REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

NECHACHDA HAMIDA
BOUAOUD YACINE

Thème :

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE DERIVIE D'UN BIOPOLYNERE

Soutenue publiquement le :... /09/2020, Devant le jury composé de :

Dr. Lefnaoui Sonia	Grade : MCA	UYFM	Présidente
Dr. Rebouh Samia	Grade : MCA	UYFM	Examinatrice
Dr.Yahoum madiha	Grade : MCB	UYFM	Encadreur
Mme Toumi Selma	Doctorante	UYFM	CO-Encadreur

Année universitaire : 2019/2020


بسم الله الرحمن الرحيم



REMERCIEME

Tout d'abord, je voudrais remercier ALLAH Tout-Puissant qui m'a donné suffisamment de force et de courage pour pouvoir faire ce travail ainsi que pour dépasser toutes les difficultés... Alhamdoulillah.

Nous adressons notre gratitude à notre promotrice de ce mémoire Dr. MADIHA MELHA YAHOUM POUR la confiance qu'elle nous a accordé, son soutien et ses conseils tout au long de cette recherche ainsi que pour son encouragement.

Un grand merci a notre Co-promotrice madame TOUMI SELMA pour les conseils concernant la base de travail, ils ont grandement facilite notre travail.

Nos sincères remerciements vont au Dr. LEFNAOUI SONIA, Maitre de conférence classe A à l'université de Médéa pour avoir accepté de présider ce jury.
On adresse également nos remerciements au Dr. REBOUH Samia maitre de conférence classe A à l'université de Médéa pour avoir accepté d'examiner ce travail. Nos sincères remerciements vont à Melle. HAMIOUDA Sarah .

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de biologie FACULTE DE SCIENCE de l'université de Médéa. Je tiens donc à remercier l'ensemble du personnel m'ayant aidé et soutenu pendant la mise en œuvre de mes travaux.

Finalement, nous exprimons chaleureusement notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenu et encouragé. Ainsi que a tous les professeurs qui ont contribué à notre réussite dans notre parcours universitaire de loin ou de près....

Dédicace

Je dédie ce travail qui est le couronnement de toutes les années de mon étude :

A mon très cher père «el ouzdad » allah yerehmo qui peut être fier

Merci Papa pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent

Jusqu'à maintenant … Que Dieu ait pitié de vous

A mes douce mères « safia, kheira » , qui ont œuvrent pour ma réussite de par son amour, ses soutien, tous ses sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute ses assistance pour moi.

A ma soeur naima mon trésor et mes frères MALIK, FATHI, ABD EL KADER et mon jumeau ALI KANOUZ

A ma belle sœur NAWEL

A mes nièces : ANIA, ROUFANE, NOURSINE ET RAOUANE

A mon cousin ABD EL KADER et AMINE

A tout la famille NECHACHDA, AMOURA, KHELFI.

A qui, ma vie n'aurait pas du sens sans eux et qui m'ont apporte leur support moral tout au long de ma démarche :

Mes sœurettes IMANE, AMIRA.AMIR, SAMIA, IMANE, ABIR, KAOUTHER et ma amie d'enfance IKRAM

Sans oublier :ANFEL, NOZA, MARWA.HASSINA.

A à toute mes amies de ma promo 2020 de chimie macromoléculaire.

A mon binôme BOUAOUD YACIN et a tous mes proches et tous ceux qui, de prés ou de loin.

Hamida

Dédicace

Je tiens a dédier ce modeste travail a tous ceux qui tiennent place dans mon cœur :

A ma tres chere mere YAMINA pour son amour ,ses sacrifices, son soutien et sa patience .

A mon cher père AMER allah yerhmo.

A ma petite famille sur leur patience.

A mon cher fils AHMED.

A mes chères sœurs et frères pour leur encouragement et amours.

A le3djouz.

A tous ceux qui m'ont aide de près ou de loin pour finaliser ce travail.

A deuxième famille au travail a IDJ(bmr).

A tous mes amis :
KAMEL,MOUNIR,MOHAMED,AMIR,KHOULOUD,POPOTA, YOUCES,MOURAD,SALAH,SALIM, DJALIL,SAMSUNG,H.SARAH,DJILALI,DADRO,ELHADJ FARID et DJAMEL.

Et bien sur a ma binôme NECHACDA HAMIDA.

A tous mes amis de macromoléculaire (2019-2020).

Yacine

ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو التوصيف الفيزيائي الكيميائي لمشتق البوليمر الحيوي لا سيما صمغ الكزانثان ، وهو متعدد السكريات أنيوني قابل للذوبان في الماء.لقد تم صنع عدة مشتقات الكيل الكزنتان من خلال تفاعل الأسترة في وسط قاعدي مع نسب مولارية بوليمر / كاشف ستخضع جميع المشتقات المركبة المطورة لاختبارات الخصائص الفيزيائية والكيميائية مثل تحليل الأشعة تحت الحمراء وقياس الموصلية ونقطة الانصهار وقوة الاستحلاب لسوء الحظ في أعقاب وباء كوفيد 19 لم يتم إنجاز العمل

الكلمات المفتاحية : البوليمر الحيوي ،متعدد السكريات المعدلة، صمغ الكزانثان ، الاسترة ، المستحلب.

RESUME

L'objectif du présent mémoire est la caractérisation physico-chimique d'un dérivé de biopolymère notamment la gomme xanthane, qui est un polysaccharide anionique hydrosoluble. Différents dérivés alkyles xanthane (RX) seront synthétisés par une réaction d'estérification en milieu basique avec différents rapports molaires (polymère/réactif). Tous les produits synthétisés développés subiront des tests de caractérisation physico-chimique tels que l'analyse infrarouge, la conductimétrie, le point de fusion et le pouvoir émulsifiant. Suite à la pandémie du COVID-19, le travail n'a malheureusement pas pu être réalisé.

Mots clé : Biopolymère, Polysaccharides modifiés, la Gomme Xanthane , Estérification, Emulsion .

Abstrat

The objective of this brief is the physicochemical characterization of a biopolymer derivative including xanthan gum, which is a water-soluble anionic polysaccharide. Different alkyl xanthan (RX) derivatives will be synthesized by an esterification reaction in a basic medium with different molar ratios (polymer / reagent). All synthesized products developed will undergo physico-chemical characterization tests such as infrared analysis, conductimetry, melting point and emulsifying power. Unfortunately, following the COVID-19 pandemic, the work could not be done.

Keywords: Biopolymer, Modified polysaccharides, Xanthan Gum, Esterification, Emulsion.

REMERCIEMENTS

DEDICACES

RESUME

TABLE DE MATIERE

LISTE DE FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE **01**

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.INTRODUCTION **03**

I.2 LES POLYSACCHARIDES **03**

I.2.1 Définition **0 3**

I.2.2 Classification des polysaccharides **03**

I.2.2.1 Classification des polysaccharides selon leurs structures **04**

a. Homopolysaccharides **04**

b. Hétéropolysaccharides **04**

I.2.2.2 Classification des polysaccharides selon leurs sources **04**

a. Polysaccharides d'origine animale **04**

b. Polysaccharides d'origine végétale **04**

c. Polysaccharides d'origine microbienne **04**

a) Polysaccharides fongiques **04**

b) Polysaccharides bactériens **04**

d. Polysaccharides alguale **05**

I.2.2.3 Classification des polysaccharides selon leur charge **05**

Les polysaccharides anioniques **05**

Les polysaccharides cationiques **05**

Les polysaccharides non-ioniques **05**

I.3 Propriétés fonctionnelles des polysaccharides **05**

I.3.1 Les propriétés d'écoulement **05**

I.3.2 Gélification **06**

I.4 Dispersion des polysaccharides **06**

I.5 POLYSACCHARIDES MODIFIES **06**

I.6.1 Estérification par utilisation des dérivés d'acides carboxyliques ou l'alkyle halogénure hydrophobe **07**

I.6 LES GOMMES **08**

I.6.1 Définition **08**

I.6.2. Avantages et inconvénients **08**

I.6.3. Classification **08**

1.6.3.1. En fonction de la charge **09**

a. Gommes Anioniques **09**

b. Gommes cationiques **09**

c. Gommes non-ioniques **09**

1.6.3.2. En fonction de la source **09**

I.7 GOMME DE XANTHANE **10**

I.7.1 GENERALITE **10**

I.7.2 Structure de la gomme xanthane **11**

I.7.3 Propriétés de la gomme xanthane **12**

I.7.4 Application de la gomme xanthane **13**

I.7.5 Production de la gomme xanthane **13**

I.8. EMULSIONS **15**

I.8.1 Definition **15**

I.8.2. Classification des émulsions **15**

I.8.2.1.les émulsions simples **15**

I.8.2.2. les émulsions multiples **16**

I.8.2.3. Les émulsions mixtes **16**

I.8.3. Mécanisme d'instabilité des émulsions **16**

a) Floculation **17**

b) Coalescence **17**

c) Crémage ou sédimentation **17**

d) Mûrissement d'Ostwald ou diffusion **17**

e) Inversion de phases **17**

I.8.4.Techniques de stabilisation des émulsions **18**

I.8.4.1.Stabilisation rhéologique **18**

I.8.4.2.Stabilisation stérique **18**

I.8.4.3. Stabilisation électrostérique **19**

I.8.4.4.Stabilisation électrostatique **19**

I.8.5. Emulsions stabilisées par des polysaccharides **20**

I.8.5.1. Stabilisation sans adsorption aux interfaces **19**

I.8.5.2. Stabilisation avec adsorption aux interfaces **19**

I.8.6. Applications des émulsions **20**

I.9. CONCLUSION **21**

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALE

II.1 INTRODUTION **22**

II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS **22**

II.2.1. Appareillage **22**

II.2.2 Produits chimiques utilisés **23**

II.2.3 Biopolymère : Gomme xanthane **23**

II.3. METHODES **23**

II.3.1 Principe **23**

II.3.2. Protocole réactionnel de modification de la gomme xanthane **24**

II.3.3. Caractérisation physico-chimique des dérivés alkyl-xanthane (RX) **25**

II.3.3.1. Identification par FTIR **25**

II.3.3.2. Point de fusion **25**

II.3.3.3. Mesure de Conductivité **25**

II.3.3.4. Pouvoir émulsifiant **26**

1. Préparation des émulsions **26**

2. Caractérisation des émulsions **27**

a. Contrôle macroscopique **27**

b. Stabilité de l'émulsion **27**

c. Aspect microscopique **27**

d. La viscosité **28**

II.4.CONCLUSION **28**

Conclusion générale **29**

Références bibliographiques

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure .I.1 Différentes réaction d'éthérification (a,b,c)et estérification (d,e,f) des polysaccharides. 07

Figure .I.2 Estérification de polysaccharides neutres avec l'acide carboxylique hydrophobe. (i) dérives avec un anhydride d'acyle ou (ii) un acyle halogénure. 08

Figure .I.3 Formule de l'unité monomériques de(a) la gomme guar, (b) la gomme de caroube et (c) la gomme d'acacia. 09

Figure .I.4 Structure chimique du xanthane. 11

Figure .I.5 Procède de production de la gomme xanthane. 14

Figure .I.6 Représentation schématique d'une émulsion :a)huile dans Eau. b) Eau dans huile. 15

Figure .I.7 Les différents types d'émulsion. 16

Figure .I.8 Mécanismes de déstabilisation des émulsions H/E. 18

Figure .I.9 Schématisation de la stabilisation stérique. 19

Figure .I.10 Représentation schématique de la double couche et potentiel pour une particule chargée positivement. 19

CHAPITRE II : MATHERIEL ET METHODE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure .II.1 Appareillage utilise dans l'expérience. 24

Figure .II.2 Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FTIR. 25

Figure .II.3 Rhéogrammes pour les divers fluides. 28

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALE

Tableau .II.1	Appareillage utilisé dans la synthèse et la caractérisation physico-chimique.	**22**
Tableau .II.2	Produit et réactifs chimiques utilisée.	**23**
Tableau .II.3	Propriétés physico-chimiques de la gomme xanthane	**23**

CA	Calcium
d 2	La densité de la phases dispersante
d 1	Densité de la phase dispersée.
DMF	Diméthylformamide
E/H	Léau dans huile
E/H/E	Eau dans huile dans eau.
E-coli	Escherichia coli
FTIR	Fourier Transformed Infra Red spectroscopy
GX	Gomme xanthane.
H/E	Huile dans l'eau
H/E/H	Huile dans l'eau dans huile
M	Masse molaire
MG	Magnésium
M-H	Mueller Hinton
NaOH	Hydroxyde de sodium.
η	Viscosité de la phase dispersante
r	Rayon de la particule exprimé.
RX	Alkyl de xanthane.
Staph	Staphylococcus aureus
Uv-visible	Ultra-violet visible
VIH	Virus de l'immunodéficience humaine
Vv	La vitesse du crémage d'une particule

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante, Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation [1]. Les polymères naturels peuvent être généralement divisés en différentes catégories, y compris les polysaccharides, les protéines et les acides nucléiques. Les polysaccharides sont définis comme des structures glucidiques polymériques composées d'unités mono-osidiques répétitifs reliées par des liaisons glycosidiques.

Les polysaccharides sont des polymères constitués d'un enchainement de molécules dont les unités structurales de base sont des monomères de sucres. Ces macromolécules sont généralement hydrophiles et hydrosolubles. Ils disposent de plusieurs ressources provenant des algues, des plantes, des micro-organismes et des animaux [2].

En tant que biopolymères naturels, les polysaccharides sont stables, non toxiques, biodégradables et biocompatibles.

Les biopolymères tels que les protéines les polysaccharides sont des exemples de stabilisants et émulsifiants naturels utilisé dans la formulation d'émulsions grâce à leurs propriétés de surface et de gélification [3],en augmentant la viscosité de la phase continue aqueuse. Quelques polysaccharides possèdent une activité de surface et sont alors capables de stabiliser les émulsions en s'adsorbant à l'interface entre les deux liquides [4], il s'agit de la stabilisation stérique. C'est le cas de la gomme xanthane (GX), qui épaissit la phase aqueuse externe de l'émulsion et est alors capable de ralentir le rapprochement des gouttelettes lipidiques.

La gomme xanthane est un hétéropolysaccharide anionique ramifié, ayant des propriétés rhéologiques exceptionnelles et qui trouve des applications industrielles nombreuses et variées, principalement dans le secteur alimentaire, mais aussi dans les secteurs de la pharmacie, de la pétrochimie, des cosmétiques et des détergents. Dès son introduction sur le marché, la gomme xanthane a présenté un vif intérêt dans des domaines aussi variés que l'alimentaire, la chimie et la récupération assistée du pétrole. La gomme xanthane n'est pas un produit nouveau dans le monde des biotechnologies. Sa commercialisation a commencé dans les années 60 et fut le deuxième polysaccharide d'origine microbienne à être commercialisé après le dextrane [5].

La modification chimique des biopolymères hydrophiles par fixation de groupements hydrophobes leurs apporte un caractère amphiphile qui leurs confèrent de nouvelles propriétés physico-chimiques, liées d'une part à leur capacité d'auto-organisation en solution aqueuse et

d'autre part à leurs propriétés d'adsorption aux interfaces séparant une phase liquide aqueuse d'une phase liquide nettement moins polaire [6].

L'une des méthodes de modification hydrophobe des polymères qu'on s'est choisi d'étudier sur la gomme de la xanthane, est la réaction de modification par estérification.

Ce travail a pour principal objectif la caractérisation physico-chimique d'un dérivé de biopolymère (xanthane). Ce mémoire a donc été structuré en trois parties principales :

Le premier chapitre de ce manuscrit consiste en une recherche bibliographique sur les polysaccharides et les gommes, en particulier la gomme xanthane. La modification des polysaccharides a également été abordée ainsi que l'intérêt de la modification chimique et son influence sur les propriétés structurales et fonctionnelles des polysaccharides.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des techniques expérimentales où sont présentés, le matériels et les méthodes utilisé pour la synthèse et la caractérisation tels que : l'analyse infrarouge, la détermination du point de fusion et mesure de conductivité ainsi que l'investigation du pouvoir émulsifiant.

Un troisième chapitre, devant comporter l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations n'a malheureusement pas pu voir le jour. Suite à la pandémie du COVID-19, le travail expérimental n'a malheureusement pas pu être réalisé. Un confinement partiel a été instauré et des mesures sanitaires nécessaires pour lutter contre la propagation du virus ont été prises, comportant le gel de toute activité pédagogique et la fermeture des laboratoires de l'université.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.I. INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, l'utilisation des polymères naturels et de leurs dérivés s'accroit dans de très nombreux domaines dans un souci de développement des ressources renouvelables et des procédés de chimie verte. Ils sont regroupés en trois grandes classes :les protéines, les élastomères hydrocarbonés et les polysaccharides [8].

Les polysaccharides sont les plus populaires pour la préparation de matériaux (nanoparticules, films et membranes …). Ils sont biodégradables, biocompatibles, et leur coût de production est généralement faible. Ils peuvent être d'origine végétale : plantes (cellulose, pectine, amidon), algale (agar-agar, alginate, Carraghénane) ou bactérienne (gomme gellan, gomme xanthane, alginate).

Ce chapitre présente tous les concepts théoriques nécessaires et nécessaires avant de réaliser ce travail à commencer par la présentation des polysaccharides, puis des gommes et spécialement la gomme xanthane ainsi que les méthodes de modification des polysaccharides modifiés.

I.2 POLYSACCHARIDES

I.2.1 Définition

Les polysaccharides sont des polymères constitués d'un enchainement de molécules dont les unités structurales de base sont des monomères de sucres. Ce sont des polymères de haut poids moléculaire résultant de la condensation d'un grand nombre d'oses. Chaque ose est lié à son voisin par l'intermédiaire d'une liaison osidique formée par élimination d'une molécule d'eau entre l'hydroxyle hémiacétalique en C1 d'un ose et d'un quelconque des hydroxyles de l'autre molécule osidique [9]. Ils peuvent être chargés ou neutres, l'existence de charges leur confère des propriétés physico-chimiques remarquables qui donne lieu à de nombreuses applications dans les domaines de l'agro-alimentaire, de la médecine, des cosmétiques …etc. [10] Ce sont des sucres complexes, formés d'un grand nombre (jusqu'à 500) de molécules simples, soit de même nature chimique (homopolysaccharide), soit de plusieurs types de sucres simples liés ensemble (hétéroplysaccharides).

I.2.2 Classification des polysaccharides

Les polysaccharides peuvent être classés selon plusieurs critères, notamment : leur charge, leur structure et leur origine.

I.2.2.1 Classification des polysaccharides selon leurs structures

a. Homopolysaccharides

Les homopolysaccharides se composent d'un seul type de monosaccharide. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de leur unité monosaccharidique. Par exemple, les glucanes sont des polymères de glucose et les galactanes sont des polymères de galactose [11].

b.Hétéropolysaccharides

Les hétéropolysaccharides sont des molécules de haut poids moléculaire contenant au moins deux paires de monosaccharides formant un motif de base polymérisé [12].

I.2.2.2 Classification des polysaccharides selon leurs sources

a. Polysaccharides d'origine animale

Les polysaccharides d'origine animale appartiennent à la famille des glycosaminoglycane et sont issus des protéoglycanes. Ces polymères sont soit impliqués dans la structure des tissus conjonctifs soit dans des mécanismes de communication cellulaires via leur propriétés fonctionnelles tel que le glycogène qui est un homopolysaccharide de réserve utilisé comme source de carbone et d'énergie par les animaux et les bactéries [13].

b. Polysaccharides d'origine végétale

Les parois des cellules végétales sont essentiellement composées de polysaccharides, expliquant la part majoritaire de ces molécules dans la biomasse. Les polysaccharides des végétaux sont divisés en deux groupes selon leur fonction en : les polysaccharides de structure et polysaccharides de réserve tel que le glucose qui constitue une source d'énergie pour la cellule [13].

c. Polysaccharides d'origine microbienne

*** Polysaccharides fongiques :** Les polysaccharides produits par des champignons représentent un pourcentage majeur de la biomasse fongique (jusqu' à environ75%). Ces biopolymères assurent un rôle de soutien ou forment une gaine protectrice autour du mycélium. Le principal représentant de ces polymères fongiques est la chitine [14].

*** Polysaccharides bactériens :** Les bactéries synthétisent plusieurs types de polysaccharides qui peuvent être classés en trois grands groupes selon leur localisation dans la cellule : le premier groupe rassemble les polysaccharides du cytosol, ils servent de source de carbone et d'énergie à la cellule ; le second groupe concerne les constituants de la paroi tels que les acides téichoïques et les peptidoglycanes ; le troisième groupe qui réunit les polysaccharides élaborés par la cellule est secrétés dans le milieu [13].

d. Polysaccharides d'origine algale

L'utilisation des polysaccharides d'origine algale est largement déployée dans l'industrie (agroalimentaire, cosmétique, biotechnologies, pharmaceutique, agriculture, etc.). Ces polymères, issus de trois catégories différentes de macro-algues marines (vertes, rouges, brunes), sont généralement exploités pour leurs propriétés texturantes (gélifiant, épaississant, stabilisant, etc.). Ils présentent également des activités anticoagulantes ou encore antivirales. Citons à titre d'exemple les carraghénanes et les agars (extraits des algues rouges), principalement utilisés pour leurs propriétés texturantes en tant qu'additifs alimentaires (yaourts, glace, saue, etc.) ou bien dans les cosmétiques (dentifrice, crème hydratante, etc.). Ils peuvent servir aussi d'excipient dans les médicaments ou encore de substrat de base dans la confection de milieux de culture in vitro.

I.2.2.3 Classification des polysaccharides selon leur charge

On distingue trois catégories principales :

- Les polysaccharides anioniques comme la gomme arabique et la pectine.
- Les polysaccharides cationiques comme le chitosane.
- Les polysaccharides non-ioniques comme la cellulose.

I.4 Propriétés fonctionnelles des polysaccharides

Les polysaccharides possèdent plusieurs propriétés fonctionnelles exploitées dans le domaine industriel. Les propriétés d'écoulement (viscosité) et de gélification en sont deux d'une grande importance

I.4.1 Propriétés d'écoulement

Les propriétés d'écoulement, ou la viscosité, se définissent comme la résistance à l'écoulement. C'est-à-dire que la viscosité est la résistance d'une solution à une force appliquée. Les propriétés d'écoulement des polysaccharides sont reconnues pour augmenter la viscosité des solutions à de faibles concentrations

D'un point de vue rhéologique, ils sont largement utilisés comme agent texturant ou stabilisant dans l'industrie alimentaire, cosmétique, pharmaceutique .les solutions de polysaccharides présentent souvent une élasticité élevée ainsi qu'un plateau newtonien de viscosité en écoulement à faible déformation, mais elles sont fortement rhéofluidifiantes à déformation plus élevée, c'est-à dire que leur viscosité diminue sous l'effet de l'agitation

L'impact des polysaccharides sur la viscosité dépend fortement de la capacité des macromolécules à s'exclure mutuellement d'un volume de la solution et il est donc fonction de la longueur de chaîne et de la conformation des macromolécules en solution.

I.4.2 Gélification

Les macromolécules se lient entre elles pour former un réseau tridimensionnel. Les forces de liaison créées déterminent les caractéristiques du gel (rigidité, réversibilité). Les zones de jonction sont le résultat d'un assemblage de portions régulières des macromolécules sous forme de spires ou de rubans plissés. Les portions irrégulières interrompent ces zones de jonction et permettent ainsi la formation d'une structure tridimensionnelle. Le gel peut se former lorsque les forces d'agitation mécanique ou thermique sont inférieures aux forces de liaison. [15]

I.3 Dispersion des polysaccharides

Les polysaccharides ont une affinité pour l'eau du fait de la présence des fonctions hydroxyles. Lors de leur dispersion, les polysaccharides peuvent augmenter de volume jusqu'à 10 fois leur volume initial. Cette caractéristique leur confère des propriétés de rétention d'eau. La dispersion des polysaccharides passe par une étape de gonflement des grains, suivie d'une solubilisation complète accompagnée de la structuration finale du mélange. Il est de ce fait nécessaire d'individualiser les grains de polysaccharides afin de faciliter le gonflement par hydratation avec les molécules d'eau. Pour cela, des agents dispersant peuvent être utilisés, qui contribuent à isoler les grains les uns des autres et permettent d'éviter leur agglomération (formation de grumeaux) au contact de l'eau. La formation de grumeaux peut également être limitée en ajoutant lentement la poudre de polysaccharide dans un liquide soumis à une forte agitation.

La solubilité des polysaccharides dépend de leur structure moléculaire. La présence de ramifications augmente leur solubilité. Les polysaccharides portant des charges électriques sont solubles sous forme saline, et deviennent insolubles sous forme acide [16].

I.5 POLYSACCHARIDES MODIFIES

Les polysaccharides sous leur forme native offrent de multiples possibilités d'utilisation, mais présentent quand même l'inconvénient de ne pas pouvoir satisfaire tous les besoins du formulateur dans tous les domaines, ce qui conduit souvent les chimistes à une alternative très intéressante pour pallier à cet inconvénient et qui est la modification ou la fonctionnalisation

de ces biopolymères. La fonctionnalisation permettra non-seulement de doter ces polymères de nouvelles propriétés et d'élargir leurs domaines d'utilisations mais aussi de limiter le recours à certains produits synthétiques nocifs pour le consommateur et l'environnement. Il existe plusieurs méthodes ou stratégies permettant la modification des bioplymères en fonction des objectifs à atteindre et des fonctions présentes dans la molécule du polymère. Dans le cas des polysaccharides, on s'intéresse le plus souvent aux fonctions alcools car c'est les fonctions majoritairement présentes dans la structure du polysaccharide, étant donné que c'est une chaine glucidique. D'où le fait de recourir très couramment à des réactions d'estérification et d'éthérification en utilisant différentes méthodes et réactifs (Figure I.3).[26]

Dans le reste du manuscrit nous nous intéresserons uniquement aux réactions d'estérification.

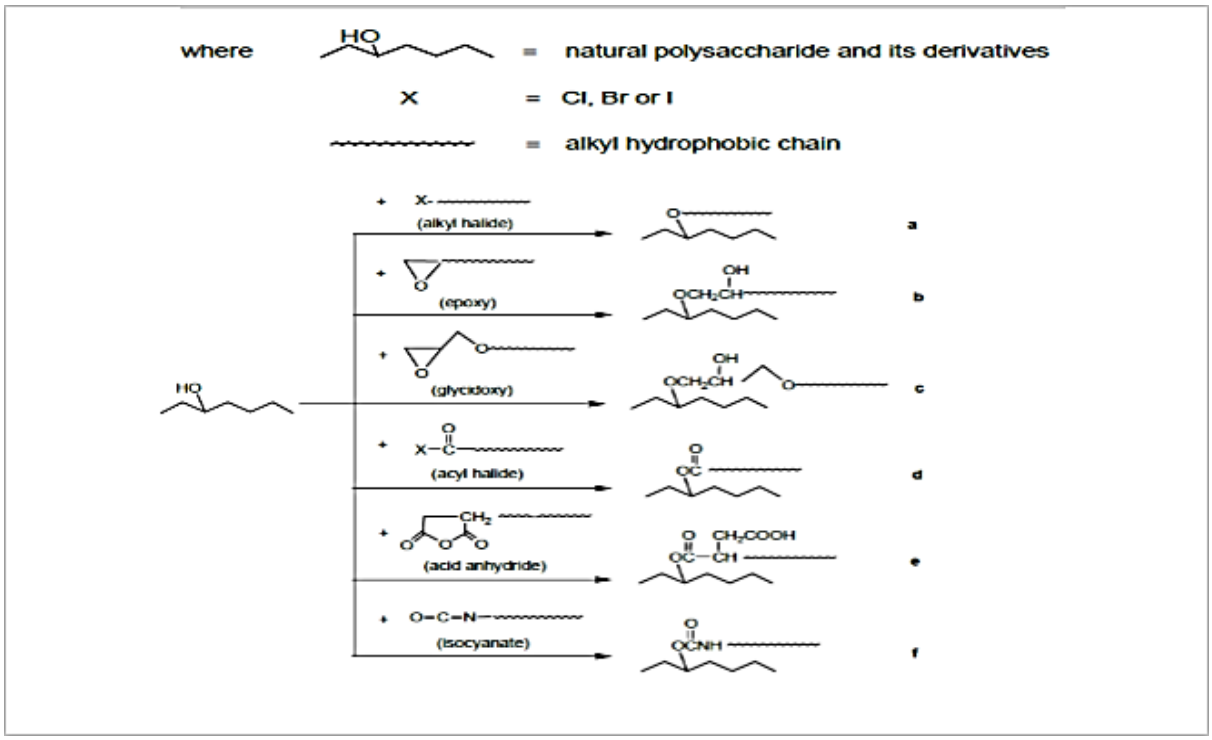
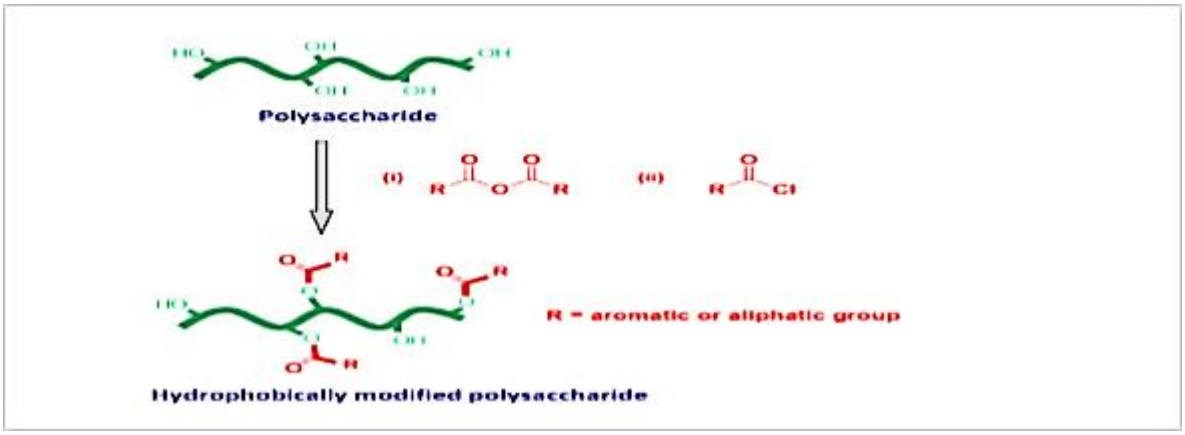


Figure I. 1: Différentes réaction d'éthérification (a, b, c) et estérification (d, e, f) des polysaccharides

I.5.1 Estérification par utilisation des dérivés d'acides carboxyliques ou l'alkyle halogénure hydrophobe

Les réactions d'estérification ont également été utilisées pour préparer des dérivés d'alkyle de polysaccharides. Celles-ci consistent à faire réagir soit un polysaccharide neutre avec un acyle d'anhydride ou un halogénure d'acyle, ou un acide polysaccharide (acide hyaluronique) avec un alkyle halogénure. Dans tous les cas, les réactions sont réalisées dans un solvant

organique tel que le DMF. Par conséquent afin de rendre un polysaccharide acidique soluble dans le DMF [17].



FigureI 2: Estérification de polysaccharides neutres avec l'acide carboxylique hydrophobe. (i) dérivés avec un anhydride d'acyle ou (ii) un acyle halogénure.

I.6 LES GOMMES

I.6.1 Définition

Les gommes sont des substances mucilagineuses et transparentes, provenant de l'exsudation naturelle ou provoquée de certains végétaux. Les gommes sont de nature glucidique (polysaccharides) produits pour la plupart par des plantes ou encore des micro-organismes [18].

Les gommes trouvent des applications variés dans différents domaines et surtout dans l'industrie agroalimentaire, cosmétique ou pharmaceutique.

I.6.2. Avantages et inconvénients

Les gommes présentent plusieurs avantages comme :

1. **Biodégradabilité** : Naturellement produits par des organismes vivants, elles représentent vraiment une source renouvelable et n'ont pratiquement aucun impact sur l'environnement.
2. **Biocompatibilité** : Les gommes sont chimiquement des polysaccharides et ne présentent aucun effet négatif sur la santé.
3. Disponibilité et abondance.
4. Meilleure tolérance par les patients due à leurs faibles effets secondaires.
5. Obtention à partir de sources comestibles

Les gommes présentent aussi quelques inconvénients comme la contamination microbienne rapide et la variation des propriétés d'un lot à un autre et en fonction de la source et du climat selon la localisation géographique [19], [20].

I.6.3. Classification

Les gommes sont présentes en grandes quantités dans une large variété de plantes, d'animaux, d'algues, de champignons et d'autres sources microbiennes, où elles remplissent un certain nombre de fonctions structurelles et métaboliques; les sources végétales fournissent les plus grandes quantités. Les différentes gommes disponibles peuvent être classées comme suit [21] :

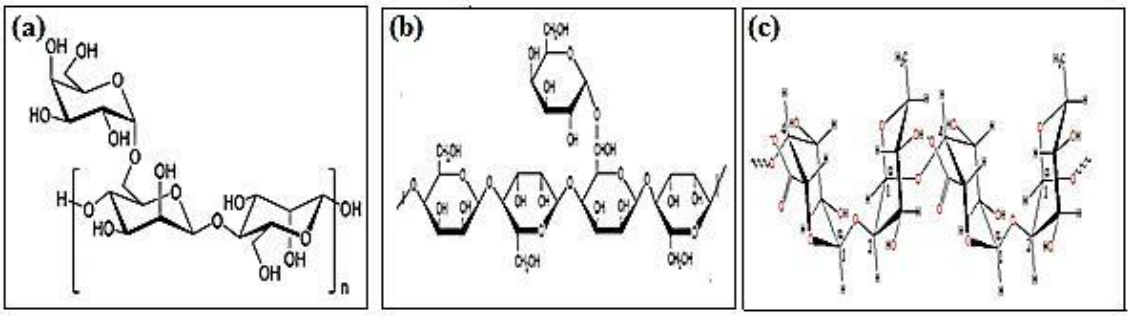


Figure I. 3: Formule de l'unité monomériques de :**(a)**la gomme Guar, **(b)** la gomme de caroube et **(c)** la gomme d'acacia

1.6.3.1. En fonction de la charge

On distingue plusieurs types de gommes :

a. Gommes Anioniques : Comme la Gomme Xanthane, la gomme Arabic, la Gomme Karaya, la gomme Tragacanth.

b. Gommes cationiques : telle que la gomme guar cationique.

c. Gommes non-ioniques : comme la gomme guar.

1.6.3.2. En fonction de la source

On distingue les gommes d'origine marine comme l'agar, les gommes d'origine végétale telles que : la gomme arabique, la gomme Ghatti, la gomme Karaya, Gum Tragacanth, la gomme Khayaetla gomme d'Albizia, la gomme guar, et la gomme de mélèze ou encore d'origine microbienne telle que la Xanthane.

I.7 GOMME DE XANTHANE

I.7.1 GENERALITE

Vers la fin des années 1950, Allene R. Jeanes [26] du département américain de l'Agriculture découvre qu'en présence de sucre, une bactérie isolée des feuilles de chou, *Xanthomonas Campestris*, est capable de produire un polysaccharide extracellulaire, la gomme de xanthane.

L'intérêt industriel de ce nouveau polysaccharide se dessine rapidement et repose notamment sur ses propriétés rhéologiques exceptionnelles. Le xanthane possède un important pouvoir épaississant même pour de faibles concentrations en polymère, ainsi qu'un caractère fortement rhéofluidifiant. Il est soluble en solution aqueuse à chaud et à froid. Ses solutions sont stables pour une large gamme de concentration (jusqu'à 150 g/L en NaCl), de température (jusqu'à 90°C) ainsi que de pH (entre 2 et 11) [22]. Une autre propriété intéressante du xanthane concerne sa capacité à interagir avec d'autres polysaccharides comme les galactomannanes (caroube, guar …). En effet, leur addition à des solutions de xanthane entraine une augmentation synergique de la viscosité. C'est-à-dire que les mélanges possèdent une viscosité bien supérieure à celles des solutions de polysaccharides seuls [23,24].

Dès 1964, le procédé de production permettant d'obtenir la gomme de xanthane est développé par l'entreprise Kelco. Le xanthane est alors le 2ème polysaccharide microbien à être exploité industriellement après le dextrane. Brièvement, le xanthane est obtenu par la fermentation aérobie de la bactérie *Xanthomonas Campestris* dans un milieu de culture contenant une source de carbone (comme le glucose ou l'amidon), d'azote et différents sels (magnésium, calcium ...). La réaction se déroule à une température comprise entre 28 et 32°C pour un pH situé entre 6.5 et 7.5, jusqu'à consommation totale de la source de carbone. Le moût obtenu est alors stérilisé thermiquement afin de tuer les bactéries restantes, puis purifié par précipitation dans l'isopropanol. Le xanthane est alors récupéré par filtration ou centrifugation, séché, broyé et finalement conditionné sous forme de poudre [25]. De nombreux paramètres peuvent affecter le procédé de production (nature des sources, température, pH …) [25] et auront un impact sur le produit final (masse molaire, structure chimique ...).

De plus, le xanthane possède un coût de vente, lié au principalement à la production, relativement élevé par rapport aux autres gommes. Pour ces différentes raisons, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'optimisation du procédé de fermentation [26,27]. Dans l'objectif d'une application dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique, les propriétés

toxicologiques et d'innocuités du xanthane ont fait l'objet de recherches approfondies. Ces dernières attestent de son caractère non toxique et n'altérant pas la croissance. Il est également non sensibilisant et ne provoque pas d'irritation de la peau ou des yeux [33]. Ainsi, en 1969, la gomme de xanthane est approuvée pour son usage alimentaire aux Etats-Unis par la FDA (Food and DrugAdministration). Puis, en 1980, la CEE (European Economic Community) inscrit le xanthane sous le numéro E 415 en tant qu'additif alimentaire. De nos jours, avec une production annuelle est estimée à 30 000 tonnes par an [28], c'est le polysaccharide le plus vendu. Les propriétés du xanthane suggèrent des applications intéressantes en tant qu'agent de contrôle de la viscosité dans les systèmes aqueux ou en tant que stabilisant pour les émulsions et les suspensions. De plus, issu de ressources renouvelables, il présente l'avantage d'être biodégradable et biocompatible. Ainsi, ses domaines d'application couvrent un large spectre. L'une de ses applications majeures est l'industrie alimentaire. Utilisé en faible quantité, le xanthane permet de contrôler la texture, la viscosité, l'aspect et les propriétés rhéologiques du produit final. Il est utilisé pour les assaisonnements de salade, les sauces, les boissons ou encore les plats surgelés [29,30]. Le xanthane trouve également des applications en cosmétique (crème, dentifrice…), en agroalimentaire (amélioration de la capacité de pulvérisation des produits phytosanitaires et de leur adhérence).

I.7.2 Structure de la gomme xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide anionique hydrophile. Comme la plupart des polysaccharides naturels, le xanthane possède une masse molaire élevée ($\approx 10^6$ g/mol).

La structure chimique du xanthane est illustrée sur la figure I.6. Ce polymère est constitué d'un squelette cellulosique linéaire de β-1,4-D-glucose dont une unité sur deux est substituée en C3 par une chaîne triosidique comportant un α-D-mannose, un acide β-D-glucuronique et un β-D-mannose terminal [31].

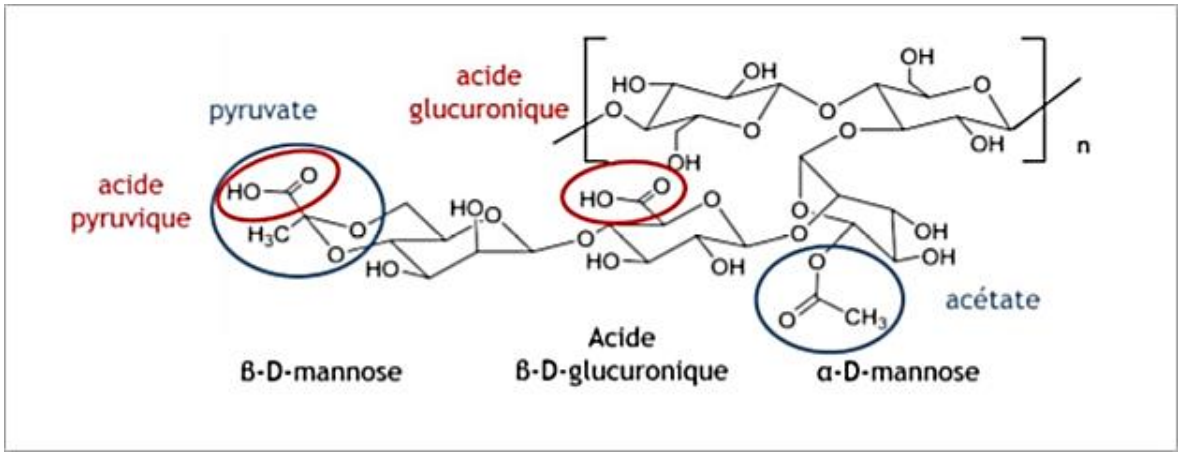


Figure I. 4. Structure chimique du xanthane

Le xanthane possède également des groupements acétate et pyruvate sur le carbone C6 du mannose interne et sur les carbones C4 et C6 du mannose terminal, respectivement, dont les proportions varient en fonction de la nature de la souche bactérienne [37] et des conditions de fermentation [16, 36 ,38] .

Le xanthane doit son caractère anionique à la présence de deux acides carboxyliques le long de la chaine latérale, à savoir un acide glucuronique et un acide pyruvique, situé sur le mannose terminal. Leur proportion par unité de répétition, notamment pour l'acide pyruvique, est dépendante du degré de substitution en pyruvate [32,33].

I.7.3 Propriétés de la gomme xanthane

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

La gomme xanthane est résistante à la dégradation enzymatique par diverses enzymes y compris la protéase, la cellulase, l'hémicellulase, la pectinase et l'amylase.

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

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

La gomme xanthane interagit de manière synergique avec les galactomannanes tels que la gomme de guar et la gomme de caroube, produisant une augmentation de la viscosité de la solution; la viscosité observée est supérieure à la somme des viscosités de chacune des deux gommes. Dans le cas de la gomme de caroube, on observe une augmentation importante de la viscosité à de faibles concentrations et à mesure qu'augmente la concentration de gomme, un gel thermoréversible se forme. Cette synergie facilite l'utilisation de la gomme xanthane dans

de nombreuses applications telles que dans la crème glacée, le fromage à la crème pasteurisée, et aux produits à étaler, ainsi que dans une variété de desserts congelés.

En plus de tout cela, la xanthane est un supplément diététique utile car elle facilite le transit intestinal sans effets secondaires. La consommation de gomme xanthane augmente l'apport quotidien en fibres et améliore le fonctionnement du système digestif.

I.7.4 Applications de la gomme xanthane

De nombreuses industries exploitent les propriétés rhéologiques remarquables du xanthane. Il est utilisé comme épaississant dans l'agroalimentaire sous la dénomination E 415 (assaisonnements, sauces, crèmes, glaces). En cosmétique, il est présent dans les dentifrices, les crèmes ou les gels. Il sert d'excipient pour le relargage contrôlé de principes actifs pharmaceutiques. L'industrie pétrolière l'utilise pour la récupération assistée du pétrole en tant qu'agent viscosifiant. La liste des applications est encore longue (peintures, vernis, explosifs, etc...) et rend compte de l'importance de ce produit

I.7.5 Production de la gomme xanthane

Le procédé industriel d'obtention de la gomme est un processus le plus souvent discontinu (dit en batch), qui comporte un certain nombre d'étapes présentées dans la figure 7 :

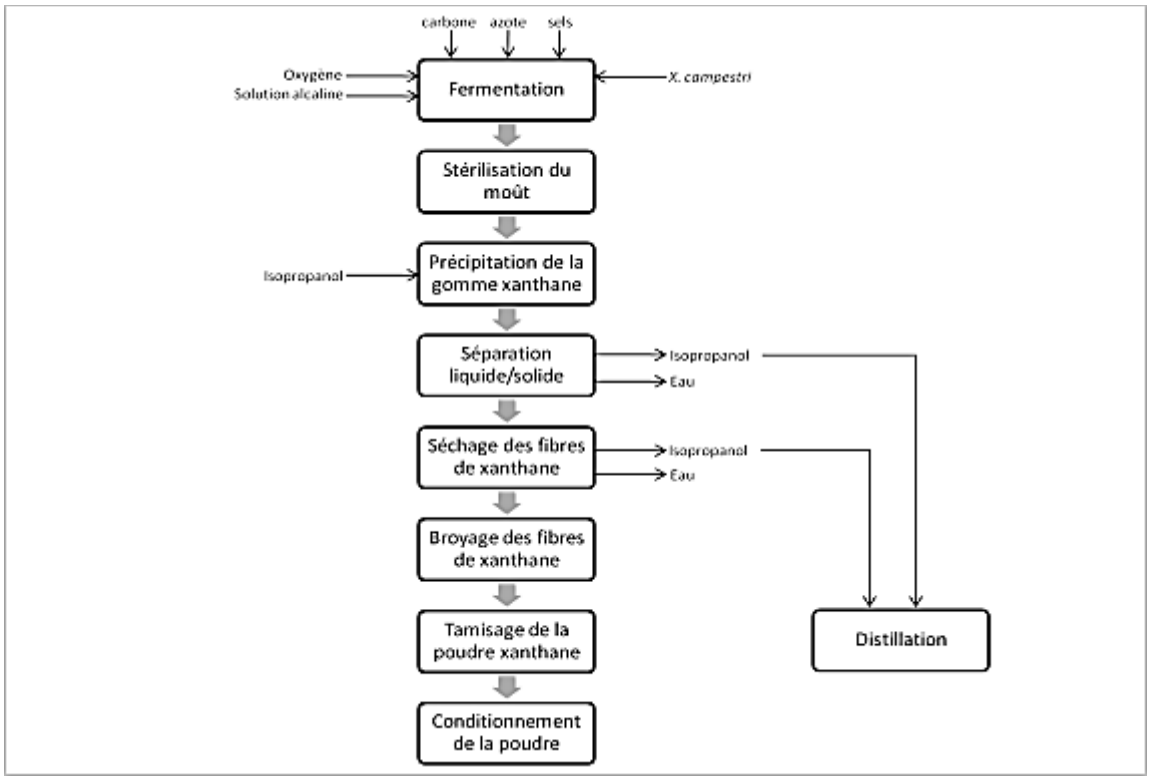


Figure I .5: Procédé de production de la gomme xanthane[33].

La première étape de ce procédé consiste en la synthèse de la gomme par fermentation aérobie en milieu stérile et en présence de la bactérie *Xanthomonas campestris*. Le milieu de culture contient divers nutriments nécessaires à la bactérie : des sels de magnésium, de potassium ou de calcium, des sources d'azote et de carbone (glucose, fructose ou amidon). La réaction se déroule à température et pH contrôlés (respectivement entre 28 et 32°C et entre 6,5 et 7,5) jusqu'à consommation totale du carbone.

En fin de fermentation, le moût réactionnel contient, outre le xanthane, des cellules bactériennes, des protéines et des nutriments résiduels. Plusieurs étapes de purification sont alors nécessaires pour éliminer ces impuretés.

En premier lieu, le moût est stérilisé thermiquement (entre 80 et 130°C) pendant une dizaine de minutes afin de tuer les bactéries *Xanthomonas*. Après refroidissement du milieu, le xanthane est alors précipité dans de l'isopropanol. Les fibres sont ensuite récupérées par filtration ou centrifugation, séchées, broyées et tamisées, et la poudre finale obtenue conditionnée. L'isopropanol usagé, provenant des étapes de précipitation et de séchage, est purifié par distillation et réinjecté dans le processus de production.

I.8. EMULSIONS

I.8.1 Définition

Une émulsion est définie comme une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes (phase dispersée) dans un autre liquide (phase continue), les deux liquides étant non miscibles [34,35]. Les émulsions appartiennent aux systèmes dispersés. Généralement, l'une des phases possède un caractère hydrophobe ou lipophile, c'est la phase huileuse ou grasse. L'autre est hydrophile, on parle alors de phase aqueuse. Il peut également s'agir de deux phases grasses ou inversement et de deux phases aqueuses, les émulsions huile dans eau (H / E) ou eau dans huile (E/ H) [44]. Dans le cas du type H / E, la phase huileuse est la phase dispersée tandis que la phase aqueuse est la phase continue [35].

Les émulsions sont également classées en trois catégories en fonction de la taille des gouttelettes dispersées:

- Les macroémulsions : ce sont des émulsions avec des tailles de gouttelettes allant de 0,1 à 100 μm, ces tailles leur donnent une couleur blanche [36].
- Les microémulsions : leur taille est comprise entre 100A° et 100nm. Elles sont souvent transparentes [37,38].
- Les nanoémulsions : référencées à des émulsions à tailles de gouttelettes à l'échelle nanométrique, généralement de 20 à 200 nm avec un aspect transparent ou translucide [39].

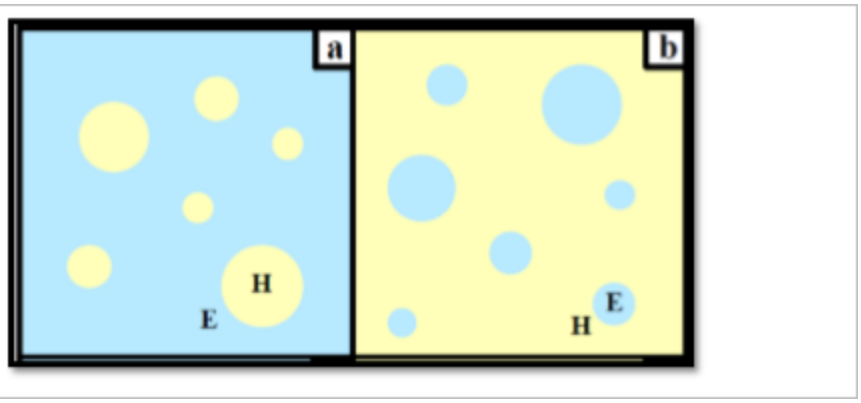


Figure I. 6. Représentation schématique d'une émulsion : a) Huile dans Eau, b) Eau dans Huile

I.8.2. Classification des émulsions

I.8.2.1.Emulsions simples

Les émulsions simples sont constituées d'une phase continue et d'une phase dispersée. Elles sont appelées émulsions directes lorsque la phase continue est aqueuse (type Huile dans Eau, H/E), et

inverses lorsque la phase continue est huileuse (type Eau dans Huile, E/H) [40].

I.8.2.2. Emulsions multiples

Les émulsions multiples correspondent aux émulsions d'émulsion [41]. Celles-ci sont constituées d'une émulsion simple dispersée dans une phase continue. Elles peuvent donc être de type H/E/H ou de type E/H/E [42].

I.8.2.3. Emulsions mixtes

Ce sont des émulsions dont la phase dispersée est constituée de gouttelettes de composés liquides différents par leur composition ou par leur concentration. Ces émulsions peuvent être de type E1+E2/H ou H1+H2/E [42].

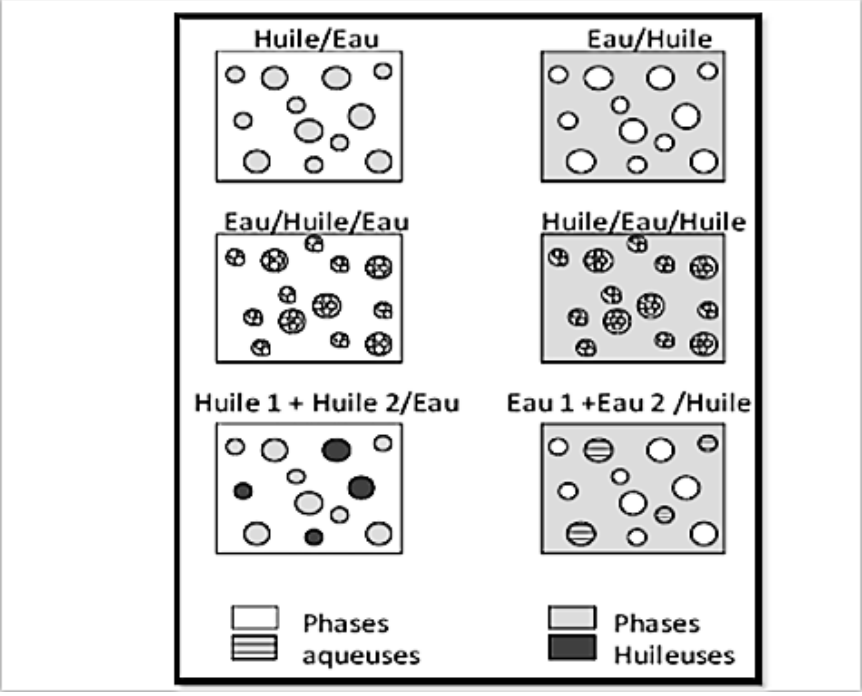


Figure I. 7. Les différents classes d'émulsion

I.8.3. Mécanisme d'instabilité des émulsions

Comme les émulsions sont des préparations thermodynamiquement instables, elles tendent rapidement à se séparer en phases afin de minimiser la zone de contact interfacial [43]. Cette instabilité se manifeste par divers mécanismes : floculation, coalescence, crémage ou

sédimentation, mûrissement d'Ostwald et inversion de phases

a) Floculation : Ce mécanisme résulte de l'agrégation des gouttelettes due aux interactions attractives. L'énergie d'interactions entre les particules est due à la somme des forces de répulsions électrostatiques et au potentiel d'attraction de type Van der Waals. Ce phénomène peut être réversible lorsque l'attraction est peu énergétique ou irréversible lorsqu'elle est très énergétique [44].

b) Coalescence : c'est la fusion irréversible des gouttelettes d'émulsion qui conduit à la formation d'une grande goutte et si la coalescence continue, l'émulsion se rompt complètement [45,46].

c) Crémage ou sédimentation : Le crémage est le processus par lequel les gouttelettes d'émulsion tendent à se lever en haut du récipient [47]. Il est provoqué par la différence de densité des phases huile et eau et la gravité induit une montée de l'huile dans l'émulsion H/E. C'est le même processus que la sédimentation, mais dans le sens inverse. [48]

La loi qui régit la vitesse du crémage d'une particule, dans une émulsion, est celle de Stockes [49] :

$$v = \frac{2\mathrm{gr}^2\,(\mathrm{d2} - \mathrm{d1})}{9\eta}$$

r : rayon de la particule exprimé en (m).

d1 : densité de la phase dispersée.

d2 : densité de la phase dispersante.

η : viscosité de la phase dispersante exprimée en (Pa.s).

d) Mûrissement d'Ostwald : c'est un mécanisme irréversible de diffusion des molécules de phase dispersée à travers la phase continue, sans aucun contact entre les gouttelettes, liées à la solubilité de la phase dispersée dans la phase externe. Cette diffusion se fait des petites gouttelettes à de plus grandes [50]

e) Inversion de phases : c'est un phénomène qui se traduit par un changement du sens de l'émulsion c'est-à-dire une transformation d'une émulsion E/H en une H/E ou inversement. Elle est liée à la proportion de la phase dispersée, la température et d'autres facteurs tels que la nature de la phase huileuse et la concentration des sels existant [51].

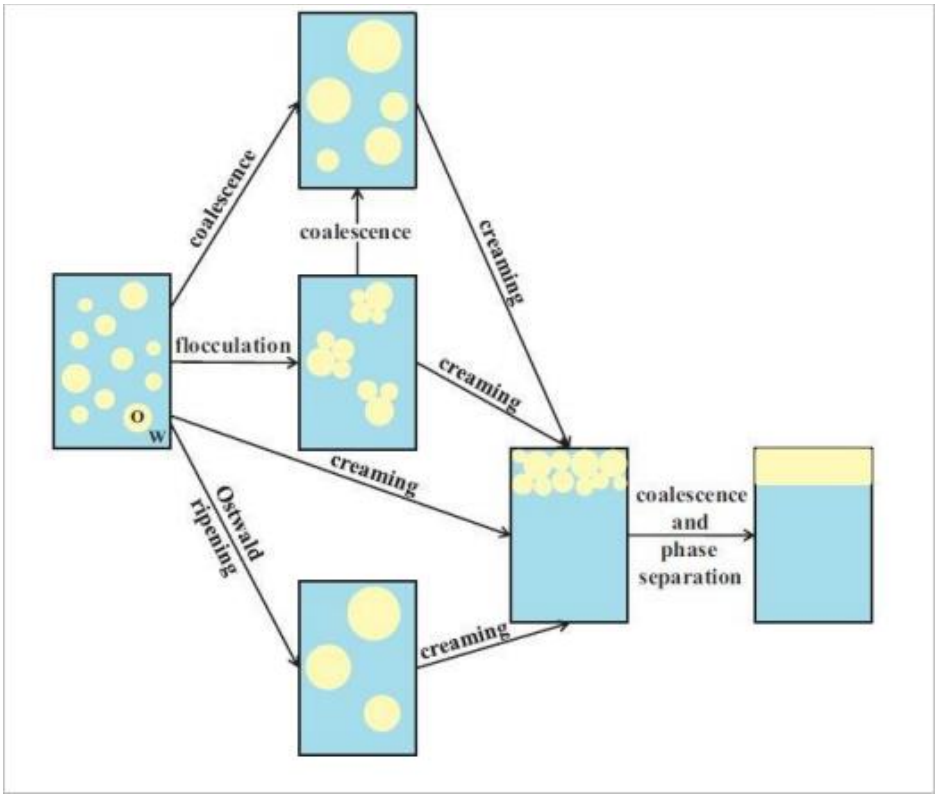


Figure I.08 : Mécanismes de déstabilisation des émulsions H/E [50].

I.8.4.Techniques de stabilisation des émulsions

I.8.4.1.Stabilisation rhéologique

Il s'agit de l'incorporation d'additifs qui permettent d'augmenter la viscosité de la phase continue, tels que les polymères viscosifiants ou certains tensioactifs, de manière à ce que les gouttes dispersées soient moins mobiles et que la probabilité du choc diminue [51].

I.8.2.Stabilisation stérique

Pour les polymères de poids moléculaire assez élevé, les dimensions de la chaîne sont comparables ou supérieures à la plage de l'attraction. Par conséquent, ils peuvent engendrer une répulsion. Ces molécules du polymère peuvent être utilisées pour conférer une stabilité. La stabilisation stérique des particules est obtenue par fixation de macromolécules sur les surfaces des particules. La stabilisation due aux couches adsorbées sur la particule dispersée est généralement appelée stabilisation stérique [51].

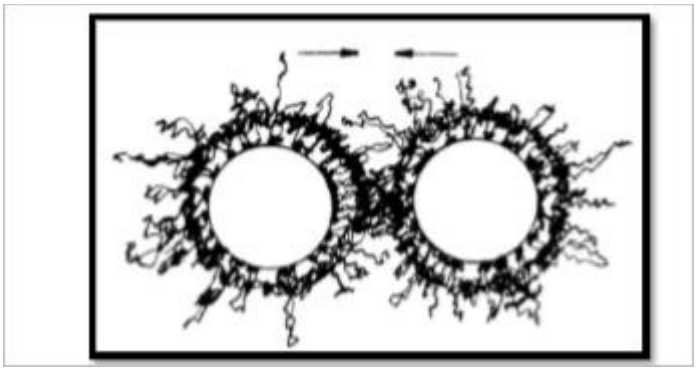


Figure I. 09. Schématisation de la stabilisation stérique

I.8.4.3. Stabilisation électrostérique

La stabilisation électrostatique et celle stérique peuvent être combinées en tant que stabilisation électrostérique. L'origine du composant électrostatique peut être une charge nette sur la surface des particules et / ou des charges associées au polymère fixé à la surface (c'est-à-dire à travers un polyélectrolyte fixé) [51].

I.8.4.4.Stabilisation électrostatique

Un moyen efficace de contrebalancer l'attraction entre les particules dans les liquides polaires est de fournir les particules de répulsion. Dans les milieux de dispersions liquides, les groupes ioniques peuvent s'adsorber à la surface d'une particule à travers différents mécanismes pour former une couche chargée. Pour maintenir l'électroneutralité, un nombre égal des contre-ions avec la charge opposée entourera les particules et donnera lieu à des couches doubles totales neutres en charge. Dans la stabilisation de charge, c'est la répulsion mutuelle de ces couches doubles entourant des particules qui fournit la stabilité [52].

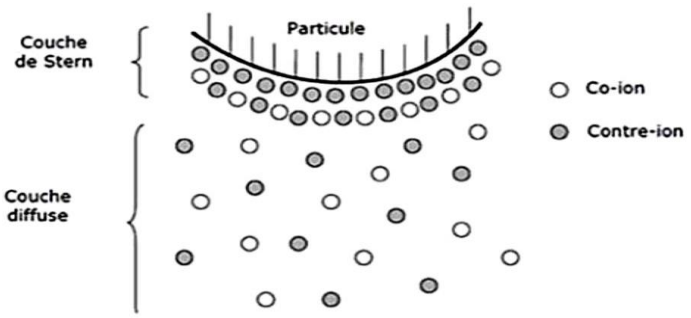


Figure I. 10 La double couche électrique

La force ionique est importante dans la stabilité de l'émulsion car une force ionique élevée peut induire une floculation des gouttelettes si la concentration en électrolyte est suffisamment élevée

pour cribler électrostatiquement la charge des gouttelettes [52]. Il faut noter que l'ajout d'un sel au système fait augmenter la force ionique, ce qui restreint la double couche en réduisant la portée de la répulsion, ce qui peut générer des effets d'agrégation [52].

I.8.5. Emulsions stabilisées par des polysaccharides

Les polysaccharides sont largement utilisés pour la stabilisation des émulsions pour leur effet viscosiofiant et pour leur effet émulsifiant ou les deux à la fois. On observe ainsi deux modes de stabilisation en fonction de la nature du polysaccharide utilisé:

*Stabilisation sans adsorption aux interfaces.

*Stabilisation avec adsorption aux interfaces.

I.8.5.2.Stabilisation avec adsorption aux interfaces

Certains polysaccharides sont dotés d'une activité de surface, comme la gomme arabique, l'amidon modifié chimiquement ou les dérivés de cellulose, des hydrocolloïdes galactomannanes naturels (gomme de guar, gomme de fenugrec), pectine acétylée provenant de la betterave à sucre, etc. [53].

L'activité superficielle rapportée et les propriétés émulsionnantes de ces composés sont principalement attribuées à la présence d'une fraction protéique, soit comme contaminant, soit liée de manière covalente dans un complexe (protéine: polysaccharide) [53].

La fonctionnalisation des polysaccharides les transforment en composés amphiphiles grâce au greffage de groupements hydrophobes qui se positionnent au niveau de l'interface Huile /Eau et permettent une stabilisation de l'émulsion.

I.8.5.1. Stabilisation sans adsorption aux interfaces

Les polysaccharides sont connus pour leurs propriétés d'affinité élevée pour l'eau et d'épaississement et de leur poids moléculaire élevé. Leur effet de stabilisation des émulsions résulte principalement d'une modification de la viscosité ou la gélification de la phase continue aqueuse, ce qui ralentit le mouvement des gouttelettes et baisse leur chance de rencontre, freinant ainsi le phénomène de coalescence [54].

Il s'agit donc le plus souvent d'une stabilisation stérique. C'est le cas pour la gomme xanthane, les alginates, le chitosane…etc.

I.8.6. Applications des émulsions

Plusieurs systèmes industriels se composent d'émulsions parmi lesquelles on peut citer [55,56] :

- Les émulsions alimentaires, telles que:

- La vinaigrette domestique dont le diamètre moyen des gouttelettes est à l'environ de 20 µm ;
- La mayonnaise à très faible volume de phase aqueuse continue et surfactant lécithine du jaune d'œuf à diamètre compris entre 3 et 100 µm selon la nature de l'émulsifiant et la vitesse d'agitation ;

- Beurre et margarines : émulsions figées E/H.
- Les émulsions cosmétiques tels que:

- Shampooings (phase huileuse : alcools gras C16-C40, huile de ricin hydrogénée, dérivés de la lanoléine...),
- Crèmes pour les mains, lotions, sprays capillaires et écrans solaires.

- Les émulsions pharmaceutiques : elles sont principalement utilisées pour les administrations par voie parentérale, orale et topique (peau et œil). Elles sont soit directement utilisé en tant que tel, soit en tant qu'étape pour obtenir des systèmes à nano et micro particules pour la vectorisation d'ingrédients actifs.
- Les émulsions biotechnologiques utilisées dans le traitement des eaux pour la destruction des mousses.
- Les peintures: les émulsions de résines alkydes et d'émulsions de latex.
- Les émulsions dans l'industrie pétrolière: de nombreuses comme les huiles brutes qui contiennent des gouttelettes d'eau et celles-ci doivent être éliminées par coalescence suivie d'une séparation.

I.9 CONCLUSION

Ce chapitre relate une synthèse bibliographique de toutes les notions fondamentales utiles sur les polysaccharides et les gommes en passant par le xanthane et les polysaccharides modifiés ainsi que par les émulsions.

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1.INTRODUTION

La modification de la gomme xanthane est une stratégie de synthèse qui présente divers avantages.

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter en détail, le matériel et les produits utilisés ainsi que le mode opératoire suivis pour l'estérification de la gomme xanthane ainsi que la caractérisation physico-chimiques des dérivés obtenu.

II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS

II.2.1. Appareillage

Le matériel utilisé lors des travaux de synthèse et des caractérisations physicochimiques est résumé dans le tableau ci-dessous (Tableau II.1).

Tableau II.1. Appareillage utilisé dans la synthèse et la caractérisation physico-chimique.

Appareillage	Marque
• **Balance analytique**	• Mettler Toledo MS2204S
• **Agitateur magnétique**	• (Kmo2 electronic)
• **Agitateur mécanique**	• (Kmo2 electronic)
• **Etuve**	• Memmert
• **Homogénéiseur**	• Ultraturrax IKA Instruments.
• **Spectrophotomètre infrarouge**	• Bruker, Allemagne
• **Microscope optique**	• Olympus
• **Conductimètre**	• Mettler Toledo
• **pH-mètre**	• Methrom 827 pH Lab
• **Centrifugeuse**	• Hettich Zentrifugen.
• **Spectrophotomètre UV-Vis**	• Lambda25 Perkin Elmer
• **Viscosimètre**	• HAAKE, Visco-Tester VT5

II.2.2. Produits chimiques utilisés

Le tableau suivant représente tous les produits chimiques utilisés dans la réaction et pour la caractérisation.

Tableau II.2. Produits et réactifs chimiques utilisés.

Réactifs	Marque
- **Réactif d'estérification**	- Sigma Aldrich, Allemagne
- **NaOH**	- Sigma Aldrich, Allemagne
- **Ethanol**	- Sigma Aldrich, Allemagne
- **HCl**	- Sigma Aldrich, Allemagne
- **Huile de Nigelle**	- Abu El Kassim, Algérie

II.2.3. Biopolymère : Gomme xanthane

Les caractéristiques du polysaccharide utilisé dans cette étude sont résumées sur le tableau II.3.

Tableau II.3. Propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane**.**

Aspect	Poudre blanche ou blanc-jaune, à écoulement Fluide.
Solubilité	Soluble dans l'eau en donnant une solution Fortement visqueuse, pratiquement insoluble dans les solvants organiques.
pH	6,0 à 8,0
Synonymes	E415, Keltrol

II.3. METHODES

II.3.1. Principe

La modification chimique du xanthane se déroule selon un mécanisme de substitution nucléophile qui consiste en une réaction d'estérification entre les fonctions hydroxyles de la gomme xanthane (GX) et le réactif d'estérification selon la réaction suivante :

La réaction passe d'abord par un traitement basique avec de la soude pour la préparation de l'ion alcoolate (Eq.1) :

$$Xanthane\text{-}OH + NaOH \rightarrow Xanthane\text{-}O^-, Na^+ + H_2O \quad (1)$$

$$Xanthane\text{-}O^-, Na^+ + R\text{-}COCl \rightarrow Xanthane\text{-}CO\text{-}O\text{-}R + NaCl \quad (2)$$

II.3.2. Protocole réactionnel de modification de la gomme xanthane

La modification de la gomme xanthane (GX) se produit selon les étapes suivantes avec de léger modifications [58] :

1- Préparation de la dispersion de xanthane à 5%.
2- Maintenir la dispersion de xanthane sous agitation magnétique (1300 $tr.mn^{-1}$) pendant 40 min à température ambiante.
3- Ajuster le pH jusqu'à 11 par l'addition de la solution de NaOH.
4- Ajouter la quantité nécessaire de réactif correspondant aux rapports molaires polymère/réactif (R= 1) graduellement au mélange réactionnel.
5- Placer le réfrigérant et maintenir le milieu réactionnel à une température comprise entre 35 et 40 ^0C pendant 4h (Figure II.1).
6- Neutraliser la solution avec d'HCl.
7- Précipiter le xanthane modifié avec 200 ml d'éthanol, puis filtrer et laver le produit.
8- Sécher à 70 °C pendant 24h dans une étuve.



Figure II. 1 Appareillage utilisé dans l'expérience

II.3.3. Caractérisation physico-chimique des dérivés obtenus :

II.3.3.1. Identification par FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou: Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions.

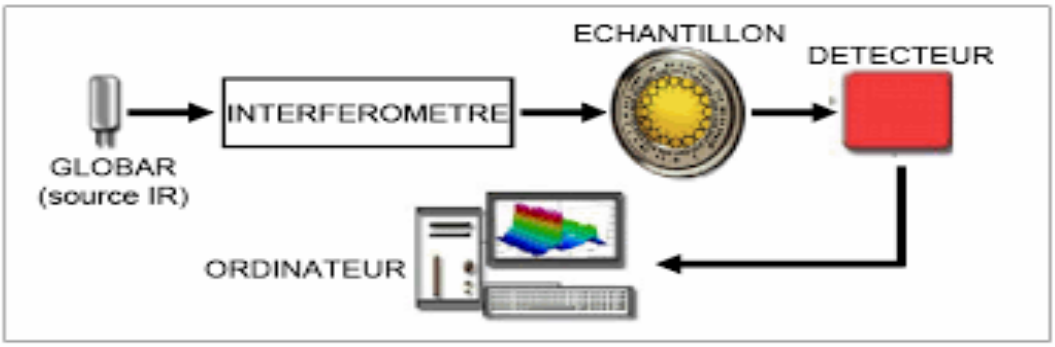


Figure II.2. Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FTIR

✓ **Mode opératoire**

Un échantillon de poudre à analyser est disposé sur le carré en diamant et 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 4 cm^{-1} et un nombre de scans égale à 10

II.3.3.2. Point de fusion

Le point de fusion est la température à laquelle un corps passe de l'état solide à l'état liquide, dans des conditions de pression données.

✓ **Mode opératoire**

- Faire introduire la poudre de GX et GX modifié dans le tube de l'appareil de mesure un par un.

- Placer le tube dans l'appareil de mesure du point de fusion.
- Laisser la température s'élever jusqu'à la fusion de poudre ou jusqu'à la transformation de poudre en liquide. C'est le point de fusion.

II.3.3.3. Mesure de Conductivité

La conductivité d'une solution exprime la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif **[**59].

✓ **Mode opératoire**

Des solutions de différentes concentrations de xanthane natif et modifié ont été préparées (0.01, 0.05, 0.1, 0.5 et1 %). Les conductivités de ces solutions ont été mesurées à l'aide d'un conductimètre. Chaque mesure a été répétée 3 fois.

II.3.3.4. Pouvoir émulsifiant

1. Préparation des émulsions :

Le pouvoir émulsifiant permet d'évaluer la capacité des nouveaux composés synthétisés à stabiliser une émulsion huile dans l'eau (H/E). Pour cela on passe par la préparation des émulsions et ensuite leur caractérisation :

Pour préparer 100g d'émulsion :

i. Préparer la phase aqueuse : Dissoudre une masse de **0.8 g** de polymère dans un volume de **80 ml** d'eau et laisser reposer la solution 24h.

ii. Préparer la phase huileuse : Peser 20 gr d'huile de nigelle (***Abou el Kassim***) et mettre dans un Becher.

iii. Porter les deux phases à la température de 60°C au un bain marie.

iv. Verser la phase huileuse sur la phase aqueuse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Homogénéiser avec un ultraturrax à 22000tr/mn pendant 5mn et laisser reposer 24h.

Ce mode opératoire est répété pour le xanthane natif et modifié.

Les émulsions sont mises au point à partir d'un mélange macroscopique d'eau et d'huile, l'une des deux phases contenant des particules colloïdales. La fragmentation des gouttes de phase dispersée est produite par agitation manuelle ou par agitation à l'Ultra-Turrax [60].

L'ordre d'addition des phases peut varier : dans certains cas, c'est la phase dispersée qui est ajoutée progressivement sous agitation à la phase dispersante, dans l'autre cas c'est l'inverse ou bien ajouter aux émulsionnant par portion et alternativement les deux phases à incorporer [61].

2. Caractérisation des émulsions

Le type, la viscosité, la taille des gouttelettes et la stabilité sont les propriétés les plus importantes d'une émulsion.

a. Contrôle macroscopique

• ***Aspect*** : il dépend de la nature des phases constituantes et de l'état du principe actif, il peut être brillant, satiné ou mat ou bien transparent, translucide ou opaque.

• ***Consistance*** : elle revêt différents qualificatifs, il est possible par exemple de décrire une rigidité compacte ou filante ou une gélification, ferme ou tremblante.

• ***Homogénéité*** : elle est primordiale et doit être vérifié au niveau de l'aspect qui est lisse ou granuleux et de la couleur [61].

b. Stabilité de l'émulsion

• ***Test de centrifugation :***

Le test de centrifugation est basé sur le principe de l'utilisation de la force centrifuge pour séparer deux ou plusieurs substances de densités variées par exemple, deux liquides différents, ou un liquide et un solide. Et est un outil utile pour évaluer la stabilité des émulsions. Un volume de 5ml d'émulsion est introduit dans un tube de centrifugeuse et est soumis à une vitesse de 3000tr/mn pendant 5mn à plusieurs reprises consécutives.

• ***Détermination de la Transmittance : Analyse UV :***

Ce test est réalisé par UV-Visible pour étudier la stabilité de l'émulsion où, un volume d'émulsion est introduit dans une cellule en quartz puis soumis à une mesure de transmittance dans un spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes de 400 et 600nm. Les mesures sont effectuées toutes les 5mn pendant 30mn, puis toutes les 24h pendant 7 jours.

c. Aspect microscopique

L'examen microscopique est le premier essai effectué pour identifier les systèmes obtenus. Il constitue un excellent moyen pour suivre la stabilité de ces systèmes lors du vieillissement. Le microscope optique est une méthode d'analyse usuelle pour la multiplicité des systèmes,

cette méthode permet d'avoir une idée sur la taille des globules internes souvent de l'ordre du micromètre [61]

d. La viscosité

C'est la mesure de la résistance d'un fluide à l'écoulement [61].

La viscosité apparente d'un fluide est la contrainte de cisaillement divisée par la déformation de cisaillement

Pour l'étude de la viscosité des émulsions, les appareils les plus utilisés sont : les viscosimètres à écoulement par un capillaire et les viscosimètres à mobile tournant ainsi que les rhéomètres. Les rhéogrammes obtenus permettent de classer les émulsions, en fonction de leur comportement rhéologique, en diverses catégories : fluide plastique, fluide pseudo plastique, fluide dilatant, fluide Newtonien, etc. comme représente la figure II.3.

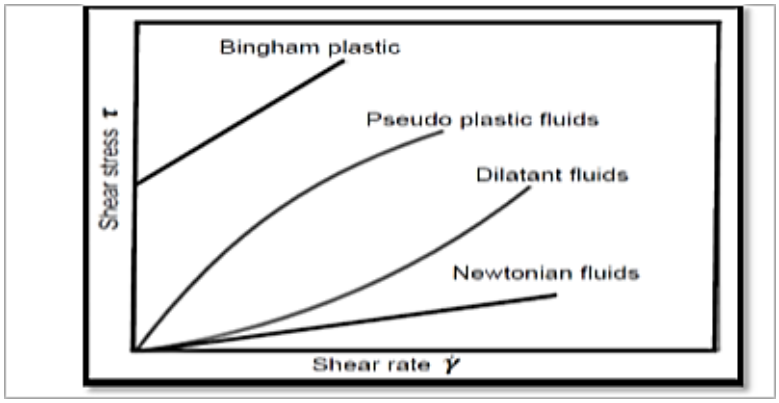


Figure II.3. Rhéogrammes pour les divers fluides

II.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a présenté le matériel et les produits utilisés pour la modification de xanthane ainsi que le procédé de synthèse et les tests de caractérisation physico-chimique.

Les résultats de tous ces tests permettraient de confirmer la fixation des groupements hydrophobes sur le squelette de la gomme xanthane par estérification et de mettre en évidence le caractère amphiphile et le pouvoir émulsionnant des nouveaux dérivés estérifiés.

CONCLUSION GENERALE

Lors de cette étude nous nous sommes fixés l'objectif principal, la modification et la caractérisation physico-chimique d'un dérivé de la gomme xanthane .

La gomme xanthane est un exopolysaccharide anionique, produit industriellement par fermentation par les bactéries Xanthomonas campestris du genre Xanthomonas sp, qui sont des bactéries strictement aérobies, phytopathogènes, à Gram négatif.

Le xanthane fut l'objet de nombreuses études dans des domaines variés, du fait de ses propriétés rhéologiques particulières tels que l'agroalimentaire, la cosmétique, la pétrochimie et pour ses propriétés viscosifiantes, gélifiantes, texturants ou encore stabilisante en phase aqueuse. Ses propriétés en solution dépendent notamment de la nature et de la structure chimique des chaînes de ce polysaccharide et peuvent être contrôlée ou améliorée par modification chimique.

La modification chimique de la gomme xanthane (GX) au moyen d'une réaction d'estérification en milieu basique avec un halogénure : chlorure d'acyle (RCOCl), en vue de lui conférer des propriétés amphiphiles ou encore une activité microbienne.

Les dérivés obtenus devaient subir une caractérisation physico-chimique de cette modification à une comprenant l'analyse FTIR, mesure du degré de fusion et l'étude de conductivité en plus de la détermination des propriétés émulsifiantes, mais malheureusement avec la pandémie du COVID-19 le travail expérimental n'a pas pu être réalisé.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M.Zitouni, « Optimisation de la polymérisation adiabatique de l'acrylamide basique et comportement », Mémoire de Magister en Chimie Physico-Chimie Organiques Macromoléculaire,Université de Tlemcen, 2010.

[2] Charlot A., Assemblages supramoléculaires à base de Hyaluronate modifiée chimiquement: synthèse et caractérisation physico-chimique, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2005.

[3] Steinbuchel A., Biopolymers: General Aspects and Special Applications, Wiley-VCH, 2003.

[4] Patterson C.A., Polysaccharides for bowel health. The pathfinders research & management, 2008.

[5] C.A. PATTERSON,"Polysaccharides Pour la santé de l'intestin". The Pathfinders Research & Management, août 2008.

[6] M.L.M.Shahi, thèse " Effets combinés des paramètres de formulation et de procédé pour la conduite de l'opération de foisonnement en continu d'une émulsion alimentaire ", université Blaise Pascal. France, 2006.

[7] I.MKEDDER, thèse de doctorat "Modification et Dégradation Enzymatique de polysaccharides: Investigation par Imagerie et Diffusion de Rayonnement", Université de Grenoble, le 7 août 2006

[8] Secchi G., Role of protein in cosmetics, Clinics in dermatology, 2008.

[9] Rosalam, S.; England, R. Review of Xanthan Gum Production from Unmodified Starches by

Xanthomonas Comprestris Sp. *Enzyme Microb. Technol.* 2006, *39* (2), 197–207.

[10] BRUNETON Jean (2009), Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales (4éme Edition), revue et augmentée, Paris,tec and Doc- Editions médicales internationaes,1288p (ISBN 978-2-7430-1188-8).

[11] A.CHARLOT, thèse de doctorat "Assemblages supramoléculaires a base de Hyaluronate modifiée chimiquement : synthèse et caractérisation physicochimique".Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2005.

[12] Voet. d & Voet. j. G. (2005). Chapitre 11: Sucre de polysaccharides. Biochimie (2^{éme}Edition), Paris. P 356-380.

[13] Widmer. F ; Beffa. R. (2000). Aide mémoire de biochimie et biologie moléculaire 2éme Edition médicales internationales. Paris –New York. P 200.

[14] Moussard. C. (2010). Chapitre 5: Les glucides -Structures et propriétés. Biochimie et biologie moléculaire. Ed, de boeck. Paris. P 51-62.

[15] Margham. R. (2009). Chapitre 1 : Les glucides des végétaux. Élément de la biochimie végétale. Ed, Bahaeddine. Constantine.Algérie. P 13-40.

[16] Delattre Cedric. (2005). Stratégie d'obtention d'oligosaccharides anioniques par dégradation enzymatique de gluconate. Thèse de doctorat. Science Biochimie Génie Enzymatique. Université de Picardie Jules Verne. France P4-11.

[17] Jeanes, A.; Pittsley, J. E.; Senti, F. R. Polysaccharide B-1459: A New Hydrocolloid Polyelectrolyte Produced from Glucose by Bacterial Fermentation. J. Appl. Polym. Sci. 1961, 5 (17), 519–526.

[18] Rosalam, S.; England, R. Review of Xanthan Gum Production from Unmodified Starches by Xanthomonas Comprestris Sp. Enzyme Microb. Technol. 2006, 39 (2), 197–207.

[19] Casas, J. A.; García-Ochoa, F. Viscosity of Solutions of Xanthan/Locust Bean Gum Mixtures. J. Sci. Food Agric. 1999, 79 (1), 25–31.

[20] Secouard, S.; Grisel, M.; Malhiac, C. Flavour Release Study as a Way to Explain Xanthan– Galactomannan Interactions. Food Hydrocoll. 2007, 21 (8), 1237–1244.

[21] Hublik, G. Xanthan. In Polymer Science: A Comprehensive Reference; Elsevier, 2012; pp 221– 229.

[22] Palaniraj, A.; Jayaraman, V. Production, Recovery and Applications of Xanthan Gum by Xanthomonas Campestris. J. Food Eng. 2011, 106 (1), 1–12.

[23] Casas, J. A.; Santos, V. E.; Garcıa-Ochoa, F. Xanthan Gum Production under Several Operationnal Conditions : Molecular Structure and Rheological Properties. Enzyme Microb. Technol. 2000, 26, 282–291.

[24] Krishna Leela, J.; Sharma, G. Studies on Xanthan Production from Xanthomonas Campestris. Bioprocess Eng. 2000, 23 (6), 687–689.

[25] Garcıa-Ochoa, F.; Santos, V. E.; Casas, J. A.; Gomez, E. Xanthan Gum: Production, Recovery, and Properties. Biotechnol. Adv. 2000, 18 (7), 549–579

[26] Habibi, H.; Khosravi-Darani, K. Effective Variables on Production and Structure of Xanthan Gum and Its Food Applications: A Review. Biocatal. Agric. Biotechnol. 2017, 10, 130–140

[27] Sharma, B. R.; Naresh, L.; Dhuldhoya, N. C.; Merchant, S. U.; Merchant, U. C. Xanthan Gum - A Boon to Food Industry. Food Promot. Chron. 2006, 1(5), 27–30.

[28] Jansson, P.; Kenne, L.; Lindberg, B. Structure of the Extracellular Polysaccharide from Xanthomonas Campestris. Carbohydr. Res. 1975, 45 (1), 275–282.

[29] Torres, L. G.; Brito, E.; Galindo, E.; Choplin, L. Viscous Behaviour of Xanthan Aqueous Solutions from a Variant Strain of Xanthomonas Campestris. J. Ferment. Bioeng. 1993, 75 (1), 58–64. 200

[30] Papagianni, M.; Psomas, S. K.; Batsilas, L.; Paras, S. V.; Kyriakidis, D. A. Xanthan Production by Xanthomonas Campetris in Batch Culture. Process Biochem. 2001, 37, 73–80.

[31] Young, S.-L.; Martino, M.; Kienzle-Sterzer, C.; Torres, J. A. Potentiometric Titration Studies on Xanthan Solutions. J. Sci. Food Agric. 1994, 64 (1), 121–127.

[32] Richardson, R. K.; Ross-Murphy, S. B. Non-Linear Viscoelasticity of Polysaccharide Solutions. 2: Xanthan Polysaccharide Solutions. Int. J. Biol. Macromol. 1987, 9 (5), 257–264.

[33] Hublik, G., Xanthan. Polymer Science A: Comprehensive Review 2012, 10, 221-229.

[34] Garcia-Ochoa, F.; Santos, V. E.; Casas, J. A.; Gomez, E., Xanthan gum: production, recovery, and properties. Biotechnology Advances 2000, 18, 549-579.

[35] Salager J., Anton R., Formulation des émulsions par la méthode du HLD, Techniques de l'ingénieur, 2006.

[36] Tadros T.F., Emulsion Formation, Stability, and Rheology. In Emulsion formation and stability; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.

[37] Fuquan T., Emulsion stabilization with janus particles, University of Pennsylvania, 2015. **[38]** Fiberg Se., Venable R., Microemulsions, In Becher P., Encyclopedia of emulsion technology vol 1, New York, Marcel Dekker, 1983.

[39] Solans C., Pons R., Kunieda H., Overview of basic aspects of microemulsions, In Solans C., Kunieda H., Industrial applications of microemulsions vol 66, New York, Marcel Dekker, 1997. **[40]** Solans C., Izquierdo P., Nolla J., Azemar N., Garciz-celma M., Nano-emulsions. Current opinion in colloid and interface science, 2005.

[41] Clausse D., Daniel-david D., Gomez F., Komunjer L., Pezron I., Dalmazzone C., Noik C., Emulsion stability and interfacial properties - Application to comple emulsions of

industrial interest. in : Tadros, T.F. (Ed), Wiley- VCH Pub, Weinheim, Colloid and interface science series - colloid, Stability and application in pharmacy, 2007.

[42] Hou C., Characterization of new yeast lipases, Journal of the american oil chemists' society, 1997. .

[43] Holmberg K., Jonsson B ., Kronberg B., Lindman B., Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 2nd ed, John Wiley & Sons, LTD, 2003.

[44] Walstra P., Physical principles of emulsion science, In Blanshard J., Lillford P.J., Food structure and behavior, Academic press, London, 1987.

[45] Shaw D.J., Introduction to colloid & surface chemistry, Elsvier Science LTD, 1992. .

[46] Robins M., Emuslion-creaming penomena, Curent opinion in colloid and inteface science, 2000.

[47] David J., McClements., Food Emulsions: principles, practices, and techniques, 2nd edition, 2004.

[48] Damodaran S., Protein stabilization of emulsions and foams, Journal of food science, 2005. **[49]** Salager J., Formulation concept for the emulsion maker, Pharmaceutical emulsions and suspensions, New York, Marcel Dekker, 2000.

[50] Napper D.H., Polymeric stabilization of colloidal dispersions. Academic press, London, 1983.

[51] Bouyer, E.; Mekhloufi, G.; Rosilio, V.; Grossiord, J.-L.; Agnely, F. Proteins, Polysaccharides, and Their Complexes Used as Stabilizers for Emulsions: Alternatives to Synthetic Surfactants in the Pharmaceutical Field? Int. J. Pharm. 2012, 436 (1–2), 359–378

[52] Paraskevopoulou A, Boskou D, Kiosseoglou V.(2004), Stabilization of olive oil-lemon juice emulsion with polysaccharides. Food Chemistry, 90:627-634.

[53] Dickinson E. (2003), Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems, Food Hydrocolloids, 17:25-39

[54] Becher P., Encyclopedia of emulsion technology vol 2, New York, Marcel Dekker, 1983.

[55] Grigoriev D., Bukreeva T., Mohwald., Shchukins DG., New Method for fabrication of Loaded Micro and Nanocontainers: Emulsion encapsulation by polyelectrolyte Layer by Layer deposition on the liquid core, Langmuir, 2008.

[56] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (2015), Determination de la conductivité : méthode électrométrique, MA. 115 – Cond. 1.1.

[57] Jouanny-Bouyer, E. (2011). STABILISATION D'ÉMULSIONS D'INTÉRÊT PHARMACEUTIQUE PAR DES PROTÉINES ET DES POLYSACCHARIDES: exemples

de la β-lactoglobuline, de la gomme arabique et de la gomme xanthane (Doctoral dissertation, Paris 11).

[58] Song, X., Zhu, W., Li, Z., & Zhu, J. (2010). Characteristics and application of octenyl succinic anhydride modified waxy corn starch in sausage. Starch-Stärke, 62(12), 629-636.

[59] TOUMI.S, BOUKHEKH.M «SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UN BIOPOLYMERE », Mémoire de Master en Chimie C h i m i e P h a r m a c e u t i q u e ,Université de MEDEA, 2018.

[60] Mathieu D., Emulsions stabilisées par des particules colloïdales stimulables : propriétés fondamentales et matériaux, Université Bordeaux 1, 2010.

[61] Benkiar A., La formulation et la caractérisation physico-chimique et rheologique, Université de médéa, 2002.