l'accumulation d'une couche d'huile à la surface du tube a été clairement observée (Figure III.13). Ce résultat est caractéristique de la séparation de phase qui résulte de l'apparition d'un phénomène **coalescence**.



Figure III.13. *Aspect macroscopique de l'émulsion EM1 stabilisée par la GX après 30j de stockage à température ambiante.*

L'analyse microscopique des émulsions après 30j de stockage a également été effectuée en vue de confirmer les résultats de l'analyse macroscopique.

En effet, les micrographes des trois émulsions démontrent la présence du phénomène de coalescence qui a causé la séparation de phase au sein de l'émulsion EM1 stabilisée par GX. De plus, l'analyse granulométrique d'EM1 a montré que la taille moyenne des globules passe de 45.26 à 105.86 µm (Figure III.14).

D'autre part, il peut être clairement constaté que les microstructures des émulsions EM2 et EM3 n'ont été que légèrement modifiées. Cependant, on observe un changement peu significatif de la taille moyenne des globules qui passe de 23.99 à 41.13µm pour l'émulsion EM2 et de 12.06 à 20.10 µm après 30j.

Ces résultats montrent que les émulsions formulées à base des DGX sont les plus stables et que le dérivé DGX2 présente un plus grand pouvoir émulsifiant et stabilisant par rapport DGX1, certainement due à son plus grand degré de substitution.

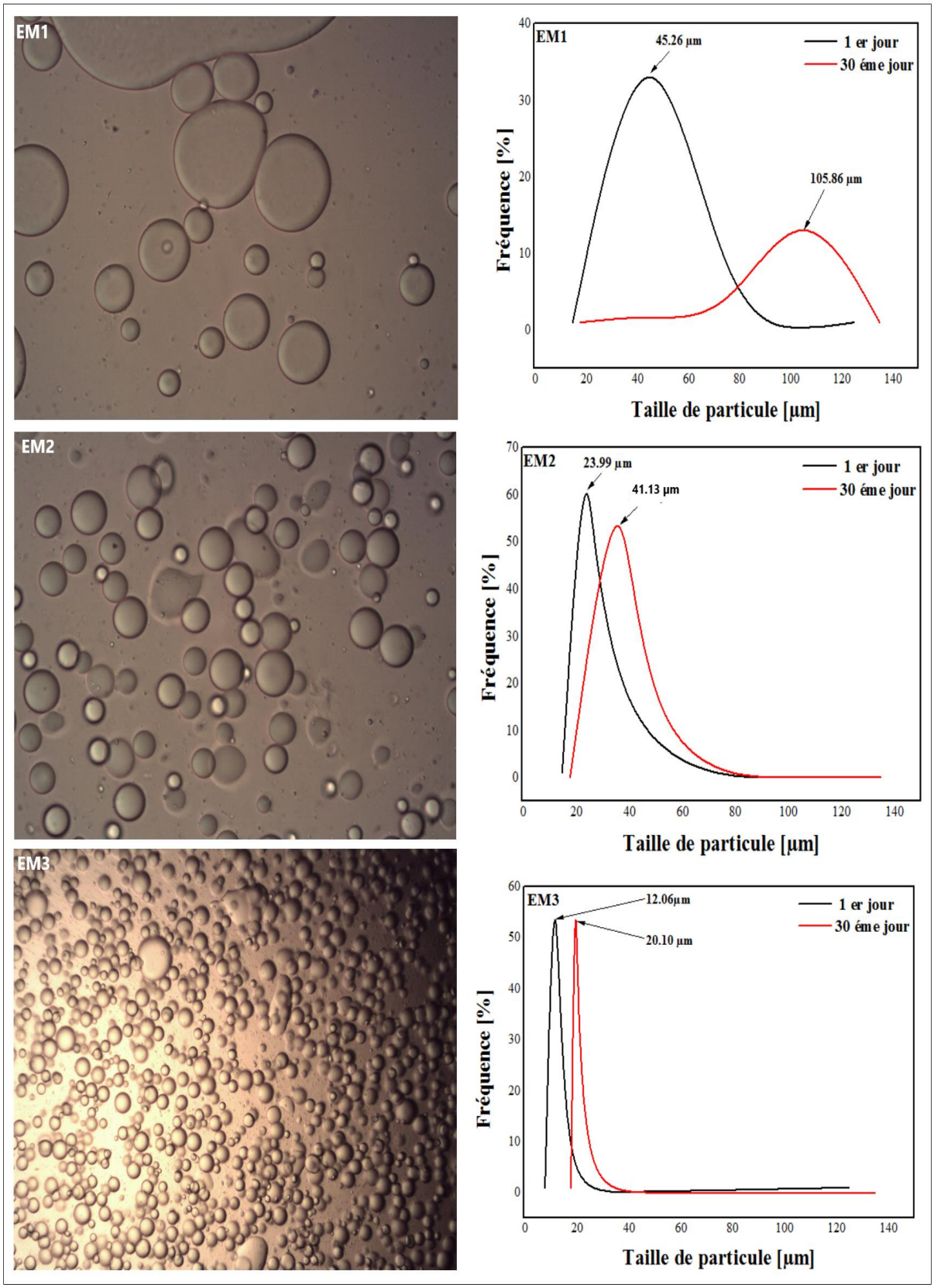


Figure III.14. *Analyse microscopique et granulométrique des émulsions EM1, EM2 et EM3 à base de GX, DGX1 et DGX2 (de haut en bas) (x40).*

III.4. CONCLUSION

Ce troisième chapitre a été dédié à la partie résultats et discussion dans laquelle sont présentés les résultats interprétés de tous les tests physico-chimiques effectués sur le xanthane natif et modifié.

Ces résultats ont, d'une part, démontré l'importance de du type de solvant utilisé lors de la réaction et ont permis d'établir que l'eau est le solvant le plus approprié pour cette modification. D'autre part, les résultats obtenus ont démontré que le caractère amphiphile augmente lorsque le degré de modification augmente (R augmente).

Le greffage de groupements sur la molécule de xanthane a conduit à la transformation de ce polysaccharide hydrophile en une molécule amphiphile.

Conclusion générale

Conclusion générale

La gomme de xanthane possède des qualités et des caractéristiques rhéologiques distinctes qui le rendent adapté à une utilisation dans de nombreux articles industriels. Ce hydrocolloïde est compatible avec une variété d'ingrédients alimentaires, a une grande solubilité et stabilité thermique et aide à stabiliser les émulsions. Même à de faibles concentrations, les solutions de xanthane ont une forte pseudoplasticité et viscosité, produisant l'effet épaississant attendu. Ces propriétés en solution dépendent notamment de la nature et de la structure chimique des chaînes de ce polysaccharide et peuvent être contrôlée ou améliorée par modification chimique.

L'objectif de cette thèse était de modifier de manière hydrophobe la gomme xanthane (GX) par une réaction d'estérification en milieu basique avec un halogénure (le chlorure de décanoyle) afin de lui conférer des propriétés distinctives propres à l'application, telles que la capacité à d'auto-associer, et de lui conférer des propriétés amphiphiles.

Les dérivés de xanthane (DGXET, DGX1 et DGX2) issues de cette modification ont tous été soumis à une analyse par FTIR et une étude conductimétrique, pH – métrique et de viscosité. Les émulsions formulées à base de ces mêmes biopolymères modifiés ont aussi été soumises à une étude de stabilité prolongée.

L'analyse FTIR a d'abord montré que les dérivés DGX1 et DGX2 modifiés en présence d'eau, présentent des pics caractéristiques avec les intensités les plus importante, pour le dérivé DGX1 présente deux pics supplémentaires (2800 cm^{-1} et 1740 cm^{-1}) et pour le dérivé DGX2 présent des pics (1740 cm^{-1}) et augmentation de l'intensité des pics à (1900 cm^{-1} et 1800 cm^{-1}). L'étude conductimétrique et le pouvoir émulsifiant ont également confirmé ces constatations.

Les résultats de la conductivité effectués sur des solutions de GX et de ses dérivés DGX à une concentration de 1%, où il ressort que les solutions de DGX ont des valeurs de conductivité

supérieures à celles du xanthane natif (0.8 mS/cm). De plus, il a été constaté que le dérivé DGX2 avait une valeur de conductivité (5.3 mS/cm) supérieure à celle du dérivé DGX1 (2.8mS/cm). La raison de ces résultats est qu'en milieu aqueux, ce qui se traduit par une augmentation des valeurs de conductivité.

Le test de viscosité a montré que les solutions de xanthane modifié présentent des allures semblables à celle du xanthane natif. En conséquence, ils se comportent comme des fluides viscoélastiques rhéofluidifiants. Le DGX2 qui a une valeur (5000 m.Pa.s à 10 RPM et 900 m.Pa.s à 100 RPM), c'est le dérivé le plus modifié présent une viscosité supérieure à la viscosité de DGX1 qui a une valeur (4600 m.Pa.s à 10 RPM et 600 m.Pa.s à 100 RPM).

Tous ces résultats sont plutôt positifs et présentent de nouvelles perspectives, comme une enquête plus approfondie pour identifier les circonstances idéales de la modification afin d'atteindre des niveaux de substitution plus élevés. Il y'a d'autres techniques de caractérisation plus poussées pourraient être également utilisées notamment :

- La H-RMN en vue de confirmer la modification et de quantifier le degré de substitution ;
- La SEC-MALS pour la détermination du poids moléculaire ;
- La diffraction des rayons X ;
- La DSC et la rhéologie.

Références bibliographique

[1] *[En ligne]; disponible sur le site: https://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-1.html, Date de consultation : 10/05/2023 à (21:00).*

[2] *Fantou, C. (2018). Synthèse et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane: application à la stabilisation d'émulsions. [Thèse de doctorat]. Université Havre Normandie.*

[3] *Johansson, C., Bras, J., Mondragon, I., Nechita, P., Plackett, D., Simon, P. et al. (2012). «Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications – a review of recent developments». Bioresources, vol. 7, no. 2, p. 2506–2552.*

[4] *[En ligne];disponible sur le site : https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-polymere-803/, Date de consultation : 16/10/2022 à (20:00).*

[5] *Methia, A. Rezzoug, M. (2017). «Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé a base de PEHD», mémoire de master, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, Algérie.*

[6] *[En ligne];disponible sur le site : https://www.youtube.com/watch?v=38Z7mayjwIo, Date de consultation : 17/10/2022 à (19:51).*

[7] *[En ligne]; disponible sur le site : http://dlibrary.univ-boumerdes.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/1364/1/MOKRANI%20NADIR.pdf, Date de consultation : 19/10/2022 à (21:30), mémoire de magister, « préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane », Mr MOKRANI Nadir, Université m'hamed bougara-boumerdes, p. 5 – 15*

[8] *Jarroux, N. (2012). Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. Techniques de l'ingénieur, Traité AM 3580.*

[9] *[En ligne];disponible sur le site : https://elearning.univ-bejaia.dz/pluginfile.php/678077/mod_resource/content/0/Cours_BENMERAD%20Chadia_Chimie%20des%20polym%C3%A8res%20et%20les%20biopolym%C3%A8res.pdf, Date de consultation : 18/10/2022 à (22:30).*

[10] *Bouzidi, L. Chanoune, S. (2017). « Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalement Biodégradable », Université A. MIRA – BEJAIA.*

[11] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/4132/1/m%C3%A9moire%20fin%20d%27etude.pdf, Date de consultation : 10/11/2022 à (12:22), mémoire de master, « Elaboration et*

caractérisation d'un nanobiocomposite à base de PLA et de silice pyrogénée », Univeristé 8 Mai 1945-guelma, p. 4

[12] *Holy, N. Rabtafika. Michel, P. Phillipe, D. (2006). « Les polymères issus du végétal : Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » .Biotechnol.Environ-1053, vol. 10, no. 3, p. 185-196.*

[13] *Boukerrou, A. Hammiche, D. (2015). Mémoire de Master «Effet D'un Renfort Biodégradable Sur Les Propriétés Physico-Mécaniques D'un Biopolymère Phbv » : Université A. Mira – Bejaia. p. 11*

[14] *Rioux, L. (2010). « Caractérisation structurale et évaluation de l'activité biologique de polysaccharides extraits de saccharina longicruris » Thèse de doctorat présentée à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval, p. 10*

[15] *Ramier, J. (2012). « Structures fibreuses tridimensionnelles de biopolymères pour l'ingénierie tissulaire » Thèse de Doctorat, Université paris-Est, France, p. 14*

[16] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://fac.umc.edu.dz/snv/faculte/biblio/mmf/2016/212.pdf, Date de consultation : 17/11/2022 à (22:15), mémoire de master, « les activités biologiques des polysaccharides », Université des frères mentouri constanine, p. 16*

[17] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://fac.umc.edu.dz/snv/faculte/biblio/mmf/2015/52-2015.pdf, Date de consultation : 17/11/2022 à (22:40), mémoire de master, « Effet antioxydant des polysaccharides d'origine végétale », Université des frères mentouri constanine, p. 10*

[18] *Garon-Lardiere S. « Etude structurale des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge Asparagopsis armata (Bonnemaisoniales) » Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale, France, 2004.*

[19] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://ami-ingredients.fr/wp-content/uploads/2018/11/FICHE-GOMME-XANTHANE-MD-E.pdf, Date de consultation : 26/11/2022 à (15:36).*

[20] *Su J., Flanagan J., Hemar Y., Singh H., « synergistic effects of polyglycerol ester of polyricinoleic acid and sodium caseinate on the stabilisation of water - oil – water emulsions, food hydrocolloids », (2006).*

[21] *Butler, M. (2016). Xanthan Gum applications and research studies. Hauppauge, New York Nova Science Publisher's, Inc.*

[22] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://di.univ-*

blida.dz/xmlui/bitstream/handle/123456789/5482/Untitled.pdf?sequence=1&isAllowed=y, Date de consultation : 29/11/2022 à (20:55), mémoire de master, « Contribution à la formulation d'une émulsion à base d'eau thermale: Etude de l'effet de Xanthane sur ses propriétés rhéologiques et structurales », Université de blida 1, p. 16

[23] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://www.laboutiquedeschefs.com/media/files/products_files/ft_xanthane-80-1492696838.pdf, Date de consultation : 29/11/2022 à (21:00), fiche technique CO-SP-004, Louis Francois, ingrédients alimentaires, p. 1-2*

[24] *Létisse F., Quantifications des contraintes nutritionnelles et métabolique associées à la production de gomme xanthane par xanthamonas campestris, thèse de doctorat, université de toulouse, France, 2000.*

[25] *Doumeix O. (2011). Opérations unitaires en génie biologique : tome 1, les Emulsion, biologie technique.*

[26] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://cdn.reseau-canope.fr/archivage/valid/156606/156606-23234-29410.pdf, Date de consultation : 08/12/2022 à (20:40), p. 12*

[27] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01739091/document, Date de consultation : 08/12/2022 à (20:51), p. 09 – 10*

[28] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://www.universalis.fr/encyclopedie/spectroscopie/#:~:text=Isaac%20Newton%20est%20l, Date de consultation : 09/05/2023 à (20:42).*

[29] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754637/file/DDOC_T_2016_0020_GUEYE.pdf, Date de consultation : 09/05/2023 à (22:00), p. 52*

[30] *Benjamin Vial. (2013). «Etude de résonateurs électromagnétiques ouverts par approche modale. Application au filtrage multispectral dans l'infrarouge». Optics [physics.optics]. Thèse de doctorat. Ecole Centrale Marseille, French.*

[31] *[En ligne] ; disponible sur le site : http://bib.univ-oeb.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/7655/1/khalfi%20kawthar%20ese%20.pdf, Date de consultation : 09/05/2023 à (22:30), p. 17*

[32] *[En ligne] ; disponible sur le site : https://www.ipgp.fr/~losno/Manips/pH/appareilsdemesure.html#:~:text=Le%20fonctionnement%20du%20pH%2Dm%C3%A8tre,dans%20l'%C3%A9lectrode%20de%20ver*

re, Date de consultation : 09/05/2023 à (23:00).

[33] *Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, «Détermination de la conductivité : méthode électrométrique», MA. 115 – Cond. 1.1, (2015).*

[34] *Yahoum, M.M. Moulai-Mostefa, N. Le Cerf, D. (2016). «Synthesis, physicochemical, structural and rheological characterizations of carboxymethyl xanthan derivatives». Carbohydrate Polyemers, vol. 154, p. 267-275. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.080*

[35] *Ahuja, M. Kumar, A. Singh, A. (2012). «Synthesis, characterization and in vitro release behavior of carboxymethyl xanthan». International Journal of Biological Macromolecules. vol. 51, no. 5, p. 1086–1090. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.08.023*

[36] *Sara, H. Yahoum, M.M. Lefnaoui, S. Abdelkader, H. Moulai-Mostefa, N. (2020). «New Alkylated Xanthan Gum as Amphiphilic Derivatives: Synthesis, Physicochemical and Rheological Studies». Journal of Molecular Structure. vol. 1207, 127768. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127768*

[37] *Yahoum, M.M. Toumi, S. Tahraoui, H. Lefnaoui, S. Hadjsadok, A. Amrane, A. Kebir, M. Zhang, J. Assadi, A.A. Mouni, L. (2023). «Evaluation of Physicochemical and Amphiphilic Properties of New Xanthan Gum Hydrophobically Functionalized Derivatives». vol. 15, 6345. https://doi.org/10.3390/su15086345*

[38] *Shahin, M.; Hady, S.A.; Hammad, M.; Mortada, N. (2011). «Development of Stable O/W Emulsions of Three Different Oils». Int. J. Pharm. Stud. Res. vol. 2, p. 45–51.*