République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr Yahia FARES de MEDEA

Faculté de Technologie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Présenté par

YOUCEF ETTOUMI Selma

SAIDANI Sarah

Thème

Préparation et caractérisation physicochimiques des dérivés des pectines obtenus par modifications chimiques

Soutenue publiquement le : 31 /05 /2018, devant le jury composé de :

Nedjioui Mohamed	Grade : MCA	Université de Médéa	Président
Kermet Said Hadjira	Grade : MCB	Université de Médéa	Examinateur
Zouambia Yamina	Grade : MCA	Université de Médéa	Encadreur

Année universitaire 2017/2018

ملخص

يكرس هذا العمل للتعديل الكيميائي لبكتين الليمون عالي الميثولوجيا بطريقتين هما التحليل المائي التتابعي الأساسي والحمضي و amidation من خلال العمل في وسطين متغايرين ومتجانسين. تم تحقيق ترسب البكتين من خلال إدخال أمينين أساسيين هما n-dodecylamine و n-octylamine. تم تنفيذ l'amidation تحت تأثير نسبة البكتين / أمين (1/1 و 2/1 و 5/1) والوقت (يوم ، يومين و 3 أيام). خضعت مشتقات البكتين التي تم الحصول عليها لاختبارات الفيزيوكيميائية المختلفة (توصيف FTIR ، تحديد درجة الأسترة ، استحلاب المستحلب ، إلخ). وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن l'amidation في وسط متجانس أفضل من ذلك الذي يتم في وسط غير متجانس. وأظهرت قياسات التوتر السطحي أن البكتين بواسطة amidation لها خواص سطحية ذات توتر سطحي أدنى ، مسجلة للبكتين في وسط متجانس بواسطة n-dodecylamine ، بترتيب 40.9 dyn/cm و الترتيب 44.4 dyn/cm للبكتين المعدلة بالتحليل المائي. وهكذا ، فإن استخدام هذه البكتين في مستحلبات الزيت في الماء جعلت من الممكن الحصول على خصائص واستطالات كبيرة.

الكلمات المفتاحية: البكتين ، amidation ، التوصيف ، التوتر السطحي ، خواص الاستحلاب.

Résumés

Ce travail est consacré à la modification chimique de pectine de citron hautement méthylée par deux méthodes à savoir l'hydrolyse séquentielle basique et acide et par amidation en opérant dans deux milieux hétérogène et homogène. L'amidation de la pectine a été réalisée en introduisant deux amines primaires qui sont le n-dodecylamine et le n-octylamine. L'amidation de la pectine a été réalisée sous l'influence du rapport massique pectine /amine (1/1, 1/2 et 1/5) et le temps (1 jour, 2 jours et 3 jours). Les dérivés de pectines obtenus ont été soumis aux différents tests physicochimiques (caractérisation par FTIR, détermination de degré d'estérification, effication d'émulsion……). Les résultats obtenus ont montré que l'amidation dans un milieu homogène est meilleure comparée à celle réalisée dans un milieu hétérogène. Les mesures de la tension de surface ont montré que les pectines amidées sont dotées de propriétés tensioactives avec une tension de surface minimale, enregistrée pour la pectine amidée dans un milieu homogène par n-dodecylamine, de l'ordre de 40.9 dyn/cm et de l'ordre 44.4 dyn/cm pour la pectine modifiée par l'hydrolyse. Ainsi l'utilisation de ces pectines amidées dans la formulation des émulsions de type huile dans eau a permis d'obtenir des propriétés d'émulsifications et des stabilités considérables.

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

Abstract

This work is devoted to the chemical modification of highly methylated lemon pectin by two methods namely basic sequential hydrolysis and acid and amidation by operating in two heterogeneous and homogeneous media. Amidation of pectin was achieved by introducing two primary amines which are n-dodecylamine and n-octylamine. The amidation of pectin was carried out under the influence of the pectin / amine mass ratio (1/1, 1/2 and 1/5) and the time (1 day, 2 days and 3 days). The pectin derivatives obtained were subjected to the various physicochemical tests (characterization by FTIR, determination of degree of esterification, emulsion effetion, etc.). The results obtained showed that the amidation in a homogeneous medium is better compared to that carried out in a heterogeneous medium. Measurements of the surface tension have shown that the amidated pectins have surfactant properties with a minimum surface tension, recorded for amidated pectin in a homogeneous medium by n-dodecylamine, of the order of 40.9 dyn / cm and order 44.4 dyn / cm for pectin modified by hydrolysis. Thus, the use of these amidated pectins in the formulation of oil-in-water emulsions has made it possible to obtain emulsification properties and considerable stability.

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

Introduction générale

Orienter l'industrie vers l'utilisation des matières premières végétales renouvelables constitue un enjeu majeur. Les ressources renouvelables offrent de nouvelles stratégies énergétiques, apportent des solutions originales face aux risques écologiques en permettant de diminuer l'effet de serre et la pollution.

Depuis environ une cinquantaine d'années, les polymères amphiphiles suscitent un intérêt croissant chez les chercheurs et dans l'industrie. Ils forment une classe importante regroupant des types très divers de macromolécules depuis les protéines, les polymères naturels modifiés jusqu'aux très nombreux polymères synthétiques. Leurs applications sont nombreuses et ne cessent de s'étendre à des domaines très variés : formulations thérapeutiques et cosmétiques, les échanges d'ions, la stabilisation des émulsions….

Ainsi, les polysaccharides ont pris une place importante dans le monde des polymères comme le prouve le nombre croissant des études les concernant et qui touchent à des applications de plus en plus diversifiées. La modification chimique de ces polymères hydrophiles par fixation de groupements hydrophobes leur apporte un caractère amphiphile qui leur confère de nouvelles propriétés physicochimiques. A l'heure actuelle, les polysaccharides amphiphiles trouvent de nombreuses applications dans l'industrie alimentaire, cosmétiques, mais aussi dans les peintures, le papier, le textile, le forage pétrolier grâce à leurs propriétés gélifiantes, épaississantes, hydratantes, émulsifiantes…

Dans ce cadre et pour une stratégie de développement durable de l'environnement, nous nous sommes intéressés à la valorisation d'un biopolymère végétal, qui est la pectine très largement utilisée comme matière première dans les industries agroalimentaires, pour le développement de nouvelles macromolécules de propriétés amphiphiles. Les pectines, polysaccharides hydrosolubles, établissent des interactions spécifiques avec l'eau et peuvent épaissir, stabiliser ou gélifier une solution, même à faible concentration.

Dans ce travail, nous nous intéressons d'une part à la caractérisation physicochimique d'une pectine de citron hautement méthylée, et d'autre part à la modification chimique de cette pectine en vue de modifier leurs propriétés hydrophiles afin de leur conférer de nouvelles propriétés. La modification de la pectine a été réalisée par deux méthodes à savoir l'hydrolyse séquentielle basique et acide et par une amidation dans un milieu hétérogène et un

milieu homogène. Les dérivés des pectines synthétisés ont été soumis à des caractérisations physicochimiques appropriées.

Pour ce faire, nous avons subdivisé notre travail en quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacrée à une recherche bibliographique sur les biopolymères en particulier les polysaccharides (Définition, Classification, Propriétés …).
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré aux substances pectiques (définition, structure, propriétés, applications…)
- ✓ Le troisième chapitre est dédié à la modification chimique des biopolymères (voies de modification, champs d'application…)
- ✓ Le dernier chapitre (chapitre IV) représente l'étude expérimentale de ce travail, qui regroupe les principaux résultats relatifs d'une part à la caractérisation physicochimique de la pectine, et d'autre part à la modification chimique de cette dernière par : hydrolyse séquentielle basique et acide, amidation hétérogène (un milieu proprement dit biphasique) et homogène (milieu monophasique) avec leur valorisation dans la formulation d'une émulsion huile dans eau (H/E).

Nous terminerons enfin ce travail par une conclusion générale.

I.1. Introduction

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'Homme : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Le terme « polymère » est utilisé pour la première fois en 1866 par Marcellin Berthelot. Mais il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger **[1]**.

La chimie des polymères est née de la connaissance des biopolymères qui sont des polymères présents dans des organismes vivants ou ils se sont produits par eux même. Ils comprennent notamment les polysaccharides et sont soient issue de la pétrochimie (associés à un composé naturel), soient totalement dérivés à partir de ressources renouvelables par lesquelles sont fabriqués à partir des polymères naturels d'origine agricole, microbienne ou synthétique **[2, 3]**.

I.2. Polymères

I.2.1. Définition des polymères

Le terme polymère vient du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et mêros qui signifie « unité, partie ». Les polymères regroupent typiquement tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre **n** de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liés entre eux par des liaisons covalentes (Figure. I.1). Le monomère, une molécule de base, peut-être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants **[4]**.

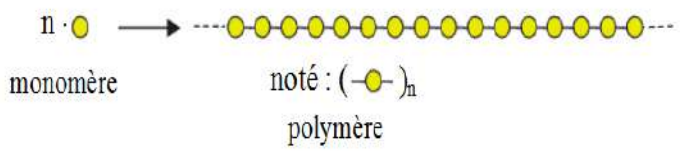


Figure I.1. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère **[4]**

Le nombre moyen (**n**) de ces unités dans les macromolécules est le degré de polymérisation (DP) ; si ce degré est élevé on parle de haut polymère, lorsqu'il est faible, le polymère est dit oligomère. Les monomères sont composés d'un petit nombre d'atomes légers, parmi lesquels, on trouve toujours le carbone et l'hydrogène, souvent l'oxygène et l'azote et parfois le chlorure et certains autres éléments **[2, 3]**.

I.2.2. Nomenclature des polymères

Le nom des polymères est généralement dérive de celui du monomère en ajoutant le préfixe "poly". Pour le nom du monomère : il est formé de plusieurs mots, il est mis entre parenthèses et précédé de poly (préfixe) :

Exemple : poly (chlorure de vinyle).

Pour le copolymère, on utilise un unifixe pour décrire ce que l'on connait de l'agencement des unités constitutives. Ils sont désignés par : le polymère alterné.

Généralement, les polymères sont très utilisés dans les matières plastiques, les fibres, élastomères, peintures, adhésifs…etc **[5]**.

I.2.3. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon divers critères **[6]**:

- Selon leur nature chimique : Polymères minéraux, Polymères organiques, Polymères mixtes.
- Selon leur domaine d'application : Polymères de grande diffusion, Polymères techniques, Polymères spéciaux.
- Selon leur origine : Polymères naturels, Polymères Artificiels, Polymères Synthétiques.

I.3. Biopolymères

I.3.1. Définition des biopolymères

Les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux **[7]**.

Ces polymères sont regroupés en trois familles principales **[8]** :

- La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la pectine (fruits, légumes), la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées).

- Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issues des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), du son des céréales (gluten du blé), de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine)**.**
- Enfin, les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel).

Dans ce travail on s'intéressera principalement à la famille des polysaccharides et plus particulièrement aux substances pectiques qui font l'objet du deuxième chapitre.

I.3.2. Classification des biopolymères

Les biopolymères sont soit issus de la pétrochimie, soit totalement dérivés de ressources renouvelables **[9]**.

I.3.2.1. Biopolymères issus de la pétrochimie

Ce sont des polymères issus de la pétrochimie associés à un composé naturel (amidon, cellulose…), soit des polymères biodégradables de synthèse. Dans le cas des premiers on parlera plutôt de dégradabilité, d'autant qu'ils peuvent comporter des additifs à base de métaux lourds (améliorer la dégradabilité). Les seconds peuvent être considérés comme biodégradables, et c'est le cas notamment des : polyesters aliphatiques, Opolyesters aliphatiques, PET (polymères biosourcés possédant une structure identique à ceux d'origine pétrochimique sont issus de canne à sucre par exemple) modifiés…etc **[9]**.

I.3.2.2. Biopolymères issus de ressources renouvelables

Ils sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine agricole, microbienne ou synthétique (mais non tirés de la pétrochimie).

- Les polymères d'origine agricole sont synthétisés par des organismes vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. Ils proviennent principalement de : lignine ou cellulose, amidon, chitine **[9]**.
- Les polymères d'origine microbienne s'accumulent dans le cytoplasme de bactéries en état de fermentation, qui utilisent le sucre ou l'amidon pour produire des polyesters. Ici on distingue principalement : les PHB ou polyhydroxybutyrates, les PHA ou polyhydroxyalcanoates **[9]**.
- Enfin les polymères synthétiques sont également obtenus par fermentation, mais ici le résultat est un monomère qu'il faut traiter pour le transformer en polymère. C'est le

cas de l'acide lactique, obtenu à partir de la fermentation de sucres (betteraves, maïs,…), qui, une fois polymérisé, donne de l'acide polylactique ou PLA **[9].**

La Figure I.2 résume les principales classes des biopolymères

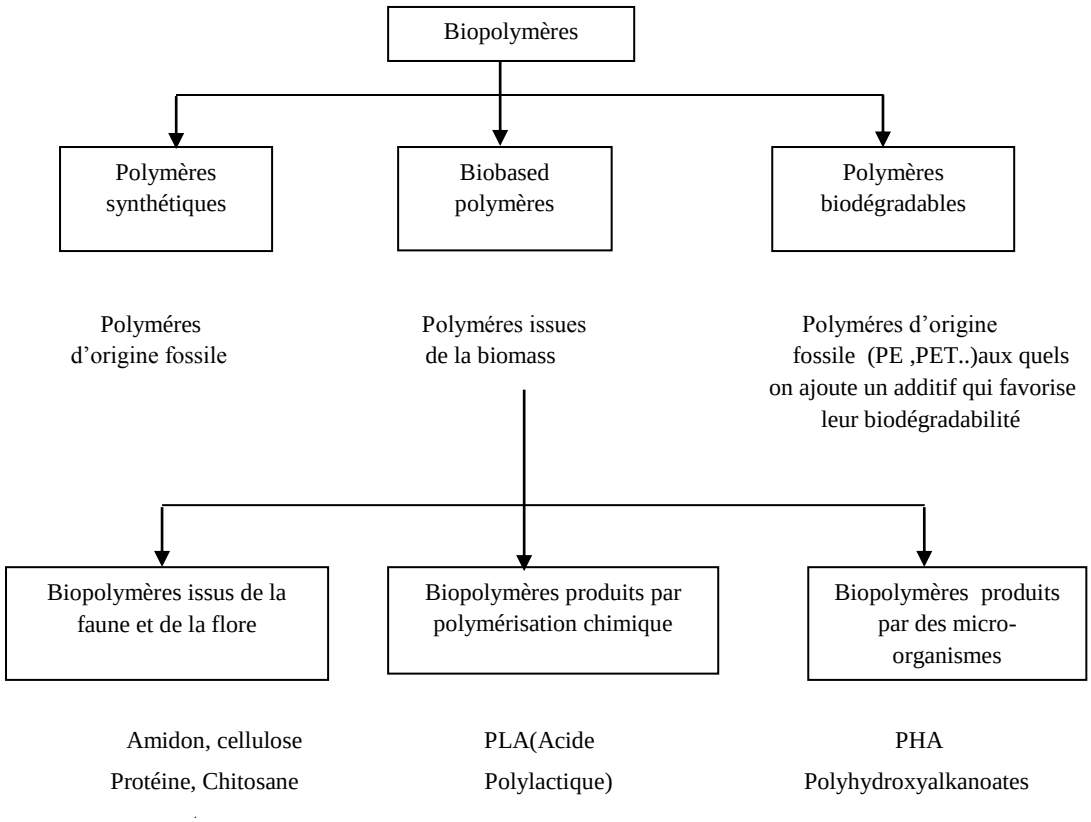


Figure I.2. Classification des biopolymères **[9]**

I.3.3. Grandes classes de biopolymères du monde végétal

Les polymères issus des plantes ou biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine. Ils servent également de réserve aux plantes en vue de leur croissance. On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement des plantes **[10]**. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules par polymérisation. Les microorganismes produits par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères **[10].** La Figure I.3 résume les voies d'obtention des biopolymères d'origine végétale. Les différentes classes issues des plantes sont reprises dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Grandes classes des biopolymères issus du monde végétal **[10]**

Origine	**Exemple**
Polysaccharides (plantes/algues)	Amidon, Cellulose, Agar, Carraghenane, Pectine, Alginate, Gommes…..
Polysaccharides (par fermentation bactérienne)	Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane….
Protéines	Zéine, Gluten, Polyacides aminés
Polyphénols	Lignines, Tannins, Acides humiques
Polyesters	Polymères d'acide lactiques (PLA) Polyhydroxyalcanoates (PHA)
Autre polymères	Polymères d'acide lactique(PLA)

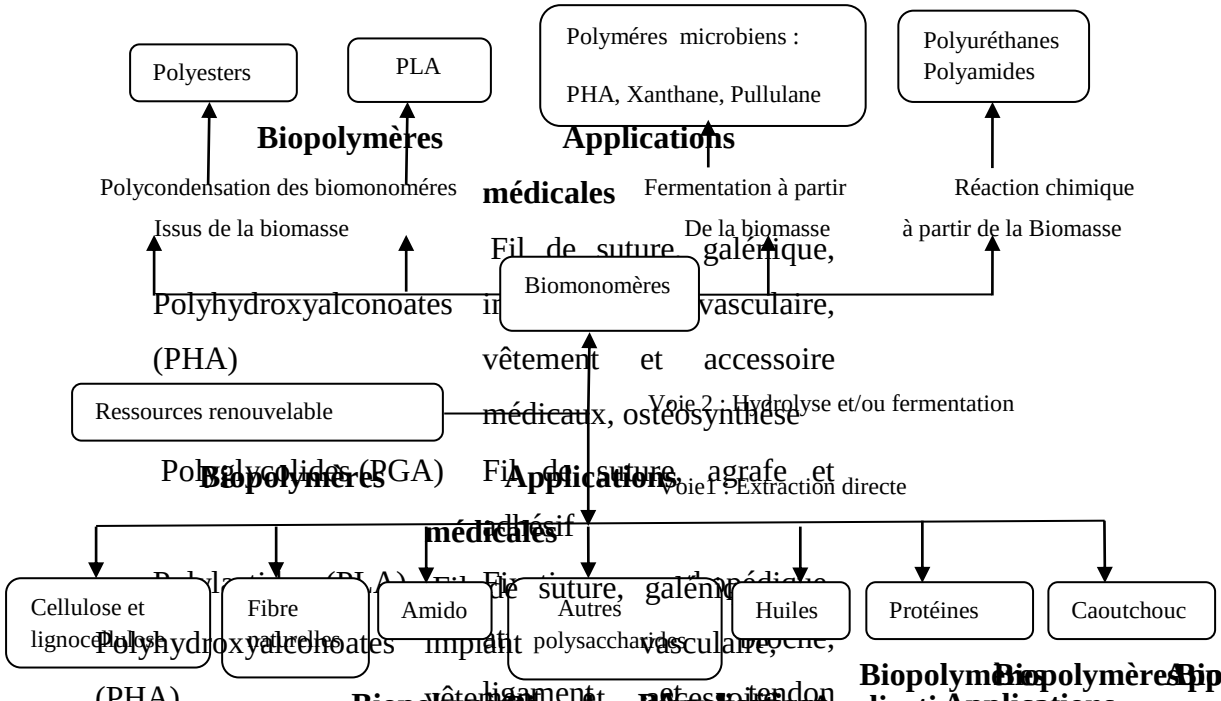


Figure I.3. Voies d'obtention des biopolymères **[10]**

I.3.4. Propriétés des biopolymères

Par rapport aux polymères synthétiques, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques, telles que l'emballage, l'industrie (papier, textile), l'alimentaire…etc. La biodégradabilité est une propriété importante des biopolymères, elle est définie par la norme ISO 14855 comme étant la capacité d'un matériau à être décomposé par l'action de microorganismes (bactéries, champignons, algues) en présence d'oxygène (aérobie) ou en absence d'oxygène (anaérobie) [11].

I.3.4.1. Biodégradabilité des biopolymères

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces dernières sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de l'H_2O **[10].** Le terme « biodégradabilité» suscite beaucoup de discussions. La définition émergeante proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes, par exemple, par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO_2, H_2O en présence d'oxygène (ou la formation de CH_4, CO_2, H_2O en absence d'oxygène) et une nouvelle biomasse **[10].**

Grace aux enzymes qu'ils exercent, les microorganismes peuvent utiliser les polymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. Les bactéries et les champignons sont les principaux microorganismes impliqués dans la dégradation des polymères **[10].** La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique). Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'O_2 comme les cytochromoxidases qui sont des enzymes actives dans la chaine respiratoire. La plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat (cas des oxygénases). Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène (cas des oxydases) **[10].** Le tableau I.2 donne quelques exemples des polymères biodégradables **[11].**

Tableau I.2 : Biodégradabilité des polymères **[11]**

Composition	Polymères synthétiques (Fossiles)	Polymères biodégradables (Composites)	Polymères biodégradables (naturels)
Matière première	Non renouvelable	Seule une infime partie est renouvelable	Renouvelable
Exemple	Polyéthylène, Polypropylène, Polystyrène, etc.	PE + Amidon PE + Cellulose, etc.	Plastiques à base de cellulose, Plastique à base d'amidon
Biodégradabilité	Pas du tout ou très mauvaise	Seuls les polymères naturels sont attaqués par les microorganismes.	Excellente

I.3.4.2. Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonction polaires hydroxyle et / ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes ; ce qui leur confère aussi une propriété antistatique **[10].** La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraicheur. Par contre, pour certains types d'emballages elle est avantageuse. En effet, la condensation et la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leurs laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport **[10].**

I.3.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau. Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle **[10].**

En plus de la biocompatibilité, la biorésorbabilité d'un matériau est recherchée car pour une application médicale spécifique des matériaux biorésorbables peuvent se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant **[10].** Les biopolyméres sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libérant des molécules assimilables et non toxiques **[10].**

I.3.4.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagit facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaines alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères **[12].**

I.3.5. Applications des biopolymères

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères :

- La médecine,
- L'agriculture,
- Les emballages.

I.3.5.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et biorésorbabilité associés à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales sont données dans le Tableau I.3 **[10].**

Tableau I.3. Applications médicales de quelques biopolymères **[10]**

Biopolymères	**Applications médicales**
Polyhydroxyalconoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthése
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture, agrafe et adhésif
Polylactides (PLA)	Fixation prthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiel, galénique, matrice de régénération de tissu
Polyglactine (PLA-PGA)	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialuse
Alginates	Encapsulation de médicaments, implantation cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments,fil de suture peau artificielle
Poly-lysine	Biosenseur, bactéricides, encapsulation de médicaments

I.3.5.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroitre la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus.
Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre **[10].** Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entrainer, par exemple, une croissance des ravages et des dégâts sur les cultures **[10].**

I.3.5.3. En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables **[10].** Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine d'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques (Tableau I.4). On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et légumes **[10].**

Tableau I.4 : Propriétés des biopolymères impliqués dans les applications d'emballages **[10]**

Propriétés des biopolymères	**Application**
Transparence et brillance	Attrait pour les emballages de confiserie et produits de valeur
Mémoire de plis	Facilité de fermeture des emballages
Perméabilité à la vapeur d'eau	Empêche la condensation dans les emballages
Anti- condensation	Allonge la durée de conservation des aliments
Scellabilité à basse température	Facilité d'ouverture des emballages
Barrière aux odeurs et aux aromes	Bonne conservation des aliments
Antistatique	Facilité d'ouverture des emballages
Résistance aux graisses	Emballage des aliments riches en graisse, il n'ya pas de solubilisation de molécules
Faible coefficient de friction	Imprimabilité

I.4. Conclusion

Les bioplymères constituent une famille des polymères issus de la biomasse. Plusieurs industries s'y intéressent comme alternative aux polymères synthétisés chimiquement et issus de ressources fossiles. Les produits à base de biopolymères présentent l'intérêt d'être issus de ressources renouvelables et sont potentiellement biodégradables.

II.1. Introduction

Les polysaccharides sont des polymères biologiques constitués d'un ou plusieurs types de molécules monosaccharidiques **[13].** Ils sont présents chez tous les êtres vivants, dans les végétaux comme l'amidon, la cellulose, les hémicelluloses et les pectines ; dans les animaux comme le glycogène et l'acide hyaluronique, la chitine existe aussi chez les insectes et les crustacés ; et dans les microorganismes (bactéries, champignons, algues) comme le xanthane, β-glucanes, les carraghénanes **[13].**

Il en existe deux grandes familles des polysaccharides :

- Polysaccharides de réserve : sont la source d'énergie pour les êtres vivants. Principalement, on aura l'amidon chez les végétaux et le glycogène chez les animaux **[14].**
- Polysaccharides de structure : participent à la formation des structures organiques, comme la cellulose et les pectines **[15].**

Ce présent chapitre sera consacré aux substances pectiques qui font l'objet de cette recherche en commençant par leur définition, leurs sources, leurs méthodes d'extraction, leurs propriétés et enfin leurs domaines d'applications.

II.2. Définition et localisation de la pectine

Les pectines sont des substances d'origine végétale. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des plantes supérieures **[16, 17]** (Figure II.1)**.** Elles sont les constituants essentiels de la lamelle moyenne à la base du « ciment » qui réunit les cellules entre elles **[18].** Elles jouent un rôle important dans l'adhésion et le maintien des cellules des tissus végétaux en formant un ciment rattachant les cellules les unes aux autres **[19].** Elles sont généralement produites pendant les étapes initiales de la croissance de cellules primaires et constituent d'environ un tiers des substances sèches des parois de la cellule **[20].**

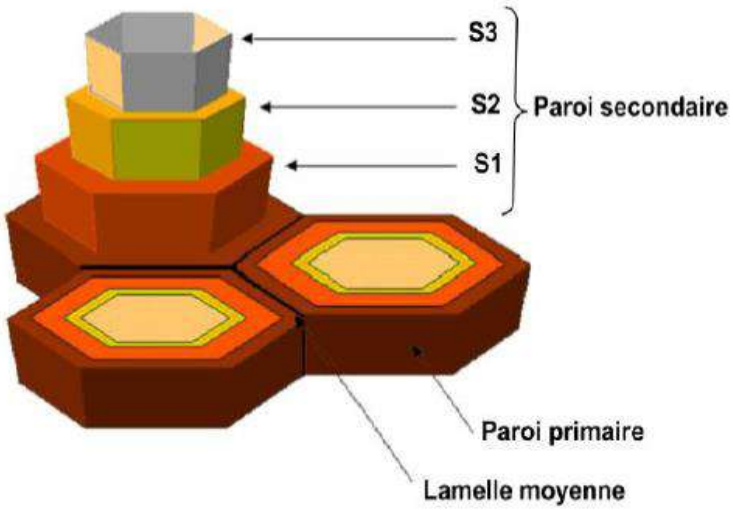


Figure II.1 : La paroi cellulaire des végétaux **[17]**

Les pectines sont constituées essentiellement par des résidus d'acide galacturonique (GalA) liés entre eux par des liaisons α-(1-4), partiellement acétylés ou estérifiés par des groupes méthyles **[21]** (Figure II.2)**.**

Ces substances ont fait l'objet de nombreuses recherches portant notamment sur leurs fonctions au sein de la paroi végétale, leur structure chimique et leur caractérisation en tant qu'additifs.

Du point de vue métabolique, la pectine n'étant pas dégradée par les enzymes intestinales au cours de son passage dans l'estomac et l'intestin grêle, elle est présente sous forme macromoléculaire sur toute la longueur de l'intestin **[22].** A la différence de la cellulose, l'autre principal composant des parois végétales, la pectine est intensivement dégradée au niveau du côlon **[23, 24].**

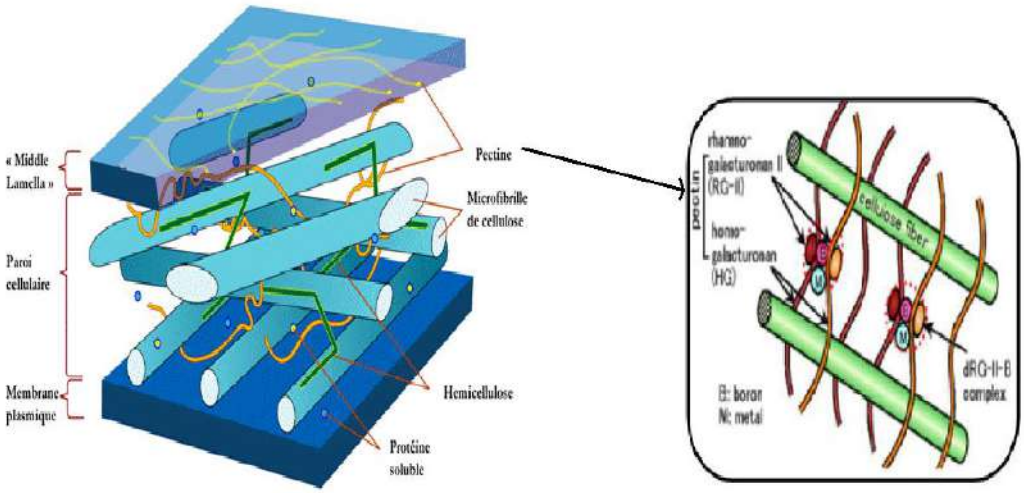


Figure II.2 : Représentation schématique de la localisation de pectine dans la paroi cellulaire **[20, 25]**

II.3. Structure de la pectine

La pectine est un polymère d'acide galacturonique présent principalement dans les parois cellulaires végétales. Il s'agit d'un polysaccharide anionique ramifié dont le poids moléculaire peut varier de 50 à 150 kilodaltons. Le squelette de la pectine est composé majoritairement d'unités d'acide D-galacturonique reliées par des liens glycosidiques α (1-4) comme le montre la Figure II.2.

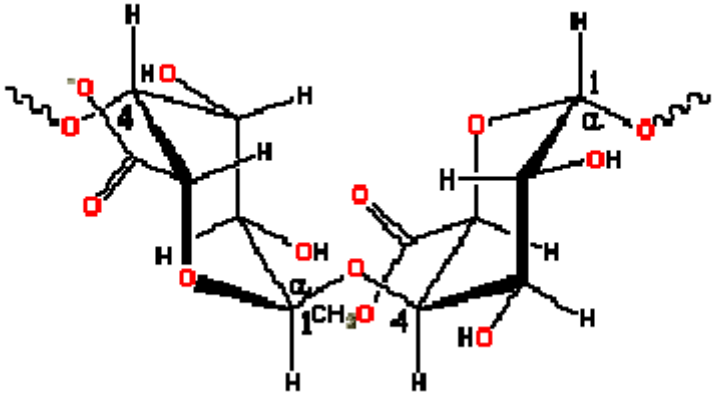


Figure II.2 : Structure unitaire du squelette de la pectine

La pectine peut présenter différents niveaux d'estérification (degré d'estérification : DE) quantifiés par le pourcentage de groupements carboxyliques estérifiés par une molécule de méthanol. Ainsi, trois catégories de pectine peuvent être distinguées **[26]** :

- La pectine est dite hautement méthylée (HM) lorsque le degré d'estérification est supérieur à 50 %.
- La pectine est dite faiblement méthylée (FM) lorsque le degré d'estérification est inférieur à 50 %.
- La pectine est appelée acide pectique lorsque le degré d'estérification est inférieur à 10 %.

Contrairement à l'acétylestérification, la méthylestérification est en proportion considérable dans les pectines natives **[27].**

Le degré de méthylation (DM) est un paramètre important qui influe sur le processus et le mécanisme d'association des pectines dans la formation des gels. Les pectines HM forment des gels en présence de sucres neutres ou en milieu acide, alors que les FM forment des gels en présence de calcium. Mis à part le DM, le pH, la concentration en sucre ou acide, la présence de chaines latérales, le degré de polymérisation (DP) et la température jouent également un rôle important dans la formation d'un gel **[28].** Ces propriétés font que les pectines sont d'une importance considérable pour les industries alimentaire, pharmaceutique, biotechnologique et les industries de traitement de polluants **[29].**

II.4. Sources des substances pectiques

Le terme « pectines » fait référence à un ensemble de polysaccharides complexes qui entrent dans la composition des parois cellulaires de la plupart des végétaux supérieurs **[30].**

Les pectines sont abondantes dans les fruits et les légumes (Tableau II.1) et évoluent avec la maturation des tissus. Bien qu'elles puissent être extraites d'un grand nombre de végétaux, les principales sources industrielles de pectines sont les marcs de pomme et les écorces de citron et d'orange. Les pectines représentent environ 0,5 à 4 % du poids frais du matériel végétal **[31],** avec une masse moléculaire variant de 10 à 400 KDa suivant leur origine **[32].**

Tableau II.1 : Principales sources de pectine d'intérêt industriel **[33, 34]**

Fruits	**% de pectines (% massique) [33]**	**Teneur en pectines (% de la matière sèche) [34]**
Pomme (Malus spp.)	*0.5-1.6*	*4-7*
Marc de pommes	*1.5-2.5*	*15-20*
Banane (Musa acuminataL.)	*0.7-1.2*	-
Pulpe de betterave (Beta vulgarisL.)	*1.0*	-
Marc de betterave	-	*15-20*
Mangue (MangiferaindicaL.)	*0.26-0.42*	-
Carotte (Daucus carotaL.)	*0.2-0.5*	*10*
Zeste d'orange (Citrus sinesis)	*3.5-5.5*	-
Albédos des agrumes	-	*30-35*
Pulpe de citron (Citrus lemonL.)	*2.5-4.0*	*25*
Fruit de passion (PassifloraedulisS.)	0.5	-
Pêches (Prunus persica)	*0.1-0.9*	-
Fraise (Fragariaananassa)	*0.6-0.7*	-
Tomate (Lycopersiconesculentum)	*0.2-0.6*	*3*

II.5. Propriétés physico-chimiques des substances pectiques

II.5.1. Masse molaire

Les mesures de la masse molaire des pectines montrent une grande variabilité suivant la source et la méthode d'extraction. En effet, certaines méthodes d'extraction, visant à purifier les échantillons, peuvent entrainer des dépolymérisations des chaines de pectine. Le Tableau II.2 illustre à titre indicatif les différentes estimations de la masse molaire moyenne en poids(M) trouvés dans la littérature pour des échantillons de pectines de différentes sources en utilisant différentes techniques analytiques **[3].** La masse molaire moyenne de la pectine commerciale varie entre 50,000 et 150,000 Daltons **[35].**

Tableau II.2 : Exemple des masses molaires mesurées pour différentes pectines **[36]**

Origine	**M (kDa)**	**Technique analytique**
Pomme	70	Diffusion de la lumière
Pomme	34.8	Chromatographie d'exclusion stérique
Citron	21 à 250	Diffusion de la lumière
Citron	32 à 336	Chromatographie d'exclusion stérique
Orange	84.5 à 102.8	Diffusion de la lumière

II.5.2. Solubilité

Les pectines se comportent comme des polyélectrolytes grâce à la présence de groupements dans leur squelette. La pectine est généralement soluble dans l'eau et insoluble dans la plupart des solvants organiques. La solubilité dans l'eau augmente avec la diminution du poids moléculaire et l'augmentation de degré de distribution des groupes carboxyliques **[6].**

La solubilité des pectines dans l'eau est donc liée à l'état d'ionisation des groupements carboxyles mais aussi au degré de polymérisation et à leur distribution. En effet, l'ionisation des fonctions carboxyliques permet l'individualisation des chaines grâce aux répulsions électrostatiques entre les charges et donc la solubilisation du polymère. Bien que le pH, la température, la nature et la concentration des pectines aient un rôle important sur la solubilité, celle-ci peut être augmentée en empêchant les associations moléculaires (présence de substituant, augmentation du DM) ou en augmentant la force ionique (écrantage des charges).

Dans un milieu aqueux, il se produit d'abord un gonflement des chaines, puis celles-ci s'individualisent et la solubilisation proprement dite a lieu. Ce processus se traduit par une augmentation de la viscosité du milieu **[36].**

Les substances pectiques sont par ailleurs insolubles dans les solvants organiques tels que le formamide, le diméthylformamide (DMF) et le dimethylsulfoxide (DMSO). Elles peuvent être aisément précipitées en présence de solvants organiques (acétone, éthanol, isopropanol), de détergents quaternaires, des cations mono- et multivalents (Na^{+}, Ca^{2+}, H^{+}, Al^{3+}) et de polymères basiques (protéines et polyamides) **[6].**

II.5.3. Viscosité des pectines en solution

Les solutions des pectines ont des viscosités relativement faibles comparées à d'autres hydrocolloïdes végétaux. Dans l'eau, les substances pectiques forment des solutions visqueuses, la mesure de la viscosité est utile pour étudier leur dégradation ou pour évaluer leur masse moléculaire. La viscosité des substances pectiques est une fonction de leur concentration et de leur masse moléculaire mais le caractère polyélectrolytique des pectines leur confère un comportement particulier : la viscosité dépend aussi du DM et de la présence d'électrolytes ainsi que du pH **[37].** Dans les solutions diluées, où les interactions entre les molécules de pectine sont négligeables, la viscosité augmente avec l'augmentation de la dissolution des groupements carboxyliques, et atteint un plateau quand presque la dissolution complète est obtenue. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation du volume hydrodynamique de la molécule provoqué par la répulsion entre les groupements carboxyliques chargés adjacents. La valeur de pKa de la pectine est approximativement 3.3 et l'augmentation observée de la viscosité corresponds à un changement de pH de 2 à approximativement 5 **[6].**

II.5.4. Flexibilité

Les pectines sont considérées comme des molécules semi-flexibles avec des valeurs de flexibilité (B) variant de 0,017 à 0,074 mesurées par Axelos et Thibault et de 0,02 pour les pectines HM mesurée par Michel et al (1984). Elles se rapprochent de la flexibilité des alginates (B=0,04) **[35].**

II.5.5. Gélification des pectines

Un gel se définit par une association locale de macromolécules entre elles conduisant à la formation d'un réseau infini. Un gel peut être « chimique » ou « physique » selon la nature des interactions existantes entre les constituants du réseau **[6].** Les gels de pectine sont des gels physiques formés par associations locales entre les chaines macromoléculaires au niveau de zones de jonction. La nature exacte de la zone de jonction dépend de la structure chimique des pectines et doit être d'une longueur minimale pour être stable compte-tenu des caractéristiques du milieu. Outre un nombre non négligeable de facteurs intrinsèques (température, pH, force ionique, nature des ions dans le milieu…..), les mécanismes de gélification sont principalement gouvernés par l'appartenance des pectines aux familles HM ou LM **[6].**

II.5.5.1. Gélification des pectines HM

Une application connue depuis fort longtemps de ce type de pectine réside dans la fabrication de confitures en présence de sucre et en milieu acide. Les zones de jonction de ce type de gel sont formées de segments de deux molécules, ou plus, qui sont stabilisés par une combinaison de liaisons hydrogène et hydrophobe (Figure II.3). La gélification a lieu en milieu acide (pH<3,5), permettant le rapprochement des chaines de pectines par un écrantage des charges et une augmentation des liaisons hydrogène et en présence de co-soluté (généralement du saccharose) destiné à promouvoir les interactions hydrophobes en diminuant l'activité de l'eau. La gélification se produit au cours du refroidissement dans les conditions appropriées. La vitesse de gélification augmente si la température ou le pH diminue et si le DM ou la teneur en co-solutés augmente. Les gels obtenus ne sont pas thermoréversibles **[6].**

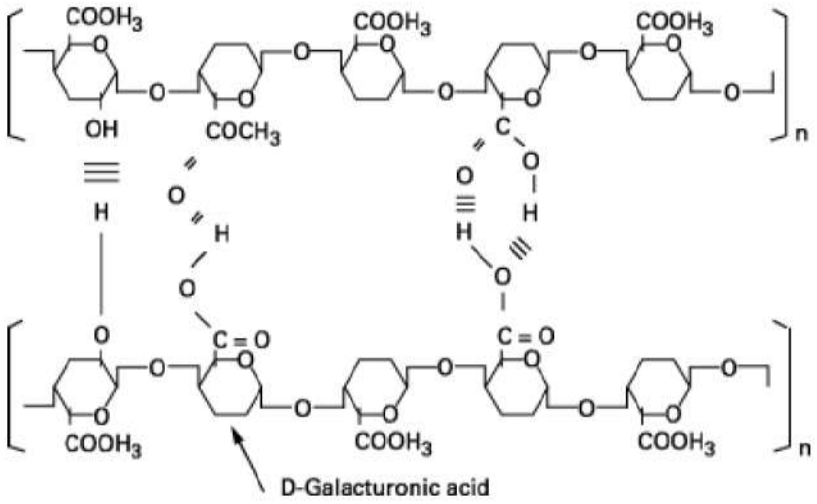


Figure II.3 : Mécanisme de gélification des pectines HM **[38]**

II.5.5.2. Gélification des pectines FM

Le mode de gélification des pectines LM est totalement différent de celui des pectines HM. Il requiert la présence d'ions divalents et conduits à des gels qui peuvent être thermo réversibles. Une augmentation de la température se traduit par affaiblissement des zones de jonctions et une diminution de la force du gel. Le calcium est le principal ion utilisé pour la gélification des pectines FM car il est naturellement présent dans les fruits ou ajouté artificiellement. Comme les pectines FM, la gélification des alginates a également lieu en présence de calcium. L'agrégation des chaines d'alginate a été présentée comme un phénomène électrostatique suivant le modèle de la boite « boite à oeuf » proposée par Grant et al **[6].**

Le modèle de la boite à œuf (Figure II.4.b) est basé sur la formation de cavités électronégatives entre deux chaines pectiques pouvant accommoder les ions divalents. Les zones de jonction s'établissent dans les régions galacturoniques par des liaisons ioniques au niveau des fonctions carboxyliques. Outre les deux oxygènes carboxyliques, deux atomes d'oxygène d'origine hydroxylique, deux oxygènes cycliques ainsi que deux autres atomes participent aux liaisons entre les unités galacturoniques contribuent à la liaison du calcium grâce à leur paire d'électrons libre. Il a été suggéré que sept fonctions acides consécutives sur les chaines galacturoniques participent à la zone de jonction sont nécessaire à la formation d'une zone de jonction stable. La gélification du système se ferait en deux temps. Dans un premier temps, les zones entre les segments de chaines galacturoniques en présence de calcium se forment conduisant ainsi à une dimérisation des chaines polymériques (Figure II.4.a). Dans un second temps, une agrégation des dimères formés a lieu pour former le réseau gélifié (Figure II.4.c) **[36].**

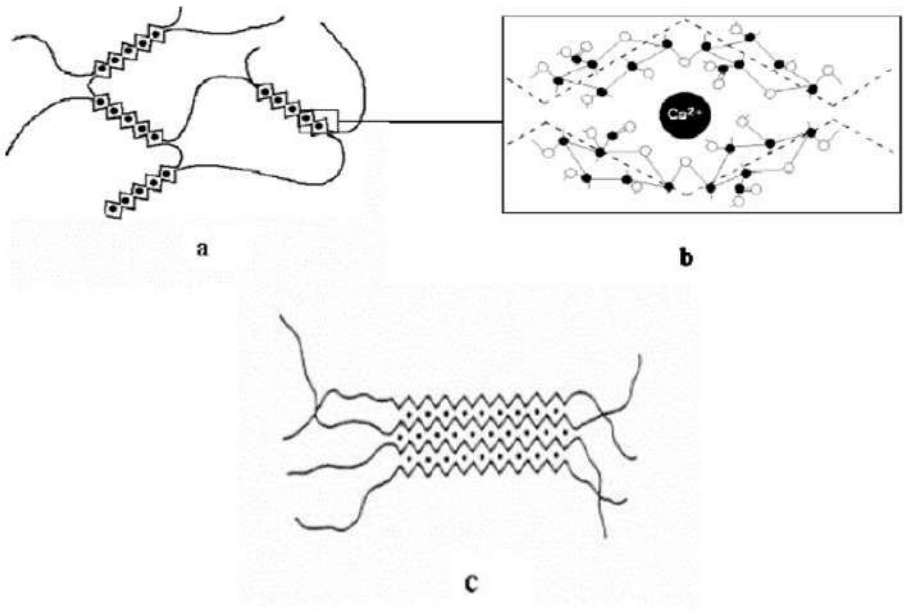


Figure II.4. Représentation schématique de la gélification des pectines FM **[36]**

(a): les chaines de pectines se rapprochent deux à deux autour des ions calcium (dimérisation)

(b) : le schéma d'interactions électrostatiques de la « boite à œuf »

(c): les dimères s'agrègent entre eux pour former un gel

II.6. Domaines d'application des pectines

La pectine est largement utilisée en tant qu'un agent gélifiant, épaississant, et stabilisant dans l'industrie alimentaire, principalement pour les produits à base de fruits **[39].** Dans plusieurs applications les pectines de pommes sont caractérisées par les propriétés de gélification supérieures par rapport aux pectines d'agrumes **[40].**

II.6.1. Industrie alimentaire

Les pectines ont d'abord été utilisées pour la préparation des confitures, des gelées, des marmelades et des conserves, qui sont les gels tartinables. La formation des complexes de protéine-polysaccharide peut être utilisée pour améliorer les propriétés fonctionnelles des protéines. Les interactions protéine-pectine améliorent la solubilité, l'émulsification, la gélification et le comportement moussant des concentrés protéiques **[41].**

II.6.2. Industrie pharmaceutique

Les pectines sont potentiellement utiles en tant que produits pharmaceutiques puisqu'elles ont montré une influence au niveau du cholestérol dans le sérum et pour induire, de diverses immuno - réactions, et peuvent éliminer les métaux lourds toxiques auxquels elles se lient.

La pectine entre dans la composition de spécialités pharmaceutiques pour ses propriétés antiacides (GELOPECTOSE®), hémostatiques (ARHEMAPECTINE ANTIHEMORRAGIQUE®) ou anti-diarrhéiques (TANALONE®), et peut aussi être utilisée comme adhésif dans la chirurgie dentaire.

Les pectines sont employées pour réduire le niveau du cholestérol dans le sang chez l'homme, et sont appliquées pour éliminer les métaux lourds toxiques.

Des pectines de faible masse molaire (PFMM) ont été obtenues par hydrolyse enzymatique de pectines commerciales. L'effet de ces pectines sur le métabolisme du cholestérol a été étudié chez le rat. La pectine, est capable de fixer les nucléides radioactifs pour les éliminer à travers les selles **[41].**

II.6.3. Industrie cosmétique

Les propriétés de la pectine sont utilisées dans une variété d'applications personnelle de soin, y compris des produits de peau et de cheveux. Les gels de pectine peuvent être employés pour préparer des pâtes sans utilisation des agents tensioactifs.

Dans l'industrie cosmétique, la pectine est utilisée dans des fabrications des vernies, des huiles et des crèmes. Elle est aussi utilisée comme un agent épaississant et stabilisant des gels pour les cheveux, les lotions et les shampooings **[42, 43].**

II.7. Conclusion

Les pectines sont une famille de polysaccharides extrêmement complexes dont la structure est très variable. Cette dernière est dépendante de l'espèce végétale, des tissus considérés et dans ces derniers, des groupes cellulaires étudiés. La longueur des chaînes des différents domaines est aussi variable, tout comme la composition monosaccharidique des RG-I. Au contraire, la structure des RG-II semble être très conservée.

De plus, les acides galacturoniques des HGA pourront être méthyl estérifiés ou acétylés. Chacun des degrés de méthyl estérification ou d'acétylation aura d'ailleurs un rôle majeur dans les propriétés fonctionnelles des pectines.

Cette dernière remarque n'est pas sans conséquence puisqu'elle renforce l'intérêt d'une analyse systématique des structures et des fonctions sur un nombre croissant de sources végétales afin d'en croiser les résultats ; elle ouvre aussi la voie à des stratégies de modifications enzymatiques ou chimiques des structures pectiques afin de réguler/moduler leurs propriétés.

III.1. Introduction

Il est capable de préparer à partir de la pectine une large gamme de dérivés en raison de sa structure particulière : un nombre de groupements hydroxyle et carboxyle répartis le long du squelette de la pectine ainsi qu'une certaine quantité de sucres neutres présentés comme chaînes latérales. En formant des dérivés de pectine, des propriétés telles la solubilité, l'hydrophobicité, les caractéristiques physicochimiques et biologiques peuvent être modifiées et d'autres nouvelles propriétés fonctionnelles peuvent être créées. La modification de la pectine a été réalisée en utilisant différentes techniques telles que la substitution (amidation, thiolation et sulfatation, etc.), l'élongation de la chaîne (réticulation et greffage) et la dépolymérisation (hydrolyse acide ou enzymatique, β-élimination et dégradation). La majorité des travaux antérieurs ont été axés sur la pectine native avec peu de données bibliographiques couvrant les modifications de la pectine, les propriétés physicochimiques correspondantes et les applications de pectine modifiée **[44]**.

La modification chimique permet de préparer des polymères dont le monomère n'existe pas et préparer aussi une large gamme de produit à partir d'un seul polymère. Elle a été l'objet de nombreuses études, théoriquement toute réaction de la chimie organique peut être appliquée à un polymère ; les mécanismes et la cinétique peuvent cependant être très différents dans le cas de la petite molécule et de la macromolécule (polymère).Dans la modification chimique, un polymère est transformé en un autre par réaction intermoléculaire ou par réaction avec lui-même ou avec d'autres composés **[45]**.

Dans ce chapitre, les différentes voies de modification des propriétés physico-chimiques des polymères seront exposées. Une importance particulière est accordée à ce sujet aux polysaccharides du fait de la diversité exceptionnelle de leur structure et de leurs fonctions qui justifient leur large utilisation pour des applications biologiques (alimentaire, médecine, pharmacie et cosmétique). Les différents travaux effectués à ce sujet seront aussi exposés brièvement en particulier ceux dont l'objectif est d'obtenir des biopolymères amphiphiles.

III.2. Buts des modifications

Les principaux buts des modifications chimiques des polymères sont **[46]** :

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

III.3.Fondements de la réaction des polymères

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

- La polymérisation en chaîne appelée aussi polyaddition, dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. La majorité des polymères tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutadiène, le polychlorure de vinyle...etc.se produisent par la polymérisation en chaîne.
- La polymérisation par étape connue aussi sous le nom de polycondensation, ou cours de laquelle des espèces réactives comportant des groupements fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée **[46]**.

III.4.Grandes classes des réactions sur les polymères

La classification par réaction des composés organiques est une méthode complémentaire de la classification par famille. Il existe trois catégories principales de réactions : les substitutions, les additions, les éliminations.

III.4.1. Réaction d'addition

Beaucoup de réactions d'addition sur les polymères sont identiques à celles mise en jeux sur les modèles organiques correspondants ; elles sont souvent accompagnées par des réactions secondaires.

Dans ce type de réaction, on distingue trois cas selon les mécanismes des réactions :

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

III.4.2. Réaction de substitution

On cite principalement : Chloration, Estérification, Oxydation sélective et Amination. Dans ce cas, il peut y avoir une substitution entre un groupement du polymère et un agent chimique approprié **[45].**

III.4.3. Réaction d'élimination

Différentes réactions d'élimination sont susceptibles de modifier la structure primaire du polymère et d'apporter de nouvelles fonctionnalités. Citons par exemple les réactions de Déshydrochloruration, Déshydratation .....etc. **[47]**.

III.5.Modification des polysaccharides

La présence de groupements neutres ou chargés sur le squelette carboné des polysaccharides ouvre la voie à diverses modifications chimiques. L'objectif de ces dernières est d'obtenir des systèmes de polymères avec des propriétés nouvelles ou améliorées comparées à celles du polymère non modifié (ex : propriétés amphiphiles et/ou thermosensibles). Ces systèmes pourront être utilisés pour des applications variées. **[48].**

La modification chimique des polymères est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un support polymérique, une ou plusieurs molécules ou fragment moléculaire apportant des propriétés spécifiques **[49].**

D'habitude, cette insertion se déroule selon deux voies :

1-Réactions sur la principale chaîne de polymère qui provoque des réactions de dégradations accompagnées par une diminution du poids moléculaire ou des réactions intermoléculaires qui donne des structures tridimensionnelles et la synthèse d'un copolymère.

2-Réactions sur les unités de chaîne non principale produisant un changement de la composition chimique du polymère sans aucune influence sur le poids moléculaire **[50].**

III.6. Modification chimique de la pectine

La modification chimique de la pectine (amidation, trans-estérification) est relativement facile à cause de la présence de groupements naturels d'esters méthyliques dans les macromolécules pectiques et elle modifie de façon significative les propriétés physicochimiques et biologiques des pectines. L'introduction de groupements non polaires augmente le caractère hydrophobe de ces macromolécules, et il a été signalé que les esters d'alkyle de la pectine et des acides pectiques adsorbent les acides biliaires, les acides gras et le cholestérol. Crescenzi et Callegaroont préparé un certain nombre de pectines très substituées d'alkyle et d'aryl-esters, pratiquement insolubles dans l'eau. L'acylation et la méthylation des pectines ont été utilisés pour réduire la solubilité de ces polysaccharides pour les rendre utilisables en tant que systèmes de libération des médicaments **[51].**

Un polymère amphiphile contient deux groupements : polaire et apolaire. Le N-alkylpectinamide est un exemple d'un polymère amphiphile avec un groupe polaire ; la chaîne principale (D-galacturonique) et un groupement apolaire, c'est le n-alkylamine. Les polymères légèrement substitués ont des propriétés tensioactives. Les N-Alkylpectinamides ont certains avantages en comparaison avec d'autres dérivés alkylés de la pectine. Premièrement, leur préparation ne nécessite pas des conditions extrêmes. Deuxièmement, la liaison amide est suffisamment résistante à l'hydrolyse acide ou alcaline.

De plus les rendements de N-alkylamides préparés par la réaction de la pectine avec des amines aliphatiques non ramifiés sont relativement élevés. Le rendement le plus élevé a été observé pour la réaction de la pectine avec la méthylamine. Les caractéristiques physicochimiques de ces dérivés, notamment leur solubilité dans l'eau, dépend du degré de substitution, c'est à dire du contenu des groupements hydrophobes liés à la pectine. Les dérivés ainsi obtenus montrent de nouvelles propriétés intéressantes **[51].**

III.7. Avantages et inconvénients de la modification chimique

Pouvoir modifier chimiquement un polymère pour lui conférer de nouvelles propriétés en fonction d'une application donnée, peut présenter un intérêt capital pour son développement. Cependant, cette voie associée à une simplicité apparente assure un produit avec une bonne forme physique. Cette dernière est attachée à un certain nombre d'avantages et mais aussi d'inconvénients qui peuvent s'illustrer comme suit **[52]:**

- Difficulté de la purification du polymère après la modification.
- Les réactions peuvent être quantitatives et effectués dans des conditions modérées parce que chaque groupement indésirable qui est constitué par une réaction secondaire deviendra une partie de la chaine du polymère.
- Il faut prouver que la dégradation du polymère (éventuellement sensible) ne se produit pas pendant la réaction de modification.
- La distribution des groupements fonctionnels dans les polymères modifiés n'est pas toujours uniforme.
- Les réactions secondaires indésirables conduisent à un changement de la nature chimique et des propriétés physique du polymère initial. **[53, 54].**

III.8. Champs d'application des polysaccharides modifiés

La modification et la production des polysaccharides modifiés peuvent être utilisées dans la chimie et les matériaux (polymères, texturants, principe actif, cosmétiques, intermédiaires chimiques…….etc.) dans le but de :

- Réduire les couts de production (compétitivité des procédés d'obtention de ces molécules),
- Obtenir de nouvelles ou meilleures fonctionnalités,
- Diminuer l'impact sur l'environnement (substitution de la biomasse aux ressources fossiles, biodégradabilité, faible écotoxicité……etc.)

Les polymères fonctionnalisés qui contiennent des nouveaux groupes fonctionnels ont connu une attention considérable dans les industries suivantes **[55]** :

- Agroalimentaire (agent gélifiant, texturant),
- Cosmétique (agent émulsifiant, lubrifiant, tensioactif),
- Pharmaceutique (systèmes de libération des matières actives, tensioactives).

III.9. Travaux antérieurs

La modification chimique des pectines est un champ d'expertise de plusieurs chercheurs. Ainsi, des études sur l'élaboration de systèmes présentant un caractère amphiphile ont été menées. Nous citons à titre d'exemples les travaux suivants :

- Zouambia Y. et al. (2009) ont préparés des dérivés N-alkylpectinamides par amidation (amines primaires) des pectines hautement méthylés dans un milieu hétérogène en présence du méthanol. Les dérivés obtenus possèdent degrés de substitution allant jusqu'à 18%. Ces dérivés marquent des solubilités importantes dans l'eau et révèlent de propriétés émulsifiantes considérables **[56]**
- Les résultats des travaux de Lihong F. et al. (2012**)** ont révélé que le degré de substitution (DS) de la pectine quaternisée (QP) pourrait être contrôlé en ajustant le rapport molaire de 3-chloro-2-chlorure d'hydroxypropyltriméthylammonium (CHPTAC) à la pectine, le rapport molaire de NaOH au CHPTAC et la température de réaction s'est produit pendant la quaternisation.L'évaluation de l'activité antimicrobienne in vitro montre que la QP a un effet inhibiteur prononcécontre les trois bactéries (Staphylococcus aureus, Escherichia coli et Bacillus subtilis).

L'amélioration des fonctionnalités du dérivé pourrait s'expliquer par ses caractéristiques polycationiques. **[57]**

- Les travaux de Manish S. et al. (2008) montrent que la pectine modifiée avec l'agent d'acétylation s'est révélée prometteur de modifier la libération de médicaments qui doivent être livrés tout au long de transit total gastro-intestinal (GIT). Des études de dissolution de médicament ont été effectuées dans des tampons de pH 1,2 et 6,8 et le système a été conçubasé sur le concept de temps de GIT. **[58]**
- Les travaux d'Osamu Kurita et al. (2012), montrent que les pectines modifiée par glycine ou glycylglyci nesaméliore sa dissolution dans l'eau, par rapport à la pectine non modifiée. La pectine modifiée avec de la glycyl glycine était la plus soluble dans l'eau et n'a pas été influencé par la gamme de pH (de 4,6 à 7,6) et la gamme de la force ionique (de 1 mM à 50 mM) de la solution tampon du phosphate à pH 5.1, tandis que la dissolution de la pectine non modifiée diminue à mesure que le pH et la force ionique augmentent. Ces résultats suggèrent que la dissolution de la pectine dans l'eau est liée à la charge nette et l'hydrophilicité de surface dans les molécules de pectine **[59].**
- Les travaux de Tali Katav et al. (2008) montrent que l'utilisation de polysaccharides comme transporteurs d'ADN présente un fort potentiel pour les applications de thérapie génique. La pectine a été modifiée avec trois groupements amine différents (cationique). La pectine-NH_2 a été préparée en modifiant les groupements carboxyle des acides galacturoniques avec des groupements d'amine primaireet en outre modifiés pour générer des dérivés de pectines cationiques possédants des propriétés de complexation d'ADN **[60]**.

III.10. Conclusion

En raison de l'intérêt considérable pour l'utilisation des dérivés de la pectine dans de nombreux domaines, un aperçu est donné sur les modifications chimiques des polysaccharides et en particulier de la pectine, les caractéristiques et les applications correspondantes de la pectine modifiée.

Actuellement, la pectine est principalement modifiée afin d'obtenir des propriétés spécifiques, cependant, la pectine modifiée peut avoir de nombreuses autres fonctions qui doivent être davantage exploitées.

IV.1. Introduction

L'objectif principal de cette présente étude est la modification chimique des pectines, donc, afin d'aboutir à notre but, une série de multiples expériences a été faite.

Les propriétés de la pectine peuvent être modifiées grâce à son caractère anionique qui la rend susceptible aux interactions avec d'autres groupements fonctionnels.

C'est dans cette thématique qu'on a voulu réaliser une modification chimique des pectines par deux méthodes et en deux milieux ; hétérogène et homogène. Donc notre étude expérimentale comporte les points suivants :

1- La première partie est relative à la caractérisation physicochimique des pectines industrielles,

2- La deuxième partie est consacrée à la modification chimique des pectines industrielles par amidation dans deux milieux hétérogène et homogène et par hydrolyse séquentielle basique et acide.

3- La troisième partie est dédiée à la mise en évidence des nouvelles propriétés des dérivés de pectines par leurs caractérisations physicochimiques.

IV.2. Produits et matériels utilisés

IV.2.1. Produits utilisés

L'ensemble des réactifs et solvants utilisés au cours de ce travail sont décrits dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Produits chimiques utilisés

Réactifs et solvants	**Pureté (%)**	**M (g/mol)**	**Fournisseurs**
Hydroxyde de sodium (NaOH)	99.9	40.00	Reidel-de Haën
Ethanol (C_2H_6O)	96	46.07	Reidel-de Haën
Méthanol (CH_3OH)	99.7	34.04	Sigma-aldrich
Acide chlorhydrique (HCl)	36-37	36.5	Reidel-deHaën
Phénolphtaléine	100	318.33	-
Acétone (C_3H_6O)	99.5	58.08	-
Chlorure de sodium (NaCl)	99.5	58.44	Fluka
Dodecylamine ($CH_3(CH_2)_{11}NH_2$)	98	-	Aldrich
Octylamine ($C_8H_{19}N$)	99	-	Sigma –Aldrich
Rouge de phénol $C_{19}H_{14}O_5S$	-	354.38	-
Hexametaphosphate de sodium$(NaPO_3)_6$	65-75	611.77	FlukaChemika
Pectine industrielle de Citron	-	-	Sigma life science
Huile de ricin $C_{57}H_{104}O_9$	80 - 88 %	933,4	-

IV.2.2. Matériels utilisés

- **Etuve :** appareil de séchage d'une température maximale de 220°C
- **Four à moufle** : type LM312.06, DB005001, Nertz : 230V/50HZ/2.8
- **Agitateur à plaque chauffante** : type Janke et Kunkel IKA-WERK
- **Balance électronique** : précision 10^{-4}g
- **pH-mètre** : de type Jenway muni d'une cellule qui peut mesurer le pH de 0 à 14 à une température de 0°C à 80°C
- **Pompe à vide** : de type stuart
- **Spectrophotomètre FTIR** : un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'absorptions entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}
- **Tensiomètre** : type CSC Du Nouy 70545 à anneau en platine
- **Homogénéiseur** : type Vortex– Germany avec une vitesse maximale de 20500 trs/min

IV.3.Caractérisations physicochimiques de pectine

Avant de passer à la modification, la pectine de citron a été soumise à divers tests physicochimiques.

IV.3.1. Aspect général

La pectine utilisée est une pectine industrielle extraite à partir des écorces du citron. C'est une poudre fine sans odeur caractéristique avec une coloration jaune pâle. La figure IV.1 représente un échantillon de pectine utilisée.



Figure IV.1 : Poudre de pectine de citron

IV.3.2. Degré d'estérification (DE)

Le degré d'estérification des pectines est déterminé par la méthode titrimétrique. Un échantillon de pectine (0.250g) a été transféré dans un erlenmeyer de 250 ml, humidifié avec 2 ml d'éthanol et dissous dans 100 ml d'eau distillée. Après la dissolution complète, 5 gouttes de phénophtaléine ont été ajoutées, et la solution a été titrée avec NaOH (0.5M) et le résultat est enregistré comme **titre initial**. Puis, 10 ml de NaOH (0.5M) a été ajoutée, et le mélange a été agité rigoureusement, et laissé reposer 15 min, ensuite 10 ml d'HCl (0.5M) a été ajoutée et le mélange a été agité jusqu'à disparition de la couleur rose. Cinq gouttes de phénophtaléine ont été ajoutées et la solution est titrée avec NaOH (0.5M) jusqu'à l'apparition d'une couleur rose clair. Ce volume de titrage est enregistré comme **le titre final [61]**.

Le DE est calculé à partir de la formule suivante :

$$\mathbf{DE(\%)} = \frac{\text{titre final}}{\text{titre initial} + \text{titre final}} \times 100 \qquad \textbf{(IV.1)}$$

Les résultats du calcul du degré d'estérification sont représentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Degré d'estérification de pectine

Pectine	Titre initial	Titre finale	DE (%)
Pectine de citron	0.30	0.45	60.00

La détermination du degré d'estérification, nous a permis de conclure que la pectine utilisée est dite hautement méthylée avec un degré d'estérification supérieur à 50% et qui est de l'ordre de 60%.

Il est à noter que le DE est un paramètre d'intérêt qui influence fortement la solubilité des pectines et leur tendance de former un gel. De plus ce paramètre est important pour la modification chimique des pectines.

IV.3.3. Teneur en humidité

La teneur en humidité a été calculée selon la méthode proposée par McCready **[62]**. Un échantillon de pectine de 200 mg est chauffé dans l'étuve à 105°C pendant 3h. L'échantillon est gardé pour la détermination du taux de cendres.

La teneur en humidité (H) est exprimée en pourcentage, et elle est donnée par la formule suivante :

$$\mathbf{H(\%)= \frac{m0-m1}{m0} \times 100} \qquad \textbf{(IV.2)}$$

Avec :

m_0 : masse initiale de la pectine en g ;

m_1: masse de la pectine après séchage en g **;**

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Teneur en humidité de pectine

Pectine	m_0 (g)	m_1 (g)	H (%)
Pectine de citron	0.2000	0.1668	16.6

La détermination de la teneur en humidité montre que la pectine de citron a un taux d'humidité un peu élevé qui est de l'ordre de 16.6%. Ce taux montre que la pectine utilisée a un caractère hygroscopique. Il est à noter également que, le mode de stockage a aussi une

influence sur la teneur en humidité. Donc il faut stocker les pectines dans des flacons hermétiquement fermés et dans des endroits secs.

IV.3.4. Taux de cendre

Le taux de cendres de la pectine a été déterminé par incinération d'un échantillon de pectine (0.1668g) dans un four à moufle à 600°C pendant 4h. Après refroidissement total, la masse des cendres obtenues est pesée **[63]**. Le taux de cendre est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule suivante :

$$\mathbf{C(\%) = \frac{m2}{m1} \times 100} \qquad \mathbf{(IV.3)}$$

Avec :

$\mathbf{m_1}$: masse initiale de pectine en g ;

$\mathbf{m_2}$: masse de pectine après incinération en g ;

Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Taux de cendre de pectine

Pectine	m_1	m_2	C (%)
Pectine de citron	0.1668	0.0038	2.27

La pectine a un taux de cendres 2.27 %. Ce résultat montre que la pectine est riche en matière organique que de la matière minérale.

IV.4. Modification chimique de pectine

Dans cette partie nous avons procédé à la modification de la pectine par deux méthodes : une hydrolyse séquentielle basique et acide et une amidation en utilisant deux amines primaires à savoir le n-dodecylamine et le n-octylamine notés C_{12} et C_{08} respectivement. Les pectines modifiées ont été également notés selon leur modification. Les notations données pour les différents dérivés de pectine sont regroupées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Notation des différentes pectines modifiées

Notation	**Mode de modification**
P1	Pectine native
P2	Pectine modifiée par hydrolyse séquentielle basique et acide
P3	Pectine modifiée par C_{12} /milieu Hétérogène/ 3jours/ rapport 1/2
P4	Pectine modifiée par C_{12} /milieu homogène / 3 jours / rapport 1/2
P5	Pectine modifiée par C_{12} / milieu homogène / 1 jour / rapport 1/1
P6	Pectine modifiée par C_{12} / milieu homogène / 1 jour / rapport 1/2
P7	Pectine modifiée par C_{12} / milieu homogène / 3 jours / rapport 1/1
P8	Pectine modifiée par C_{08} / milieu homogène / 2 jours / rapport 1/1
P9	Pectine modifiée par C_{08} / milieu homogène / 3 jours / rapport 1/1
P10	Pectine modifiée par C_{08} / milieu homogène / 3 jours / rapport 1/2
P11	Pectine modifiée par C_{08} / milieu homogène / 2 jours / rapport 1/2
P12	Pectine modifiée par C_{08} / milieu homogène / 1 jour / rapport 1/5
P13	Pectine modifiée par C_{12} / milieu homogène / 2 jours / rapport 1/1
P14	Pectine modifiée par C_{08} / milieu homogène / 1 jour / rapport 1/2
P15	Pectine modifiée par C_{12} / milieu homogène / 2 jours / rapport 1/2
P16	Pectine modifiée par C_{08} / milieu homogène / 1 jour / rapport 1/1
P17	Pectine modifiée par C_{12} / milieu homogène / 1 jour / rapport 1/5

IV.4.1. Modification par hydrolyse séquentielle basique et acide

IV.4.1.1. Protocole expérimental

Une solution de pectine à 1.5% a été préparée par la dissolution de la pectine dans l'eau distillée. Puis, le pH a été ajusté à 10,0 avec une solution de NaOH (3N) et le mélange est incubé pendant 1 heure à une température de 50-60 °C. L'échantillon a ensuite été refroidi à température ambiante et son pH a été ajusté à 3.0 avec une solution d'HCl (3N). Après stockage pendant une nuit, les échantillons ont été précipités le jour suivant avec de l'éthanol à 95% et incubés à 20°C pendant 2 heures. Le matériau a été filtré, lavé avec de l'acétone et séché sous vide à 25°C et en fin broyée **[64]**. Le protocole expérimental de modification de la pectine par hydrolyse est résumé sur l'organigramme de la figure IV.2.

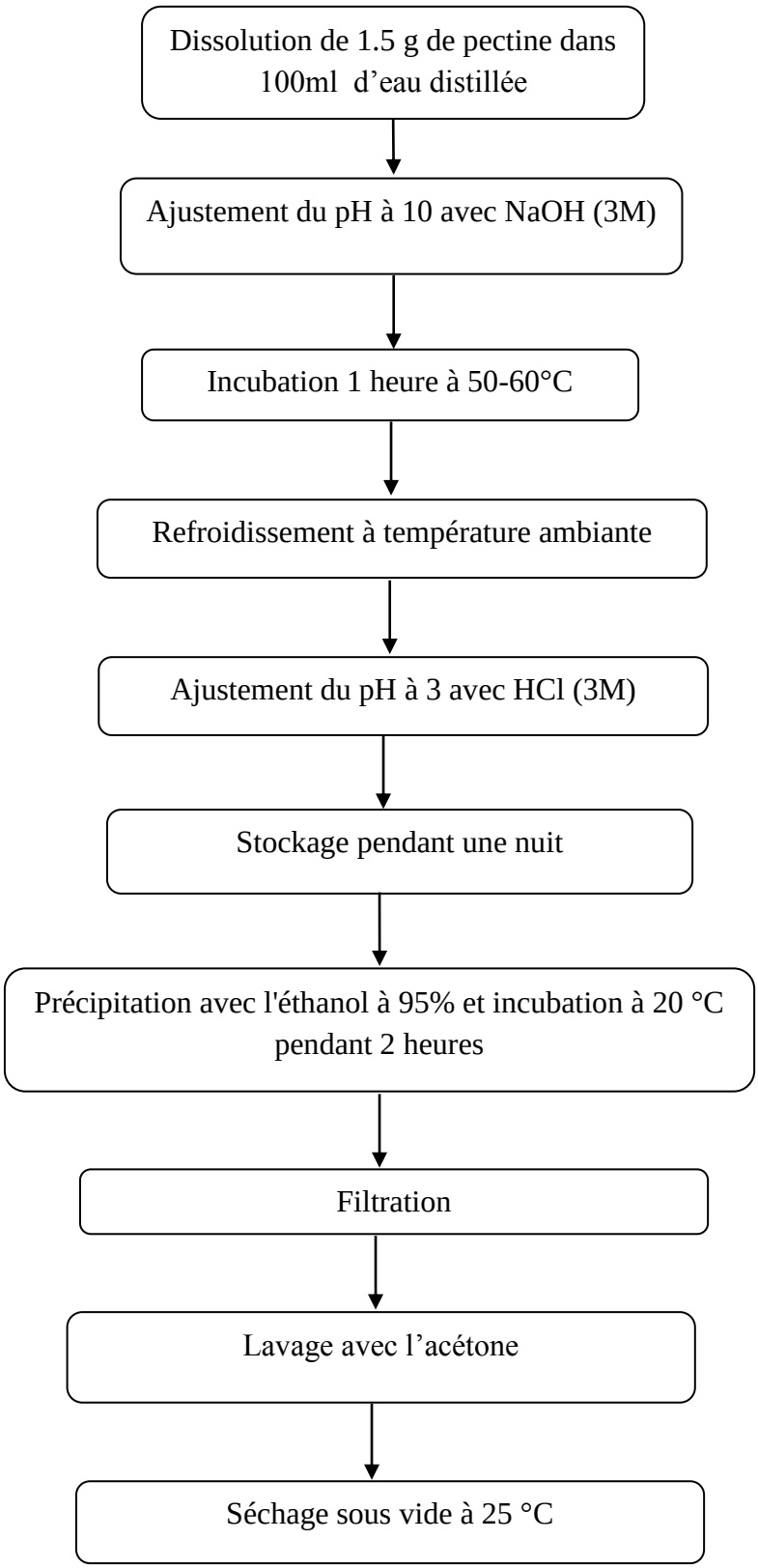


Figure IV.2 : Protocole de la modification par hydrolyse basique et acide

IV.4.2. Modification chimique de la pectine par amidation dans un milieu hétérogène

IV.4.2.1. Introduction

Dans cette partie du travail, on s'est intéressé à l'hydrophobisation des substances pectiques par greffage des chaines hydrocarbonées aliphatiques et plus essentiellement par substitution d'une amine primaire sur les unités de l'acide galacturonique, ce qui correspond à la fixation de groupements très hydrophobes.

L'amidation des pectines a été réalisée en présence du méthanol dans deux milieux : un milieu hétérogène (biphasique) et un milieu homogène (monophasique).

L'influence du rapport pectine/amine sur le taux de substitution ainsi que le temps de modification seront également étudiés.

IV.4.2.2. Protocole expérimental d'amidation en milieu hétérogène

L'hydrophobisation de la pectine par amidation a été effectuée dans un milieu hétérogène selon la méthode décrite par Sinitsia et al **[64]**. Brièvement, la pectine (0.5g) a été suspendue dans 12.5 ml de méthanol (solution 1) et 1 g de n-dodecylamine a été dissoute dans 30 ml de méthanol (solution 2). Par la suite, la solution 2 a été ajoutée graduellement à la première solution sous agitation continue. Les réactions ont été effectuées dans des erlenmeyers fermés et couverts en papier aluminium sous agitation continue à une température ambiante pendant 3 jours. À la fin de chaque réaction, le mélange a été filtré afin de séparer le produit sous forme solide, puis lavé avec le méthanol trois fois à la température appropriée pour éliminer l'amine libre, puis lavé avec l'HCl (0,1 N), le produit a été lavé avec l'éthanol à 80%, filtré et séché à 60°C pendant 6 h et en fin broyée **[66]**.

Le protocole expérimental d'amidation de la pectine dans un milieu biphasique est résumé sur l'organigramme de la figure IV.3.

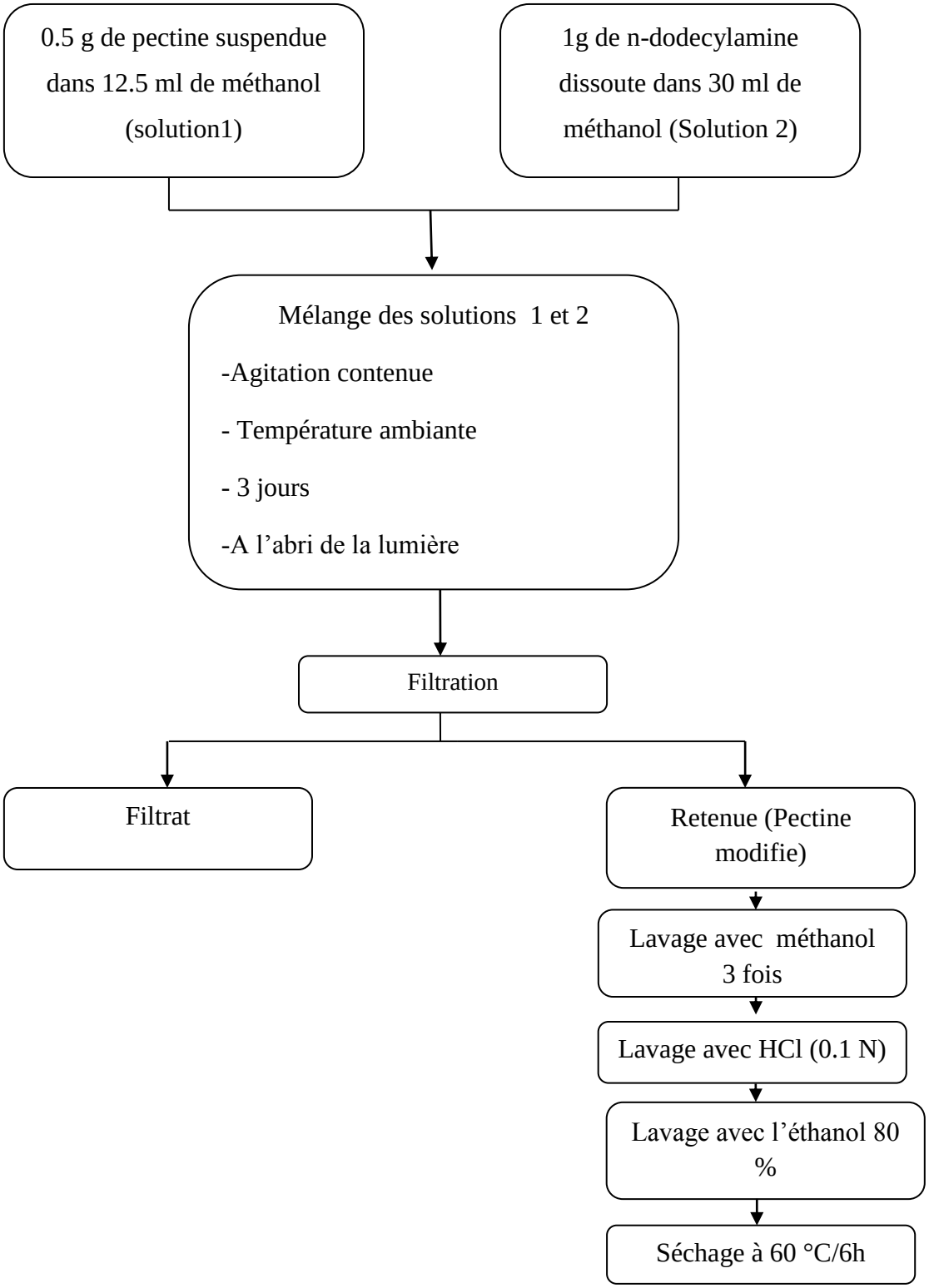


Figure IV.3 : Protocole d'Amidation de la pectine dans un milieu hétérogène

IV.4.3. Modification chimique de la pectine par amidation dans un milieu homogène

IV.4.3.1. Introduction

L'objectif de cette partie d'étude est de réaliser le processus d'amidation des pectines dans un milieu homogène (monophasique). Généralement, les pectines sont solubles dans l'eau et insolubles dans la plupart des solvants organiques **[67]**. De plus, et dans l'optique de la chimie verte, nous avons pensé à minimiser au maximum possible l'utilisation des solvants organiques, c'est la raison pour laquelle, nous avons pensé à faire dissoudre l'amine dans un solvant polaire qui est le méthanol et faire dissoudre la pectine dans l'eau.

IV.4.3.2. Protocole expérimental d'amidation en milieu homogène

Dans ce cas l'hydrophobisation de la pectine par amidation a été effectuée de la même méthode décrite pour le cas en milieu hétérogène (section **IV.4.2.2)** sauf que cette fois ci la pectine est dissoute dans le milieu réactionnel et non pas sous forme de suspension comme dans le premier cas.

Pour ce faire, la pectine (0.5g) a été dissoute dans 12.5 ml d'eau distillée (solution 1) et 1 g de n-dodecylamine a été dissous dans 30 ml de méthanol (solution 2). La solution 2 a été ajoutée graduellement à la première solution sous agitation continue. Les réactions ont été effectuées dans des erlenmeyers fermés et couverts en papier aluminium sous agitation continue à une température ambiante pendant 3 jours. À la fin de chaque réaction, la pectine modifiée a été précipitée avec l'éthanol avec un rapport 1 :2, le mélange est laissé au repos pendant 20 min, puis il a été filtré afin de séparer le produit. Ensuite, le produit est lavé avec le méthanol trois fois à la température appropriée pour éliminer l'amine libre, puis lavé avec l'HCl (0,1 N). A la fin, le produit a été également lavé avec l'éthanol à 80%, filtré et séché à 60°C pendant 6h et en fin broyée. Le protocole expérimental d'amidation de la pectine dans un milieu monophasique est résumé sur l'organigramme de la figure IV.4.

Note : *Il est à noter que l'amidation en milieu homogène a été également réalisée dans les mêmes conditions en utilisant une autre amine le n-octylamine.*

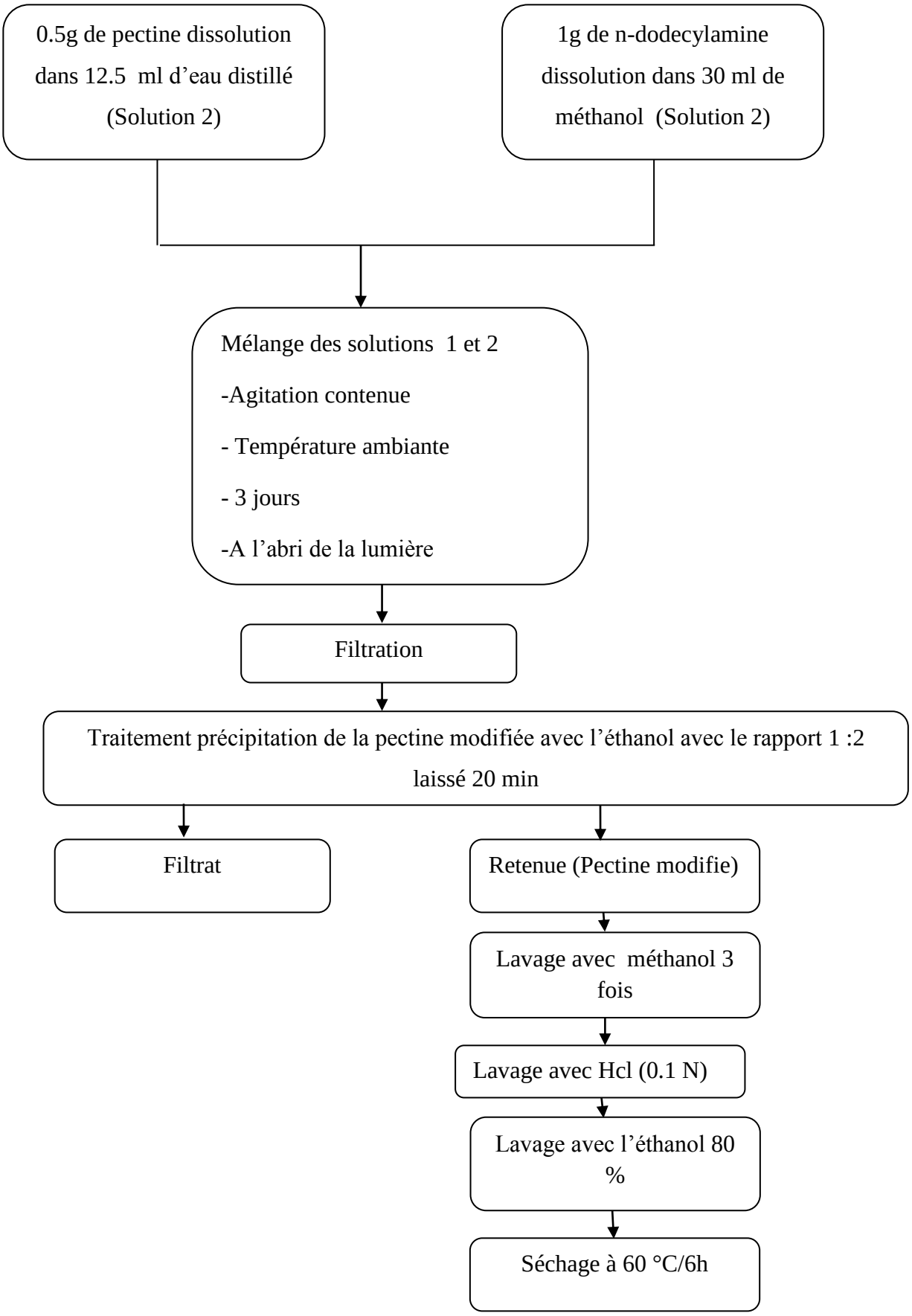


Figure IV.4 : Protocole d'Amidation de la pectine dans un milieu homogène

IV.4.4. Etude de l'effet du rapport pectine /amine et temps sur l'amidation

Afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'amidation des pectines, nous avons réalisé l'amidation dans les mêmes conditions opératoires choisis précédemment en jouant sur les deux facteurs suivants :

- Rapport pectine /amine : les rapports étudiés sont : 1/1, 1/2 et 1/5.
- Le temps : les temps choisis sont : 1 jour, 2 jours et 3 jours.

IV.4.5. Calcul du rendement

Les rendements en pectines modifiées ont été calculés par rapport à la masse initiale utilisée en utilisant l'équation suivante :

$$\boldsymbol{R}(\%) = {}^{\boldsymbol{m_f}}/_{\boldsymbol{m_i}} \times \mathbf{100} \qquad \textbf{(IV.4)}$$

Avec m_f et m_i représentent la masse de la pectine obtenue après modification et la masse de la pectine initialement introduite respectivement.

Les résultats des rendements des différentes pectines modifiées sont donnés dans le tableau IV.6.

Les résultats obtenus montrent que les rendements oscillent entre 34 et 100%. De plus nous remarquons que les rendements obtenus par l'amidation en milieu homogène sont en générale meilleures par rapport à ceux obtenus par amidation en milieu hétérogène. Ceci montre bien que la précipitation par l'éthanol, utilisée dans le cas d'amidation en milieu homogène, permet la récupération du maximum possible de pectine comparée à la filtration utilisée dans le cas d'amidation en milieu hétérogène.

Tableau IV.6 : Les rendements des différentes pectines modifiées

Pectines	**m_i (g)**	**m_f (g)**	**Rendements (%)**
P2	0.75	0.57	76
P3	0.5	0.23	46
P4	0.5	0.48	96
P5	0.5	0.4558	91.16
P6	0.5	0.479	95.8
P7	0.5	0.2699	53.98
P8	1	0.8440	84
P9	1	0.77	77
P10	1	0.365	36.5
P11	1	0.34	34
P12	1	0.61	61
P13	1	0.77	77
P14	1	0.75	75
P15	1	1	100
P16	1	0.70	70
P17	1	0.8974	89.74

IV.5. Caractérisation physicochimique des pectines modifiées

IV.5.1. Aspect général

La figure IV.5 représente l'aspect des poudres des pectines modifiées obtenues après le broyage. Les résultats obtenus montrent que la couleur de la pectine change un peu par rapport à la pectine native et ceci pour toutes les pectines modifiées.

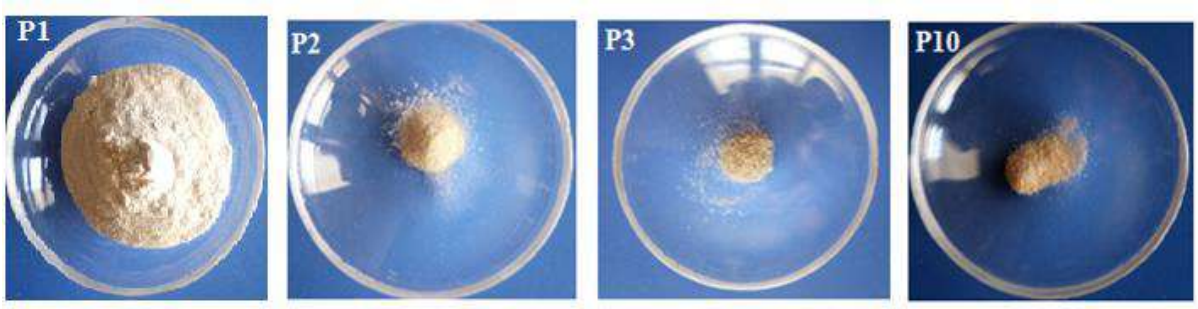


Figure IV.5 : Poudres des pectines modifiées

IV.5.2. Test de solubilité

Une quantité (0.02g) de pectine modifiée a été pesée dans un petit bécher et humidifié avec quelques gouttes d'éthanol. Puis 10 ml d'eau distillée a été ajouté au bécher. Le mélange a été chauffé (jusqu'à 40°C au maximum) sous agitation pendant 10-15 min, puis refroidi à 25°C et enfin filtré à travers un papier filtre. Le papier filtre avec le résidu solide ont été séchés puis pesés pour l'estimation du solide non soluble **[68].** Les résultats de solubilité sont présentés dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Test de solubilité des pectines modifiées

Pectines modifiées	**Pourcentage**	**Solubilité à 2g/l**
P1	100%	Soluble
P2	45%	Partiellement soluble
P3	97.5%	Soluble
P4	40%	Partiellement soluble
P5	25%	Non soluble
P6	30%	Non soluble
P7	50%	Partiellement soluble
P8	72.5	Partiellement soluble
P9	56	Partiellement soluble
P10	63	Partiellement soluble
P11	60	Partiellement soluble
P12	66.5	Partiellement soluble
P13	11.5	Non Soluble
P14	83	Soluble
P15	15	Non Soluble
P16	44.5	Partiellement soluble
P17	88.5	Soluble

Les dérivés des pectines obtenus montrent une certaine solubilité dans une solution aqueuse d'eau. Les résultats obtenus montrent clairement que la solubilité variée d'un dérivé à un autre selon les conditions de modification voire les taux de substitutions. Le test de la solubilité nous permet de tirer les points suivants :

→ La pectine native est soluble dans l'eau à 100%.

→ La pectine modifiée par hydrolyse montre une solubilité partielle dans l'eau. Ce résultat montre bien que l'hydrolyse de la pectine mène à une diminution de son degré d'estérification et donc diminution de sa solubilité dans l'eau.

→ La pectine modifiée en milieu hétérogène marque une bonne solubilité dans l'eau (97%) comparée aux celles modifiées en milieu homogène (11~88%). Ceci peut être justifie par la différence en degré de substitution des groupements amines.

→ Les pectines amidées par le n-octylamine montrent une solubilité meilleure par rapport aux celles modifiées par le n-dodecylamine. Ceci est vraisemblablement dû à la longueur de la chaine alkyle qui influe inversement sur la solubilité des pectines amidées.

IV.5.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effecteur l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

IV.5.3.1. Principe de la spectroscopie d'absorption infrarouge

Lorsque la longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau **[69].**

IV.5.3.2. Protocole expérimental

Les spectres FTIR ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre FTIR type Tensor II (Bruker) (Figure IV.6). Cet appareil permet une analyse des poudres fines des échantillons sans préparation des pastilles. L'échantillon à analyser est déposé directement sans aucun ajout sur une petite cuve puis analyser. Les spectres d'absorption infrarouge ont été

enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 8 cm^{-1} et un nombre de scanne égale à 20 **[70].**



Figure IV.6: Spectrophotomètre Tensor II (Bruker)

IV.5.3.3. Résultats de l'analyse FTIR

La spectroscopie FTIR est une excellente méthode pour les analyses structurelles des pectines. Elle est utilisée pour détecter les changements chimiques dans les substances pectiques et plus spécifiquement les changements au niveau des groupes esters.

A. Spectre FTIR de la pectine native

Le spectre FTIR de la pectine de citron utilisée est donné sur la figure IV.7. L'analyse de ce dernier montre que la pectine du citron est caractérisée par les principaux pics caractéristiques des substances pectiques qui sont :

- ✓entre 3200 et 3600 cm^{-1} correspondent à l'absorption O-H et entre 2900 et 3000 cm^{-1} correspondent à l'absorption C-H (CH3).
- ✓les bandes entre 1730 et 1750 cm^{-1} représentent les groupements carbonyles esters $COOCH_3$ et entre 1600 et 1630 cm^{-1} les ions carboxyles COO-.

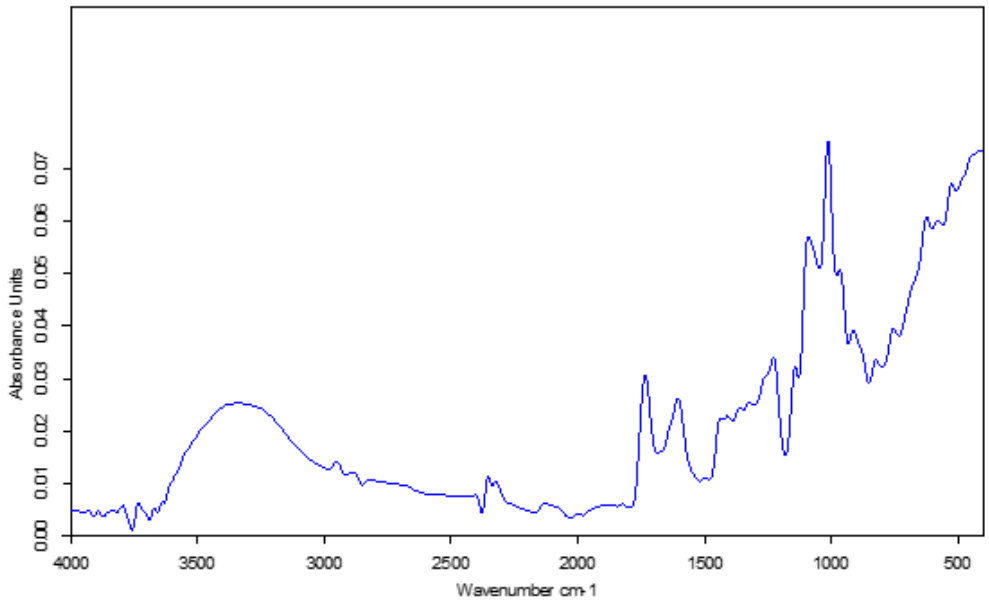


Figure IV.7 : Spectre FTIR de pectine native

B. Spectres FTIR des pectines modifiées

B.1. Modification par hydrolyse

Les spectres FTIR de la pectine native (P1) et la pectine modifiée par hydrolyse sont regroupés dans la figure IV.8.

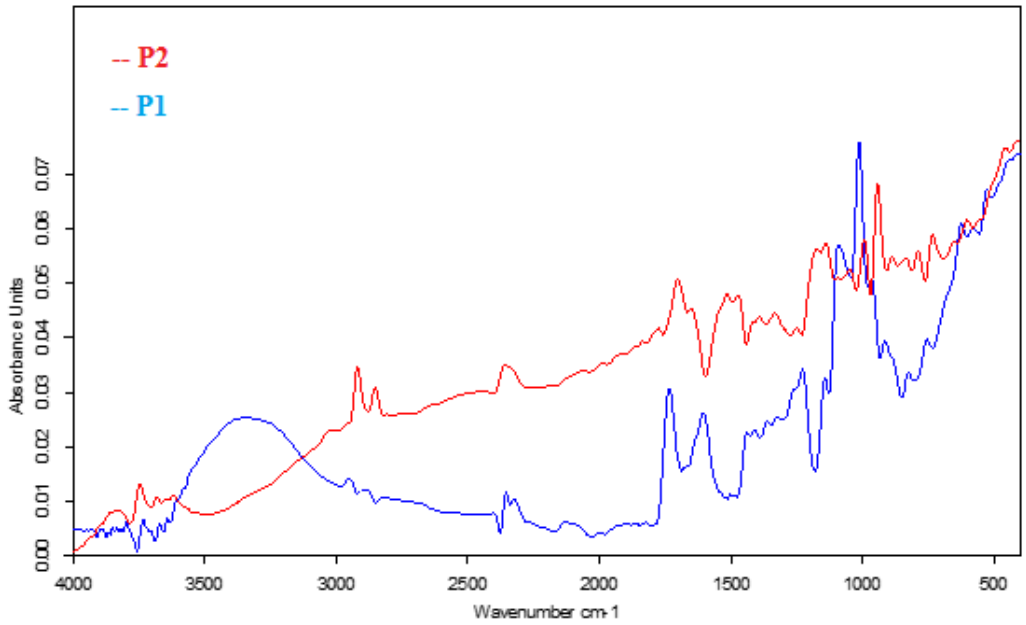


Figure IV.8 : Spectres FTIR des pectines

***P1** : Pectine native, **P2** : Pectine modifiée par hydrolyse*

L'analyse de la figure IV.8 montre que l'hydrolyse de la pectine mène à un changement de sa structure. Le spectre de la pectine modifiée (P2) montre une augmentation de l'intensité des bandes à 2800-3000 cm^{-1} par rapport au spectre de la pectine native (P1) ce qui justifie une augmentation en groupements CH. De plus, nous remarquons que la teneur en groupements carboxyle (COOH) diminue après hydrolyse ce qui est justifié par la diminution de l'intensité du pic entre 1600 et 1630 cm^{-1}.

B.2. Modification par amidation

Les spectres FTIR des pectines modifiées par amidation sont regroupées selon :

- Amidation en milieu homogène et milieu hétérogène
- L'amine C_{12} et C_{08}
- Le rapport pectine /amine pour les deux amines
- Le temps c'est-à-dire 1jour ,2 jours et 3jours

Les différents spectres FTIR des pectines amidées sont représentés sur les figures IV.9, IV.10, IV11, IV.12 et IV.13. L'amidation de la pectine avec des nalkylamines résulte dans l'apparition des nouvelles bandes d'absorption correspondantes aux nouveaux groupements substitués.

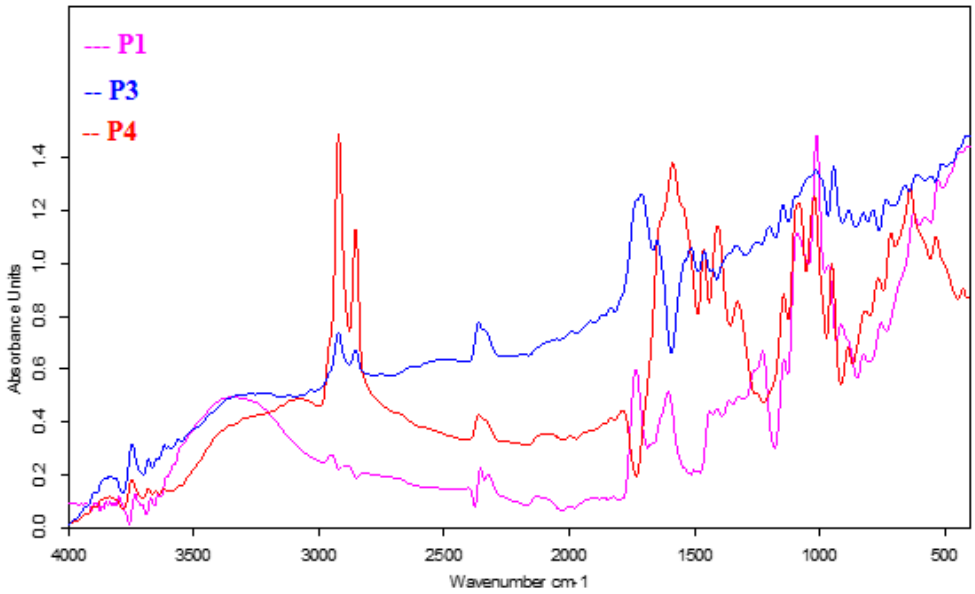


Figure IV.9 : Spectres FTIR des pectines

***P1** : Pectine native, **P3** : Pectine amidée en milieu hétérogène,*

***P4** : Pectine amidée en milieu homogène*

La figure IV.9 représente les spectres FTIR de la pectine native et des deux pectines amidées avec C_{12} sous les mêmes conditions opératoires (rapport pectine /amine : 1/2, pendant 3 jours mais en deux milieux différents ; homogène et hétérogène. L'analyse de la figure IV.9, nous permet de conclure que l'amidation de la pectine résulte dans l'apparition de nouvelles bandes entre 1500 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} assignés aux groupements CONHR substitués. Les deux spectres des pectines amidées **P3** et **P4** montrent, une bande d'absorption C-H plus intense, dans la région située entre 2800-2950 cm^{-1}, que celle de la pectine native. Ceci est sans doute expliqué par l'augmentation du contenu en liaisons C-H après l'amidation correspondant aux groupements CH_2 et CH_3 de la chaine carbonée de l'amine substituée. De plus, nous remarquons que l'amidation dans un milieu homogène est meilleure avec une bonne substitution comparée à celle réalisée dans un milieu hétérogène sous les mêmes conditions. Ceci est justifié par l'intensité des pics entre 2800-3000 cm^{-1} qui est importante dans l'amidation homogène comparée à l'amidation hétérogène.

La figure IV.10 représente les spectres FTIR des pectines amidées en étudiant l'effet du temps.

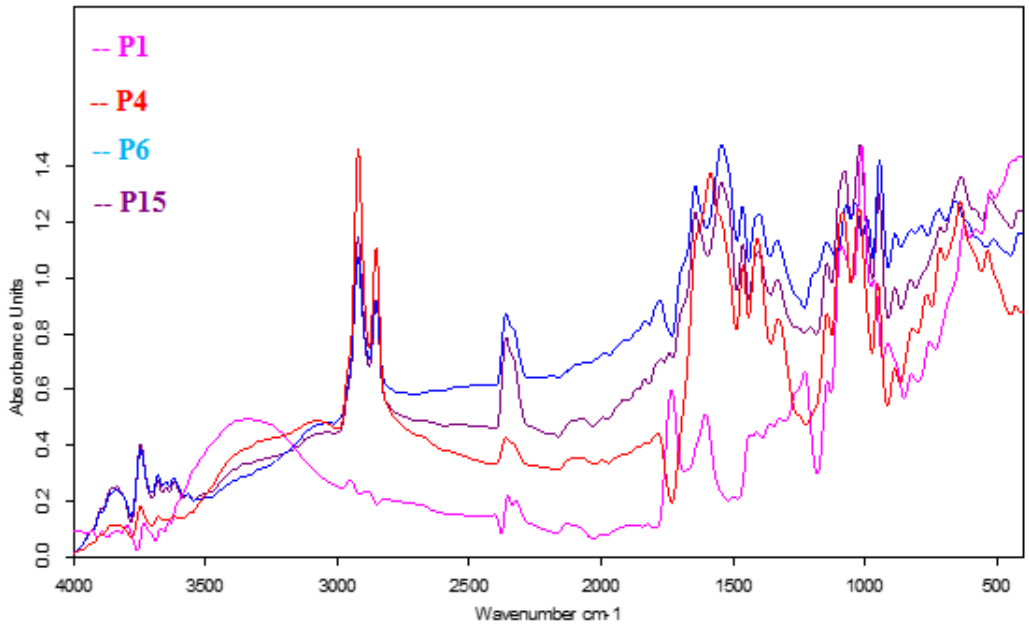


Figure IV.10 : Spectres FTIR des pectines

***P1** : Pectine native, **P4** : C_{12} / Rapport 1/2/ / 3 jours*

***P6** : C_{12} / Rapport 1/2/ / 1 jour, **P15** : C_{12} / Rapport 1/2/ / 2 jours*

L'analyse de la figure IV.10, nous permet de conclure que le temps de réaction a une influence significative sur le taux de substitutions des amines. Où nous constatons que l'intensité des pics entre 2800-3000 cm^{-1} est directement proportionnelle aux temps de réaction. De plus, le spectre de la pectine **P4** (3jours de réaction) montre une disparition de la bande entre 1730 et 1750 cm^{-1} ($COOCH_3$) et apparition d'une large bande entre 1500 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} (CONHR). Ce résultat permet de conclure que plus le temps de réaction augmente, plus le taux de substitution augmente.

Les résultats relatifs à l'étude de l'effet du rapport massique pectine/ amine, sur le processus d'amidation, sont représentés par les spectres FTIR de la figure IV.11.

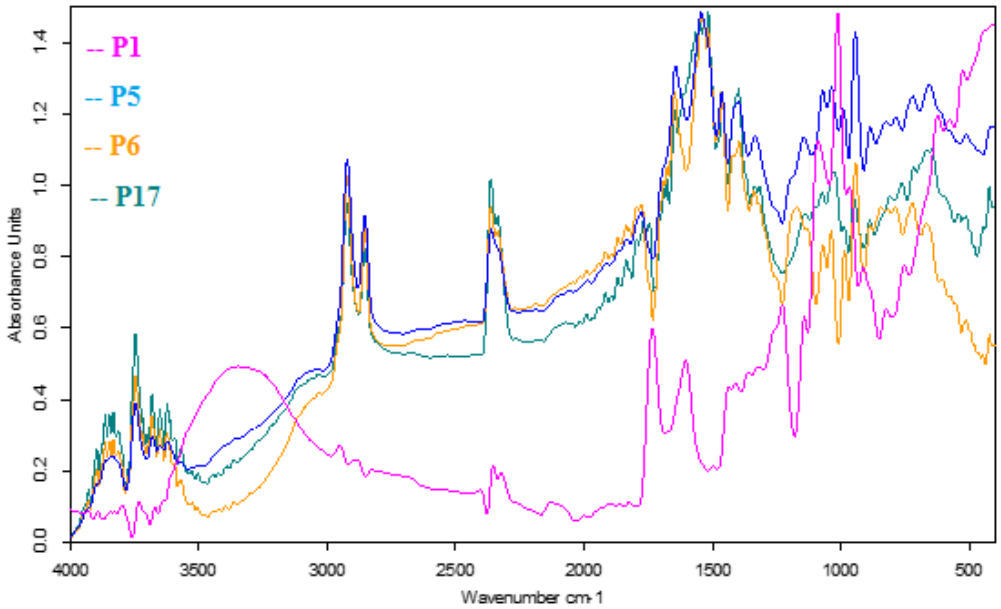


Figure IV.11 : Spectres de FTIR des pectines

***P1** : Pectine native, **P5** : C_{12} / Rapport 1/1/ / 1 jour*

***P6** : C_{12} / Rapport 1/2/ / 1 jour, **P17** :C_{12} / Rapport 1/5/ / 1 jour*

L'analyse de la figure IV.11 montre que l'augmentation du rapport massique pectine /amine de 1/1 à 1/2 mène à une amélioration du taux de substitution justifié par l'augmentation de l'intensité des pics entre 2800-2950 cm^{-1} pour les deux pectines amidées **P5** et **P6**. Par contre nous constatons que l'augmentation du rapport massique pectine/amine à 1/5 n'a pas abouti à une amélioration de la substitution comme le montre le spectre de la pectine amidée **P17**. Ceci peut être justifié par la saturation des sites impliqués dans la réaction de substitution.

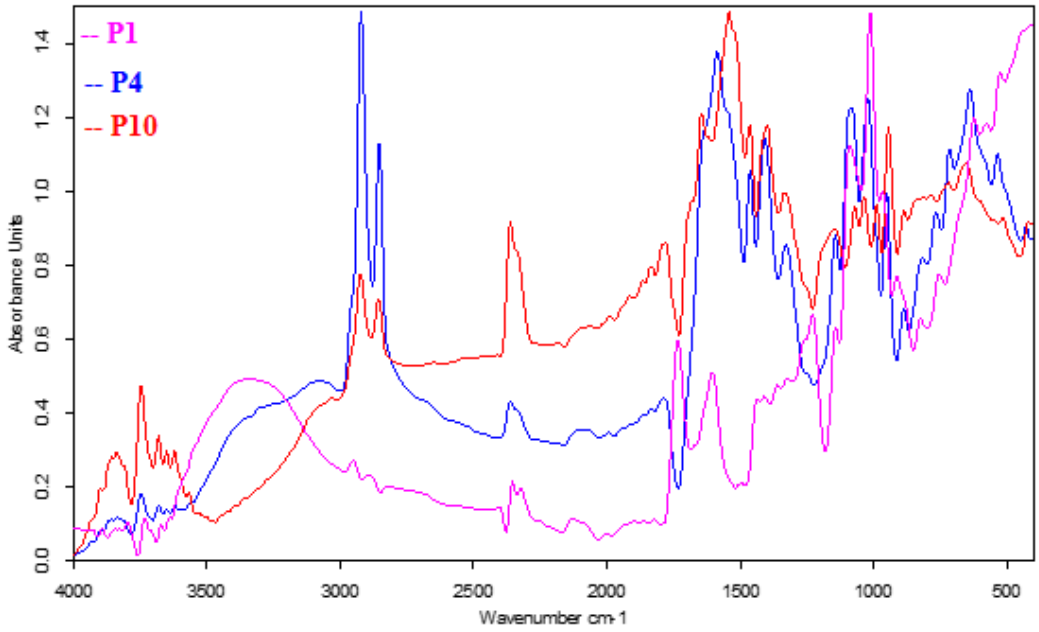


Figure IV.12 : Spectres FTIR des pectines

***P1** : Pectine native, **P4** : C_{12} / Rapport 1/2/ / 3 jours*

***P10** : C_{08} / Rapport 1/2/ / 3 jours*

La figure IV.12 représente les spectres FTIR des pectines amidées en utilisant deux amines de différentes longueurs de chaines alkyles : C_{12} et C_{08}. L'analyse de cette figure, montre clairement que l'intensité des pics dans la région entre 2930 et 2855cm^{-1}est proportionnelle à la longueur de la chaîne hydrocarbonée des n-alkylamines comme le montre les spectres des pectines amidées **P4** et P**10**.

IV.5.3.4. Détermination du degré d'estérification des pectines modifiées

Le degré d'estérification des pectines amidées a été déterminé par la méthode spectroscopique FTIR**.** Les bandes correspondant aux groupements carboxyliques estérifiés, COO-R (1749 cm^{-1}) et aux groupements carboxyliques libres, COO- (1630 cm^{-1}) ont été utilisées pour déterminer le degré d'estérification, selon l'équation IV.5. Comme le DE est défini comme le (nombre de groupes carboxyliques estérifiés / nombre de groupes carboxyliques totaux) x 100, il est déduit que le rapport des bandes (équation IV.5) devrait être proportionnel au degré d'estérification **[71]**. Le DE est donné par l'équation suivante :

$$DE\ \% = \frac{A1749}{(A1740 + A1630)} \times 100 \qquad \textbf{(IV.5)}$$

Les résultats des degrés d'estérifications des différentes pectines modifiées sont illustrés dans le tableau IV.8. Le DE de la pectine native déterminé par la méthode spectroscopique est de l'ordre de 77.14%.

Tableau IV.8 : Degrés d'estérifications des différentes pectines modifiées

Pectine	**P2**	**P3**	**P4**	**P5**	**P6**	**P7**	**P8**	**P9**
DE (%)	35.29	44.35	52.63	27.19	39.47	48.88	38.09	37.72
Pectine	**P10**	**P11**	**P12**	**P13**	**P14**	**P15**	**P16**	**P17**
DE (%)	40.12	50	54.87	36.91	40	50.31	47.16	35.07

L'analyse des résultats donnés sur le tableau IV.8 montre, que la modification de la pectine par hydrolyse mène à un changement de sa structure en termes de son DE qui diminue de 77.14% de la pectine native au 35.29% de la pectine P2. De plus, la détermination des DE des différentes pectines amidées montre que tous les dérivés de pectine ont des DE inférieures à celui de la pectine native. Ces résultats confirment bien que la substitution des amines s'effectue au niveau des groupements méthylesters comme le suggère beaucoup de travaux cités dans la littérature **[72, 73]**.

IV.5. 4. Détermination du poids équivalent (EqW)

Le poids équivalent a été déterminé selon la méthode décrite par Ranganna **[74]**. L'échantillon de pectine (0,25 g) a été pesé dans une fiole conique de 250 ml; suivi de l'addition de 5 ml d'éthanol, 0,5 g de chlorure de sodium et 100 ml d'eau. Le mélange a été agité jusqu'à dissolution puis 3 gouttes de rouge de phénol ont été ajoutées et la solution a été titrée contre 0,1 N de NaOH jusqu'à une couleur pourpre au point final. Cette solution de neutralisation a été stockée pour la détermination de teneur en méthoxyle. Le poids équivalent est exprimé par la relation suivante :

$$\textbf{Poids équivalent} = \frac{\boldsymbol{poids\ \ de\ l'échantillon\ de\ pectine \times 100}}{\boldsymbol{Vol\ .d'alcali \times Normalité\ d'alcali}} \qquad \textbf{(IV.6)}$$

Note : *Il est à noter que ce test est réalisé seulement pour la pectine native et les dérivés de pectines solubles.*

Les principaux résultats sont présentés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Poids équivalent des pectines

Pectine	**P1**	**P3**	**P14**
Poids équivalent g/eqg	208.33	73.52	227.27

Ces résultats montrent que l'amidation de la pectine mène à une modification de son poids équivalent. De plus les résultats obtenus sont faibles par rapport à ceux obtenus par Suman R. et al. (2015) qui ont enregistrés des poids équivalents allant jusqu'à 600 g/eqg pour des pectines natives de différentes sources **[75]**.

IV.5.5. Mesure de la tension de surface

La tension superficielle est un paramètre physicochimique important qui permet la caractérisation des tensioactifs. Les mesures de tensions de surfaces ont été réalisées grâce à un tensiomètre CSC de type Du Nouy (Du Nouy 70545) (Figure IV.13) en utilisant la technique d'arrachement de l'anneau et en opérant à la température ambiante (23°C).



Figure IV.13 : Tensiomètre à arrachement d'anneau

Les solutions des pectines amidées et la pectine native ont été préparées dans l'eau distillée à une concentration de 2.5 g/l (Figure IV.14) sous agitation continue pendant 24h avant d'être analysées.



Figure IV.14 : Solutions des pectines à 2.5 g/l

Les résultats de la tension superficielle (TS) d'eau distillée, de la pectine native (P1) et les différentes pectines modifiées sont illustrés sur les figures IV.15 et IV.16.

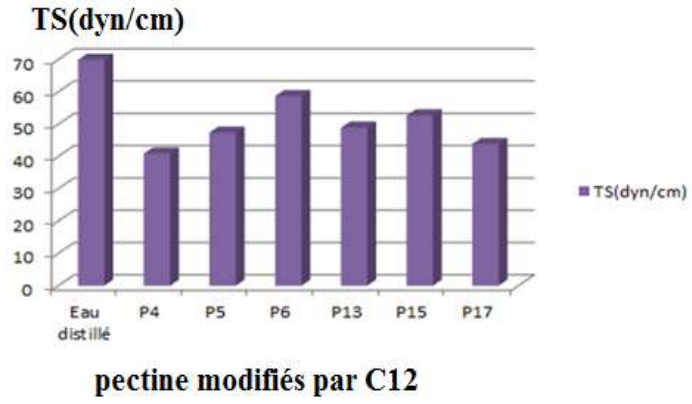


Figure IV.15 : Tension de surface des dérivés amidés par C_{12}

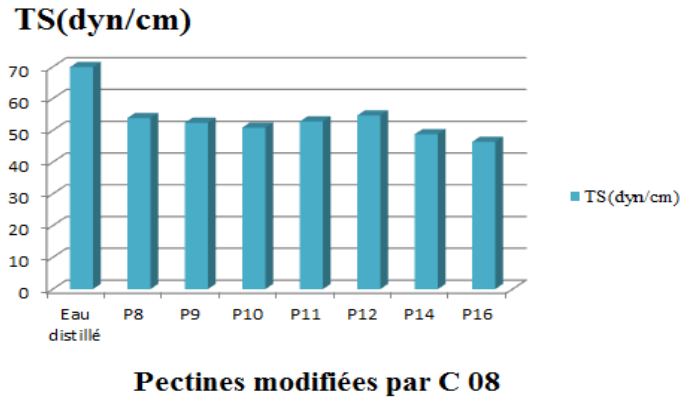


Figure IV.16 : Tension de surface des dérivés amidés par C_{08}

L'analyse des résultats de la mesure des tensions superficielles de la pectine native et des pectines amidées nous a permis de tirer les points suivants :

- ✓La pectine native mène à une diminution de la tension de surface avec une valeur de 55.6 dyn/cm comparée à celle d'eau distillée qui est de l'ordre de 69.7 dyn/cm. Ce résultat confirme les propriétés tensioactives des pectines natives comme rapportées dans la littérature.
- ✓Toutes les pectines amidées provoquent une diminution de la tension de surface comparée à celle trouvée pour la pectine native.
- ✓La meilleure tension de surface est enregistrée pour la pectine amidée **P4** *(C_{12}, milieu homogène, rapport 1/2, 3 jours)* qui est de l'ordre de 40.9 dyn/cm. Ces résultats montrent que les dérivés amphiphiles des pectines obtenus possèdent un bon caractère tensioactif.
- ✓Une bonne valeur de la tension de surface est enregistrée également dans les alentours de 46.4 dyn/cm la pectine amidée **P16** *(C_{08}, milieu homogène, rapport 1/1, 1 jour)*.
- ✓Les bonnes diminutions de la tension de surface montrent que les dérivés des pectines sont des molécules amphiphiles possédant un bon caractère tensioactif.

IV.5.6. Efficacité émulsifiante

Pour étudier le pouvoir émulsifiant des pectines amidés, des émulsions de types huile dans eau (H/E) ont été préparées en ajoutant 10 ml d'huile de ricin à 10 ml de pectine (2.5 g/l), le mélange est homogénéisé avec un homogénéiseur de type Ultraturrax à une vitesse de 20500 trs /min pendant 5 minutes. Le volume total (Vt) et le volume de la couche d'émulsion (Ve) ont été mesurés. L'activité émulsifiante (EA) a été calculée en utilisant la relation IV.7.

$$\mathbf{EA\ (\%)= \frac{Ve}{Vt} \times 100} \qquad \mathbf{(IV.7)}$$

La stabilité des émulsions a été estimée à trois intervalles du temps différents : après 5 min, 1 heure, 24 heures et une semaine en mesurant la hauteur de la couche huileuse et la couche d'émulsion.

La stabilité d'émulsion a été calculée par la formule IV.8.

$$\boldsymbol{ES}\ (\%) = \frac{V_f}{V_i} \times \mathbf{100} \qquad \mathbf{(IV.8)}$$

Avec : V_i : volume initiale de la couche d'émulsion

V_f : volume finale de la couche d'émulsion après stockage

La figure IV.17 représente les différentes émulsions formulées.



Figure IV.17 : Emulsions des pectines modifiées

L'analyse de la figure montre clairement que toutes les formulations préparées subissent une séparation de phase immédiate. Donc les émulsions préparées ne sont pas stables. Ceci peut être expliqué soit par :

- La nature d'huile utilisée,
- Les proportions de la formulation
- Le faible pouvoir émulsifiant des dérivés des pectines synthétisés.

Les principaux résultats relatifs aux mesures d'activité émulsifiante des dérivés de pectines sont présentés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10: Résultats des activités émulsifiantes des pectines modifiées

Echantillons des pectines	**EA (%)**
P1	**26.5**
P2	**22.5**
P4	**26.5**
P5	**32**
P6	**34**
P8	**34**
P9	**34.5**
P10	**30.5**
P11	**27**
P12	**28**
P13	**29.5**
P14	**28**
P15	**28**
P16	**29**
P17	**32**

L'analyse des résultats présentés dans le Tableau IV.10 montre que l'amidation de la pectine mène à une amélioration de son activité émulsifiante. Nous constatons ainsi que l'activité émulsifiante est augmentée de 26.5% pour la pectine native jusqu'à 34% comme valeur maximale enregistrée pour les pectines amidées P6 et P8. Ces résultats nous permettent de conclure que l'hydrophobisation des pectines aboutie à la synthèse des dérivés amphiphiles dotés de propriétés d'émulsification considérables.

En ce qui concerne la stabilité d'émulsion, l'analyse des résultats présentés dans le Tableau IV.11 nous permet de tirer les points suivants :

- La stabilité d'émulsions dépasse 95% après 5 min de stockage à la température ambiante et ceci pour la pectine native et ses dérivés.
- Après 1 heure de stockage, la stabilité de la pectine native baisse à 94%, alors que pour les pectines modifiées, elle varie entre 76% et 92%.
- Après 24h et une semaine de stockage à la température ambiante, la stabilité de la pectine native reste toujours constante (90.9%), alors que celles des pectines modifiées

diminuent légèrement à une valeur minimale de l'ordre de 72% obtenue pour l'émulsion de la pectine P9 après une semaine de stockage.

- La stabilité d'émulsion qu'est de l'ordre de 90.74% est enregistrée pour la pectine P4 après 24h et même une semaine de stockage.

D'après ces résultats, nous constatons que tous les dérivés obtenus montrent un bon niveau de stabilité des émulsions à la température ambiante.

Tableau IV.11 : Résultats de la stabilité des émulsions des pectines

	5 min	**1 heure**	**24 heures**	**7 jours**
P1	96.36	94.54	92.27	90.9
P2	95.55	88.88	88.88	86.66
P4	98.14	92.59	90.74	90.74
P5	98.46	76.92	76.92	76.92
P6	88.23	77.94	76.47	75
P8	97.05	82.35	80.88	80.88
P9	98.55	79.71	75.36	72.46
P10	98.36	81.96	80.32	77.04
P11	98.14	81.48	81.48	77.77
P12	98.24	82.45	82.45	82.45
P13	98.30	88.13	84.74	84.74
P14	100	82.14	80.35	80.35
P15	89.28	83.92	82.14	82.14
P16	91.37	87.93	86.20	86.20
P17	98.43	90.62	90.62	76.56

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre on essaie de réaliser la modification chimique de pectine de citron par deux méthodes :l'hydrolyse séquentielle basique et acide et l'amidation homogène et hétérogène par divers amine(Dodecylamine $CH_3(CH_2)_{11}NH_2$ et Octylamine $C_8H_{19}N$) et on intéresse beaucoup sur l'amidation homogène par des différents rapport de pectines – amines (1/1 ,1/2 et 1/5) et dans différent temps (1jr, 2jrs et 3jrs) et on peut conclure que l'amidation homogéne est la meilleure avec Dodecylamine.

Conclusion générale

Ce présent travail a pour objectif de valoriser un extrait d'une plante naturelle dans l'élaboration d'une nouvelle substance d'origine polysaccharidique ayant des propriétés tensioactives et ceci par modification chimique. Il s'agit d'un polysaccharide végétal qui est la pectine de citron.

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

- La première consiste en une caractérisation physicochimique de la pectine industrielle de citron utilisée (degré d'estérification, humidité, Taux de cendre, FTIR…). Les résultats obtenus ont montré qu'on était en présence de pectine hautement méthylée avec un degré d'estérification supérieur à 50% qui est de l'ordre de 60 % avec une teneur en humidité égal à 16.6%. la caractérisation par la spectroscopie FTIR confire la présence des groupements fonctionnels (COOH et $COOCH_3$) caractéristiques des substances pectiques.

- La deuxième partie est consacrée à la modification chimique de pectine par hydrolyse séquentielle bassique et acide .Les résultats trouvés ont montré que le DE est diminué après hydrolyse ce qui confirme le changement de la structure de la pectine. De plus l'analyse par la spectroscopie FTIR révèle la présence de nouvelles bandes à 2800 cm^{-1} correspondantes aux liaisons CH des groupements CH_2 et CH_3.

- La troisième partie est consacrée a l'amidation de pectine par deux méthodes : une en milieu hétérogène (biphasique) et l'autre en milieu homogéne (monophasique) par deux amines : le dodecylamine et l'octylamine et sous l'influence de différents paramètre à savoir le rapport massique pectine/amine (1/1, 1/2 et 1/5) et e temps (1 jours, 2 jours et 3 jours). Les résultats trouvés ont montré que le DE est diminué après l'amidation de 77% pour la pectine native à 27% pour la pectine amidée P5 modifiée en milieu homogène avec un rapport 1/1 et pendant 1 jour. Ces résultats confirment la réaction de substitution des groupements COONHR. De plus ces résultats ont montrés

que l'amidation dans un milieu homogène par le n-dodecylamine est meilleure comparée à celle réalisée dans un milieu hétérogène.

- Enfin dans la quatrième partie, nous avons opté pour la détermination des propriétés de surfaces et émulsifiantes des pectines amidées. Les résultats de la tensiométrie, ont montrés que les dérivés amidés représentent une nouvelle classe de macroamphiphiles dotées de bon caractère tensioactif avec une valeur de la tension de surface minimale de l'ordre de 40.9 dyn/cm. De plus, L'étude des propriétés émulsifiantes des dérivés amidés de pectines, réalisé par la mesure du pouvoir émulsifiant et la stabilité de l'émulsion, a permis d'enregistrer un pouvoir émulsifiant de l'ordre de 34.5% et une bonne stabilité des émulsions allant jusqu'au 90.75%.

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

- ✓ étudiant la modification dans un milieu monophasique en étudiant l'influence de d'autres paramètres comme la nature du solvant, la température ……..
- ✓ utilisant les moyens de caractérisations les plus appropriées surtout en ce qui concerne la détermination des degrés de substitution (degré d'amidation…).