République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Université de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de Master

En chimie

Spécialité :
Normes et contrôle de qualité

Par :

Etudient 1 : M^lle Abdi Samia
Etudient 2 :M^lle Boulala Rebiha

Thème :

MODIFICATION ET CONTROLE QUALITE D'UN BIOPOLYMERE.

Soutenue publiquement le : 15 /06 /2016, Devant le jury composé de :

Pr.Dr. KERRACHE-LEFNAOUI Sonia	*MCA*	*Université de MEDEA*	*Président*
Dr.GASMI Sara Nawel	*MAB*	*Université de MEDEA*	*Examinateur*
M^mme YAHOUMe Madiha Malha	*MAA*	*Université de MEDEA*	*Encadreur*

Année universitaire	2015/2016

Remerciements

Avant tout, nos remerciements infinis sont adressés à « Dieu le Tout Puissant » de nous avoir donné le courage et la santé pour achever ce travail.

Tout d'abord, on tient particulièrement à remercier notre encadreur,Mme YAHOUM-KALACHE Madiha, maitre assistante à l'université de Médéa, de nous avoir fait confiance en acceptant de nous encadrer, de nous avoir encouragé et conseillé tout en nous laissant une grande liberté et surtout pour son soutien tout le long de la réalisation de notre projet de fin d'études. Qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude.

Nous remercions sincèrement Dr.LEFNAOUI Sonia, maitre de conférence à l'université de Médéa de nous avoir honoré par sa présidence du jury de notre soutenance.

On n'oubliera pas de remercier également, Dr.GASMI Sarah, maitre de conférences au sein de l'université de Médéa, d'avoir accepté d'examiner le présent travail.

Ce travail a eu lieu au niveau du Hall de technologie de l'université de Médéa, dont nous remercions ici l'ensemble de son personnel pour leur aide précieuse.

Enfin, permettez-nous de remercier du fond du cœur, tous ceux et celles qui, pendant cette période de préparation du mémoire, nous ont dirigées, soutenues, aidées et encouragées. A commencer par nos familles respectives, pour leur soutien sans faille et permanent, pour leur amour et leur compréhension.

Dédicace

Avec les sentiments
D'amour et de gratitude les plus sincères
Je dédie ce modeste travail
A ma mère pour son amour, ses prières, ses sacrifices et pour m'avoir supportée et m'avoir laissée libre de faire mes choix au cours de mes études.
A mon père Qui m'a toujours soutenu dans mes choix d'orientation, qui m'a donné les moyens de parvenir jusqu'ici, et ainsi acquis l'autonomie et l'expérience nécessaire pour envisager l'avenir avec confiance.
A mes sœurs : Zohra, Fatma, Dawya, Akila, Yakouta. Vous avez toujours à côté de moi pendant les moments difficiles, merci pour votre soutien.
A mes frères : Brahim et sa femme Afroune Wahiba, Mohamed et sa femme, Foad et sa femme, Smail et sa femme, Abdo. Je vous aime beaucoup.
A mon binôme et soeur Samia, pour son amitié sa loyauté et sa franchise, et toute sa famille.
A tous mes amies surtout:Nadia, Houria, Nassima, Iptissam.
A tous ce qui me sont chers.
A toute la promotion 2016.

Rebiha

Dédecace

Samia

Dédicace

A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi
mon père.
A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Au personne qui m'a toujours aidé et encouragé, qui été toujours à ma côtés, et qui ma accompagnée durant ma vié mon marié SALIM .et tout la famille SADOUKI.

Aux personnes dont j'ai bien aimé à
tous mes frères :AISSA, BILAL, ADAM.
et mes soeurs : KHAOUALA, SOUNDOS.
et ma cousin IMANE et son fille LINA.

A mon binôme et soeur Robi, pour son amitié sa loyauté et sa franchise, et toute sa famille.
À tous mes amies de primaire

à l'université, sourtout, NADIA, HOURIA, NASSIMA, RACHA et SAFIA , SARA.

A ma chère binôme, ma compagnante durant cinque ans ma chère RBIHA.

A toute la famille ABDI et la famille GASMI et la famille ALIAN.

A toute personne que j'aime.

Samia

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو تركيب مشتق قابل للذوبان في الماء من الصمغ زنتان عن طريق تثبيت الفئات الكارهة للماء،وهذا ما يسمح بإعطائه خصائص سطحية وأيضا يسمح بإمتصاصه على مستوى السطح المشترك بين الزيت /الماء في مستحلب .التفاعل المستخدم كان على طريقة ويليامسون للحصول على أثير عن طريق تفاعل صمغ زنتان (GX)مع كلوريد البنزيل) في نسب مختلفة من الكزنتان و كلوريد البنزيل (2,4,6)$R_{(XG/CB)}$ و بتركيزات مختلفة من هيدروكسيد الصوديوم.( ) M8.12.16. تم إختبار المشتقات التي حصلنا عليها بمطياف الأشعة تحت الحمراء ، والتوصيل الكهربائي، القدرة على تكوين مستحلب في درجات حموضة مختلفة (,47 , و 10) وأظهرت النتائج أن التغيير كان أفضل عند استعمال التركيز 16M من هيدروكسيد الصوديوم ونسبة (XG / CB)= 4 بحيث أظهرالمشتقينBX8 و BX5 أقوى قدرة على تكوين مستحلب.الدراسة الميكروبيولوجية أظهرت عدم وجود ق وة مضادة ضد إشيريشيا كولي وستا فيلوكوك أوريس.

كلمات البحث :بيوبوليمير, مستحلب، ، الأثيرة، صمغ الكزنتان ، البوليسكاريد.

Résumé :
L'objectif du présent travail était de synthétiser un dérivé hydrosoluble de la gomme xanthane (GX) par greffage de groupements hydrophobes, permettant de la doter de propriétés de surface afin de permettre son adsorption à l'interface huile/eau d'une émulsion et donc de la transformer en polymère amphiphile. La réaction utilisée est l' éthérification par le procédé de Williamson en faisant réagir la gomme xanthane (GX) avec le chlorure de benzyle (CB) à différents rapports $R_{(XG/CB)}$(2,4,6) et à différentes concentrations en NaOH (8, 12, 16M). Les dérivés obtenus (BX) ont été caractérisés par FTIR, par conductimétrie et pour le pouvoir émulsifiant à différents pH (4,7 et 10). D'après les résultats obtenus, il est possible d'affirmer que la modification est meilleure à la concentration de 16M en NaOH et au rapport $R_{(XG/CB)}$=4. Les dérivés BX5 et BX8 ont montré le meilleur pouvoir émulsifiant. L'étude microbiologique a révélé que le produit obtenu n'était pas pourvue de propriétés antibactérienne contre les deux germes *Staphylococus aureus* et *Escherichia Coli*.

Mots clé :Biopolymère, émulsion, éthérification, gomme xanthane, polysaccharide.

Abstract:
The aim of this work was to synthesize a water-soluble derivative of the xanthan gum (GX) by the grafting of hydrophobic moieties, to provide (GX) surface properties allowing its adsorption to the oil / water interface of an emulsion and thus transforming it into amphiphilic polymer. The reaction used is Williamson etherification method by reacting xanthan gum (XG) with benzyl chloride (BC) at

different ratios R (XG / CB) (2, 4, 6) and various concentrations of NaOH (8, 12, 16M). The derivatives obtained (BX) were characterized by FTIR, conductivity and for the emulsifying power at different pH (4.7 and 10). From the results obtained, it is possible to affirm that NaOH at the concentration of 16M and the ratio R (XG / CB) = 4 allow a better modification. The BX5 and BX8 derivatives showed the best emulsifying propriety. The microbiological study revealed that the resulting product was not provided with antibacterial effect against the two germs *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*.

Keywords: Biopolymers, emulsion, etherification, xanthan gum, polysaccharide.

Introduction générale	02
Chapitre I : revue bibliographique.	04
I.1.Introduction.	04
I.2. Polymères	04
I.3. Classification des polymères	05
I.4. Biopolymeres	05
I.4.1. Protéines	05
I.4.2. Polysaccharides	06
I.5. Classification des polysaccharides	06
I.5.1. Polysaccharides d'origine végétale	07
I.5.2. Polysaccharides d'origine animale	08
I.5.3. Polysaccharides extraits à partir d'algues marines	09
I.5.4. Polysaccharides d'origine microbienne	10
I.5.4.1. Avantages	10
I.5.4.2. Inconvénients	10
I.6. Gomme xanthane	11
I.6.1.Généralités	11
I.6.2. Mode de fabrication	11
I.6.3. Structure chimique du motif	12
I.6.4.Propriétés physico-chimiques	13
I.6.5. Les différents régimes de concentration	13
I.6.6.Propriétés d'association	14
I.6.7.domaines d'applications	15
I.6.8.La préparation des solutions de gomme de xanthane	15
I.6.9. Rhéologie des solutions de gomme xanthane	16
I.6.9.1.Effet des sels sur la viscosité	17
I.6.9.2. Effet du pH sur la viscosité	17
I.7. les polysaccharides modifient	18
I.7.1. Généralités	18
I.7.2. Réactions d'éthérification	19
I.7.3. Xanthane hydrophobiquement modifié	21

I.7.3.1.Caractérisation	22
I.8. Conclusion	23
Chapitre II : matériels et méthodes.	25
II.1. Introduction	25
II.2. Equipement utilise	25
II.3. Produits utilises	27
II.3.1. Polymère	27
II.3.2. Réactif	27
II.3.3.Solvant	28
II.3.4.Huile	29
II.4. Méthodes	29
II.4.1.Modification du xanthane	29
II.4.2. Caractérisation physico-chimique des dérivés	31
II.4.2.1.Identification par FTIR	31
II.4.2.2. Conductivité	32
II.4.2.3. Viscosité	32
II.4.2.4. Pouvoir émulsifiant	33
II.5. Etude de l'activité antimicrobienne de GX	35
II.6.conclusion	36
Chapitre III : résultats et discussion	38
III.1. Introduction	38
III .2 . Résultats de la spectroscopie infra rouge	38
III.3. Conductivité	40
III.4. Courbes d'ecoulement	42
III.4.1. Effet du rapport xanthane/ chlorure de benzyle	42
III.4.2. Effet de la concentration en NaOH	43
III.5. Pouvoir emulsifiant	44
III.5.1.Stabilité macroscopique	44
III.5.2.Stabilité par centrifugation	45
III.5.3.Conductivité	46
III.5.4.Microscopie optique	47
III.6. Pouvoir antibactérienne	48

III.7 .Conclusion	49
Conclusion générale	51
Annexes	53
Références bibliographiques	61

Chapitre I : revue bibliographique	**04**
Tableau I.1 : Différentes sources de carraghénanes.	10
Tableau I.2. Solubilité du xanthane dans des solutions acides .	18
Tableau I.3.Quelques polysaccharides modifiés par éthérification avec un halogénure d'alkyle	21
Chapitre II : matériels et méthodes.	**25**
Tableau II.1.Les propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane.	27
Tableau II.2. Quelques propriétés physiques du chlorure de benzyle.	28
Tableau II.3. Quelques propriétés physiques de l'éthanol.	28
Tableau II.4.Différents dérivés benzyle xanthane (BX).	
Chapitre III : résultats et discussion	**38**
Tableau III.1**.** Différents dérivés obtenus	38
Tableau III.2.Résultats de la stabilité des émulsions de GX, BX5, BX7 et BX8 en fonction du temps.	45

.

Chapitre I : revue bibliographique	**04**
Figure I.1. Différentes classes de polysaccharides suivant leur origine	07
Figure I.2.Structure chimique de l'amylose et l'amylopectine.	08
Figure I.3 : Structure chimique du monomère de μ et κ carraghénanes.	09
Figure I.4. Aspect macroscopique de la gomme xanthane.	11
Figure I.5: formule développée du motif du xanthane.	12
Figure I.6 : Schéma représentatif de l'interaction Xanthane-guar	15
Figure I.7.La courbe d'écoulement d'une solution de xanthane à 0.5%.	17
Figure I.8 : Différentes réaction d'éthérification (a, b, c) et estérification (d, e, f) des polysaccharides	19
Figure I.9.Réaction d'éthérification des polysaccharides avec de l'époxyde alkylique	20
Figure I.10.Réaction d'éthérification des polysaccharides avec les halogénures d'alkyle R-X	20
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES	**25**
Figure II.1.Structure moléculaire du chlorure de benzyle.	27
Figure II.2.Dispersion du xanthane dans l'éthanol	30
Figure II.3. Montage à reflux de la réaction d'éthérification du xanthane.	30
Figure II.4. Récupération et purification du benzyle xanthane.	31
Figure II.5.Mesure de la conductivité d'une solution de benzyle xanthane	32
Figure II.6.Mesure de la viscosité.	33
Figure II.7. Test de stabilité par centrifugation.	34
Figure II.8. Contrôle microscopique des émulsions.	35
Figure II.9. Détermination de l'activité antimicrobienne par la méthode de diffusion du disque.	36
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	**38**
Figure III.1. Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés BX5 et GXD-12M.	39

Figure III.2. Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés GXD-16N, BX7, BX8.	40
Figure III.3.Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés BX5 et BX8 : Effet de la concentration en NaOH.	40
Figure III.4.Résultats de mesure de la conductivité des solutions (1%) de gomme xanthane et de ses dérivés en fonction du pH à différentes concentrations en NaOH: 8N (a),12N(b), 16N(c).	41
Figure III.5.Effet du cisaillement sur le réseau polymérique de la gomme xanthane	42
Figure III.6. Courbes d'écoulement du xanthane natif et de ses dérivés à pH 7: Effet de la concentration en NaOH.	43
Figure III.7.Courbes d'écoulement de BX5, BX7 et BX8: Effet du pH.	44
Figure III.8. Les résultats de la stabilité macroscopique des émulsions stabilisées par les dérivés benzyle xanthane (J 30).	45
Figure III.9.Les résultats de la stabilité par centrifugation.	46
Figure III.10. Les résultats de mesure de la conductivité des émulsions préparées à base de xanthane natif, du xanthane désacétylé et des dérivés benzyle xanthane (BX).	46
Figure III.11.Images microscopiques de la gomme xanthane et des xanthane désacétylé.	47
Figure III.12. Images microscopiques des dérivés benzyle xanthane (BX).	48
Figure III.13. Effet bactériologique des dérivés de xanthane sur deux souches : *Staphylococcus aureus* (a) et *Escherichia coli*(b).	48

.

.

.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

BX :Benzyle xanthane.

CB :Chlorure de benzyle.

DMAc :Dimethylacetamide

DMSO :Diméthyle sulfoxyde

E.coli : Echerichia Coli.

FTIR : SpectroSCOPIE Infra-Rouge à Transformée de Fourier .

GX :Gomme xanthane

GXD : Gomme xanthane désacétylée.

M: molarité [mol/cm^3]

Rg : Rayon de giration [nm]

$\mathbf{R_{(GX/CB)}}$: Rapport molaire entre la gomme xanthane et le chlorure de benzyle.

RPM : Tour par minute (Round per minute).

S.aureus: Staphylococcus Aureus.

T : La température [°C].

TMAC : Tétraméthylammonium chlorure

TSA : Trypto soja agar.

UHT : Ultra haute température.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les biopolymères représentent de nos jours une classe de composés d'une importance majeure, vue les diverses applications possibles qu'ils offrent dans de multiples domaines tels que les industries agroalimentaire et pharmaceutique ou encore le domaine des hydrocarbures ou des peintures. Cette grande famille se compose majoritairement de : protéines, de polysaccharides, d'acides nucléiques (ADN et ARN).

La classe des polysaccharides fait partie des composés les plus utilisés, particulièrement dans les domaines médical et pharmaceutique et ceci est dû à l' innocuité de ces molécules qui sont à la fois biocompatibles et biodégradables **[1]**. Les glucides se composent de polysaccharides d'origine végétale, animale, marine ou encore microbienne.

Parmi les polysaccharides microbiens, le plus connu est la gomme xanthane qui est connu pour ses propriétés rhéologiques remarquables qui fait que ce biopolymère est très employé par de nombreuses industries. La gomme xanthane est utilisée comme épaississant et stabilisant dans l'agroalimentaire sous la dénomination E 415 (assaisonnements, sauces, crèmes, glaces) et en cosmétique, où on le retrouve dans les dentifrices, les crèmes ou les gels. Il sert aussi d'excipient pour le relargage contrôlé de principes actifs pharmaceutiques. Et on l'utilise même dans l'industrie pétrolière pour la récupération du brut.

La gomme xanthane, est certes très utile sous sa forme native, mais il est parfois nécessaire de recourir à des modifications chimiques afin d'élargir ses domaine d'utilisation en améliorant ses propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification peuvent être variées et vont de l'éthérification à l' estérification et l'amidation, étant donné que la molécule comprend des groupements hydroxyles et carboxyles.

Ce mémoire a ainsi pour principal objectif de synthétiser un nouveau système amphiphile à base de xanthane par greffage de groupements hydrophobes le long de la chaîne polysaccharidique dans des conditions simples à mettre en œuvre qui sont celles de la synthèse de Williamson. La stratégie de synthèse proposée repose sur des réactions d'éthérification en milieu basique du polysaccharide avec le chlorure de benzyle comme réactif.

Dans cette optique ce manuscrit est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire consiste en une mise au point bibliographique sur les polysaccharides en général et le xanthane en particulier ainsi que la synthèse des dérivés hydrophobiquement modifiés de polysaccharides.

Le chapitre 2, regroupe les différentes étapes expérimentales suivies notamment le greffage des groupements hydrophobes benzéniques en faisant varier deux paramètres : le rapport molaire greffon/polysaccharide afin de moduler la balance hydrophobe/hydrophile des produits finaux et la normalité de la solution de NaOH utilisée et la caractérisation de ces différents dérivés obtenus.

Enfin, le chapitre 3 présente l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations après la caractérisation physico-chimique des dérivés en comparaison au xanthane natif et au xanthane désacétylé.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I:

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.

I.1.INTRODUCTION

L'objectif du présent chapitre consiste en l'étudenon exhaustive de la famille des polysaccharides qui se composede plusieurs classes qui seront présentéessuccinctement ci-après.

Une étude détaillée sera par la suite consacrée à la gomme xanthane, qui est le polysaccharide objet de notre étude.

I.2. POLYMERES

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes **[2]**.

Un motif monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant se lier avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire **[2]**.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.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère. Un polymère peut être d'origine naturelle, obtenu par modification chimique d'un polymère naturel ou bien synthétisé par voie chimique ou enzymatique par une réaction de polymérisation. Ces réactions de polymérisation forment des composés de masse moléculaire plus élevée; des macromolécules par établissement de liaisons covalentes entre de petites molécules elles-mêmes appelées monomères **[2]**.

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques et un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes **[2]**.

I.3. CLASSIFICATION DES POLYMERES :

Les polymères peuvent être classés selon leur origine en:

- **Polymères naturels:** sont issus des règnes végétal ou animal, on peut cependant mentionner, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon), celle des protéines (laine, soie...);
- **Polymères artificiels:** élaborés chimiquement à partir d'un monomère naturel ;
- **Polymères synthétiques:** sont obtenus par polymérisation de molécules monomères (les monomères utilisés n'existent pas dans la nature).
- **Polymères biodégradables:** ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) **[3]**et peuvent ainsi se transformer en molécules plus petites par des micro-organismes lorsqu'elles se retrouvent dans un milieu naturel.

I.4. BIOPOLYMERES :

Les biopolymères sont des polymères issus de la biomasse ou d'organismes vivantsou être synthétisés chimiquement à partir des produits d'origine biologique **[4].**

Ils regroupent suivant plusieurs définitions: à la fois les macromolécules biobasées, les macromolécules biodégradables et les macromolécules biocompatibles. Les polymères biobasés, comme catégorie importante des produits biobasés, sont des molécules issues partiellement ou totalement de la biomasse. Ils proviennent donc en tout ou en partie de matières premières renouvelables.**[5].**

Les polymères naturels, peuvent être classés en deux familles principales:

I.4.1. Protéines :

Ce sont principalement les protéines issues des tissus animaux comme le collagène, la gélatine et la lignine ou des produits animaux comme les caséines et des protéines issus des plantes oléagineuses (colza, tournesol et soja), et des protéagineux (pois,féveroles), du son des céréales (gluten du blé).

I.4.2. Polysaccharides :

Les polysaccharides sont composés de longues chaines linéaires ou ramifiées à glucides simples. La longueur de la chaîne, le nombre , le type d'unités latérales et la charge chimique de la molécule influent sur les propriétés fonctionnelles, comme la viscosité, la capacité de rétention d'eau et la réticulation **[6].**

Les polysaccharides sont des macromolécules à haut poids moléculaire possédant plusieurs zones hydrophiles grâce à des groupements hydroxyles présents sur la chaîne.

Cette caractéristique d'affinité pour les molécules hydrophiles comme l'eau explique leur utilisation répandue dans les formulations alimentaires pour le contrôle de la viscosité et de la texture.

Les polysaccharides sont chargés soit négativement, soit positivement ou sont neutres. Ces hydrocolloïdes sont hautement hydrophiles et flexibles**.**Conséquemment, ces derniers possèdent une excellente capacité à lier l'eau. Ils ontégalement la propriété de former des associations avec les protéines. Ces biopolymèrespeuvent être d'origine végétale (gomme arabique, guar et caroube, pectine), animale(gélatine) et microbienne (gomme de xanthane). Ces macromolécules peuvent égalementprovenir des extraits d'algues tels que l'agar-agar, la carraghénane et l'alginate,etc.**[7]**

I.5. CLASSIFICATION DES POLYSACCHARIDES

Comme tous les polymères, les polysaccharides peuvent être classés selon plusieurs critères, notamment : leur charge, leur structure et leur origine**[8].**

1 .Selon leur charge on compte:

- ✓ Les polysaccharides anioniques : Gomme arabique et la pectine.
- ✓ Les polysaccharides cationiques : Chitosane.
- ✓ Les polysaccharides non-ioniques : Cellulose.

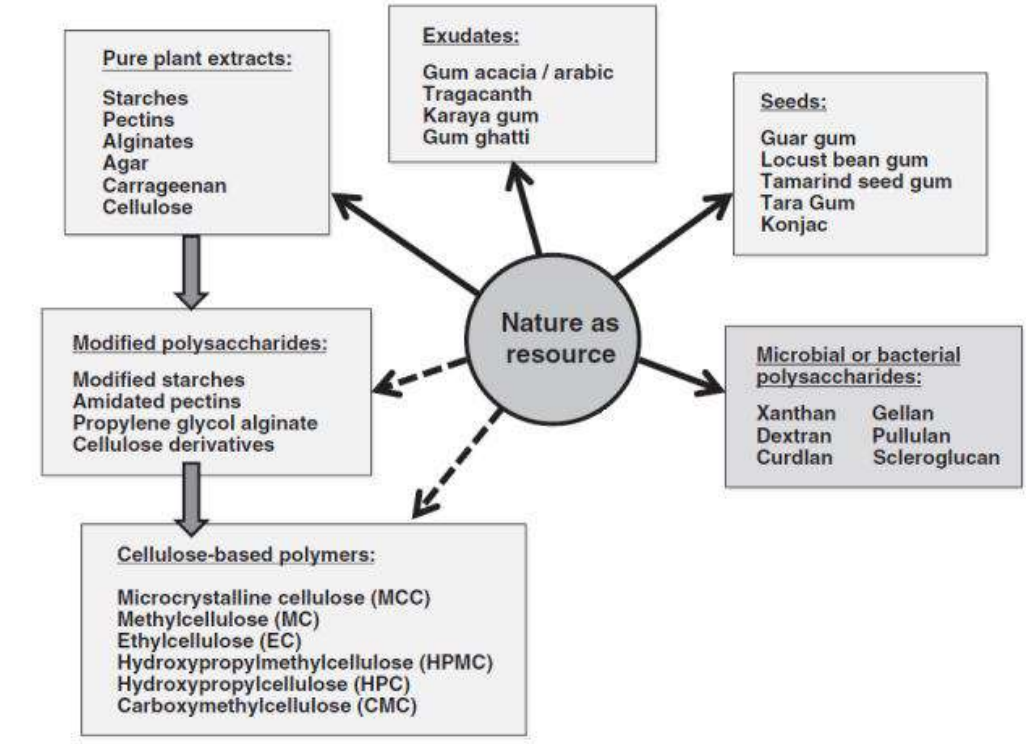
2. Selon leur structure :

- ✓ Linéaire : Amylose, pectine,etc.
- ✓ Ramifiées :
  - à courte chaine : Gomme guar…
  - à longue chaine :Gommekaraya…

3.Selon leur origine :

- ✓ Marine (Extrait d'algues): Alginates, agar, carragheenanes.
- ✓ Animale: chitineetchitosane.
- ✓ Végétale: Amidon et la cellulose.
- ✓ Microbienne (Bactéries ou champignons): Glycane, pullulane, dextrane, xanthane.

C'est cette dernière classification qui sera retenue dans le présent travail (Figure I.1):



-

Figure I.1. Différentes classes de polysaccharides suivant leur origine**[8]**.

I.5.1. Polysaccharides d'origine végétale :

On classe ces polysaccharides en deux catégories: les polysaccharides de réserve tels que l'amidon et le glycogène et les polysaccharides structuraux comme la cellulose et la chitine.L'amidon est un polymère de glucose dans lequel les unités sont reliées par des liaisons alpha. Il est constitué d'un assemblage d'amylose (15-20%) et d'amylopectine (80-85%) (Figure I.2). L'amylose est constitué d'une chaine linéaire de plusieurs centaines de molécules de glucose et l'amylopectine est une molécule possédant de longues branches constituées de plusieurs milliers d'unités de glucose (chaque chaine contient 24 à 30 unités glucoses)**[9]**.

L'amidon est insoluble dans l'eau, Il peut être digéré après une hydrolyse catalysée par des enzymes appelées amylases, qui peuvent rompre les liaisons alpha (liaisons glycosuriques).

Les hommes et d'autres animaux ont des amylases, donc ils peuvent digérer l'amidon. Ainsi les pommes de terre, le riz, le blé et le maïs sont des sources majeures d'amidon. Enfin, la formation d'amidon permet aux plantes le stockage du glucose**[9].**

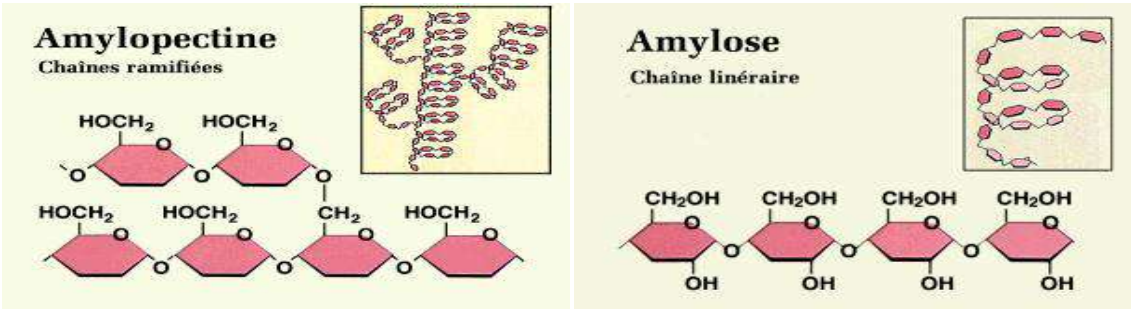


Figure I.2. Structure chimique de l'amylose et l'amylopectine **[10].**

I.5.2. Polysaccharides d'origine animale :

La forme la plus courante de polysaccharides d'origine animale est le glycogène. Il est composé d'une chaîne ramifiée de résidus de glucose**.** Il est stocké dans le foie et les muscles. C'est en effet une façon pratique, pour l'organisme, de mettre en réserve des surplus de glucose. Suite à un repas riche en sucres, le sang risque de devenir dangereusement trop concentré en glucose. On dit alors que la glycémie augmente (la glycémie c'est la concentration de glucose dans le sang). Les cellules (foie et muscles surtout) transforment alors ces surplus de glucose en molécules de glycogène ce qui contribue à faire baisser la glycémie. L'organisme est capable de stocker jusqu'à 600 g de glycogène. Inversement, si le taux de glucose sanguin devient trop bas (après un jeûne de quelques heures ou une intense activité physique), le glycogène accumulé dans le foie peut se défaire de nouveau en glucoses qui passent dans la circulation sanguine**[10].**

I.5.3. Polysaccharides extraits à partir d'algues marines :

Parmi les polysaccharides d'origine marine les plus connus sont les caraghénanes extraits d'algues rouges de la famille des *Rodophyceae.* Ce sont des polysaccharides sulfatés dont la structure chimique est un polymère linéaire de D-galactose et dont le motif de répétition est

un dimère. L'un des résidus du dimère est un β-D-galactose lié en 1-3 et le second résidu est un α-D-galactose sulfaté ou non, lié en 1-4. Certains galactoses liés en 1-4 sont sous forme3,6 anhydrogalactose.

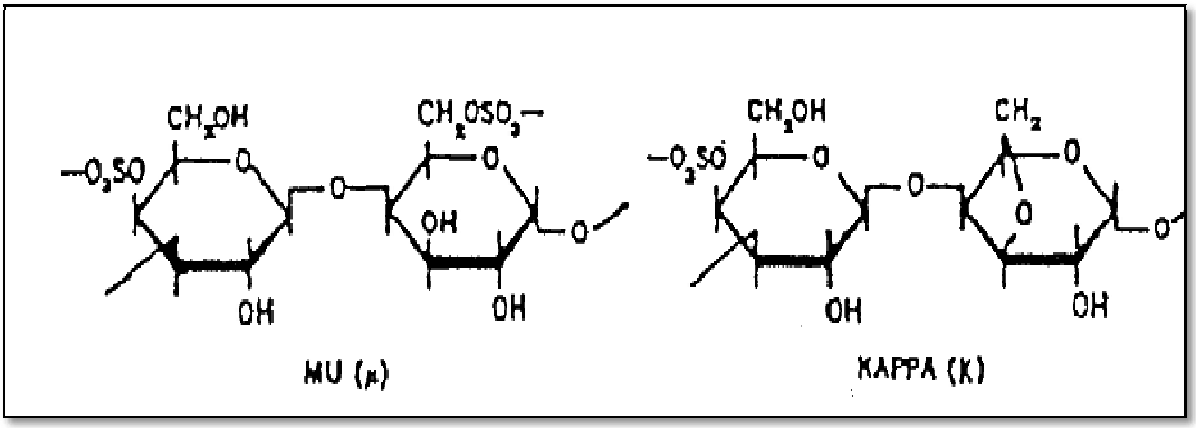


Figure I.3 : Structure chimique du monomère de μ et κ carraghénanes.

C'est vers les années 1930-1940 qu'ont été mis au point des procédés permettant d'obtenir des extraits à l'échelle industrielle avec la naissance des premières usines sur la Côte Est des Etats-Unis. Les procédés d'extraction reposent sur la solubilité de ces gommes dans l'eauà 100°C pendant plusieurs heures, éventuellement en milieu alcalin. Les carraghénanes sont ensuite récupérés à partir de la solution filtrée par séchage sur rouleaux chauffants ou par précipitation à l'alcool suivie d'un séchage. Les procédés d'extraction reposent sur la solubilité de ces gommes dans l'eau à 100°C pendant plusieurs heures, éventuellement en milieu alcalin. Les carraghénanes sont ensuite récupérés à partir de la solution filtrée par séchage sur rouleaux chauffants ou par précipitation à l'alcool suivie d'un séchage.

La principale algue rouge d'où sont extraits les carraghénanes est le *Chondruscrispus* qui croît dans les eaux tempérées du Maine aux Etats-Unis, le long des côtes des provinces maritimes du Canada, et en Europe, le long des côtes de Bretagne et de Normandie, en France, dans la péninsule Ibérique, et en Islande. Certaines algues rouges d'où sont extraits les carraghénanes croissent également dans les eaux tropicales. C'est le cas de *Euchemacottoni* qu'on trouve sur les côtes des Philippines, d'Indonésie et de Zanzibar.

Plusieurs autres espèces d'algues fournissent des carraghénanes (Tableau I.1), il s'agit de *Gigartinastellata, Hypneamuclformis,* etc…**[11]**

Tableau I.1 : Différentes sources de carraghénanes**[11]**.

Type	Genre	Espèce	Fractions prédominantes
Carraghénanes	Chrondrus	Crispus	μ, λ, κ
		Ocellatus	μ, κ
	Gigartina	Stellatapistullata	μ, λ, κ
		Acicularis radula	μ, λ, κ
	Eucheuma	Spinosum	ι
	Hypnea	Muciformis	μ, κ

I.5.4. Polysaccharides d'origine microbienne :

Généralement, les polysaccharides d'origine microbienne sont excrétés. Il s'agit alorsd'exopolysaccharides qui peuvent être physiquement liés à la cellule (capsule) ou excrétés sous forme diffuse dans le milieu **[12].**Les exemples les plus courants de ces polysaccharides sont : la gomme xanthane, la gomme gellane, le pullulane, le scleroglucane.

I.5.4.1. Avantages :

La production de polysaccharides par voie microbienne présente de nombreux avantages **[13]:**

1. Disponibilité des matières premières.
2. Contrôle aisé du procédé.
3. Flexibilité du choix des sites de production.
4. Reproductibilité des propriétés et de la pureté.
5. Insensibilité aux conditions climatiques et aux pollutions.

I.5.4.2. Inconvénients :

Les principaux obstacles au développement des polysaccharides microbiens résident dans la difficulté à extrapoler des résultats obtenus au laboratoire vers la production industrielle. De plus, la grande viscosité du milieu, qui rend délicates l'aération et l'agitation, augmente le coût de l'installation, et surtout demande un apport énergétique important.

I.6.GOMME XANTHANE :

I.6.1.Généralités :

Le xanthane est hétéropolysaccharideexocellulaire produit naturellement par une bactérie appelée « *Xanthomonascampestris* » intervenant dans le métabolisme de certains végétaux. Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant la cause d'une maladie affectant les végétaux : un produit visqueux (le xanthane), secrété par ladite bactérie, obstruait les pores respiratoires de ces plantes.

De nos jours la gomme xanthane (GX) est produite industriellement par fermentation aérobie stricte en culture pure d'un hydrate de carbone (glucide) par des couches naturelles de microorganismes (la bactérie : *Xanthomonascampestris*), qui est par la suite purifiée par extraction, séchée puis broyée**[14]**.Elle se présente sous forme de poudre blanchâtre (figure I.4) inodore et insipide **[15]**.



Figure I.4. Aspect macroscopique de la gomme xanthane.

I.6.2. Mode de fabrication

L'obtention du xanthane suit un processus complexe que l'on n'évoquera que sommairement ici. La première étape consiste à mettre en fermentation le milieu bactérien. A l'issue de cette fermentation, un moût brut est récupéré. Il est stérilisé quelques dizaines de minutes à 110°C, puis purifié par filtration et précipitation dans l'isopropanol (les petites molécules restent dissoutes mais certains débris cellulaires doivent être adsorbés sur argile). Après séchage, le résidu est broyé de façon à obtenir une poudre.

Ces différentes étapes et leur mise en œuvre conditionnent les propriétés finales du polymère : composition finale de la poudre, masse moléculaire de la macromolécule, composition chimique du motif, rhéologie, etc**[16].**

I.6.3. Structure chimique du motif :

La composition chimique de référence du motif que nous utiliserons a été établie par Jansson et al. en 1975 **[17]**et confirmée par Melton et al. en 1976 **[18]**. Il existe de multiples travaux antérieurs mais l'ensemble des références plus récentes semble s'accorder sur le motif décrit par Jansson représenté sur la figure I.5.

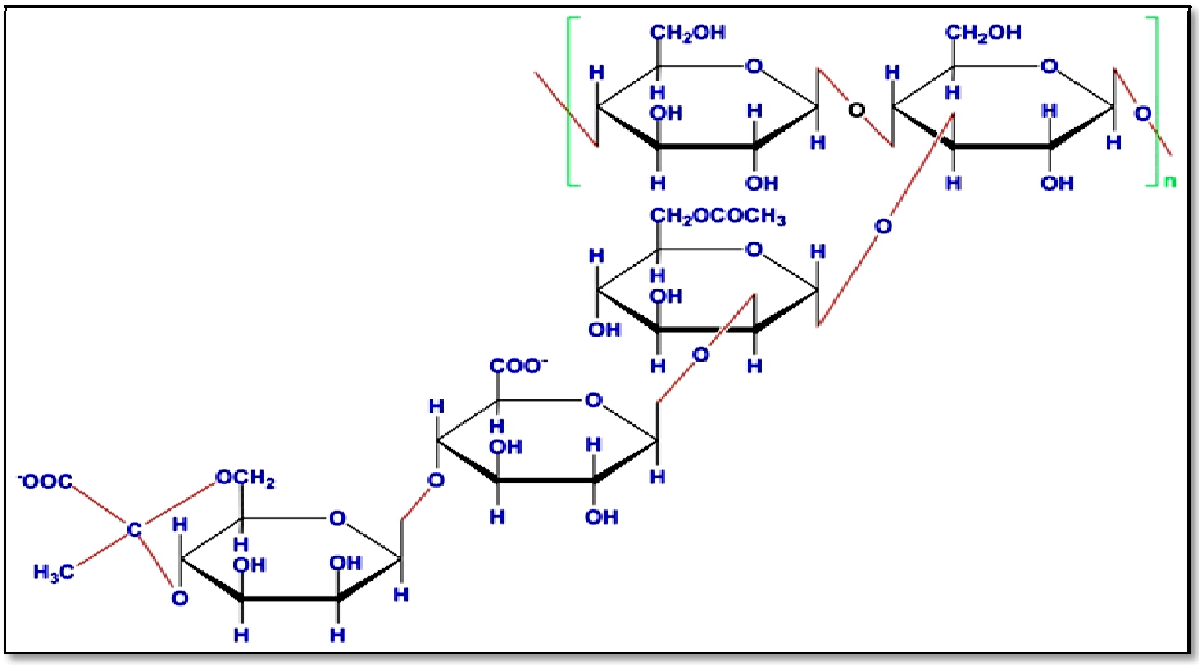


Figure I.5: formule développée du motif du xanthane **[19]**.

Trois fonctions apparaissent sur les cycles de la chaîne latérale du motif :

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

Le xanthane est une molécule à haut poids moléculaire. Les masses couramment rencontrées pour ce polymère sont supérieures à 10^6 g/mol. Les rayons de giration (Rg) déterminées par diffusion statique de la lumière pour ces molécules dépassent la centaine de nanomètres. Sato et al. **[20]**mesurèrent par exemple les Rg suivants dans 0,1 M NaCl : 378 nm pour une masse de $7{,}4.10^6$ g/mol, 257 nm pour $3{,}9.10^6$ g/mol, 208 nm pour $2{,}6.10^6$ g/mol, 108 nm pour $1{,}0.10^6$ g/mol.

I.6.4.Propriétés physico-chimiques:

Les propriétés physico-chimiques principales de la gomme xanthane sont liées aux interactions entre les macromolécules et l'eau **[21-23].**

a. **Solubilité:** la gomme xanthane est soluble dans l'eau à froid (des 10 à 20°C) mais est insoluble dans la plupart des solvants organiques **[21-23].**
b. **b. Rhéologie:** la gomme xanthane a une viscosité élevée dès les basses concentrations (1g/L). Cette viscosité augmente avec la teneur en gomme et en électrolytes. Les propriétés rhéologiques varient peu avec la température et avec le pH (gamme de 2 à 11) **[21-23].**

I.6.5. Les différents régimes de concentration

L'organisation du xanthane en solution à l'échelle moléculaire est liée à plusieurs facteurs notamment : la température, la force ionique, les substituants, la concentration en polymère.

La concentration en polymère gouverne plus particulièrement l'organisation supramoléculaire. A l'état dilué, les macromolécules peuvent être considérées comme des cylindres indépendants semi-rigides « worm-likechains », même si des phénomènes d'agrégation localisée ont été mis en évidence dès 80 ppm.

Au fur et à mesure que la concentration en polymère augmente, les macromolécules remplissent l'espace sans toutefois pénétrer le volume hydrodynamique « exclu » de leurs proches voisines. A partir d'une certaine concentration c^*(appelée concentration de recouvrement), les chaînes s'enchevêtrent et commencent à former un réseau tridimensionnel. Ce domaine de concentration est appelé « régime semi-dilué » et commence pour le xanthane à des valeurs très faibles : de 150 à 400 ppm selon les masses moléculaires, pour des concentrations en NaCl inférieures à 0,1 M.

Le passage au régime concentré, qui marque la fin du régime semi-dilué, n'est pas toujours observable. Il a été mis en évidence entre 0,6 et 0,8 % pour le xanthane, mais cette concentration seuil (notée c^{**}) varie selon la technique de mesure utilisée et aussi selon l'histoire thermique de l'échantillon. Des comportements de type gel « faible » apparaissent dès ces concentrations et parfois à des dilutions plus importantes (de l'ordre de 0,1 % en polymère). Les interactions mises en jeu dans ces gels sont de faible énergie, à courte distance, réversibles. Elles sont de type « physique » (par opposition aux gels« chimiques », liés de façon covalente) : liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, liaisons électrostatiques attractives, répulsions entre sites ionisés du polymère, effets hydrophobes.
Aux plus hautes concentrations encore, les solutions de xanthane acquièrent les propriétés anisotropes d'un cristal-liquide. La rigidité des molécules induit une organisation supramoléculaire à longue distance mais cet arrangement ne se fait pas nécessairement dans les trois dimensions (d'où cet état intermédiaire entre le cristal parfaitement ordonné, anisotrope, et le liquide isotrope, totalement désordonné). La structuration du domaine isotrope débutent dès 0,5%. Les solutions de forte concentration en polymère peuvent voir coexister des domaines isotropes avec des mésophases. La transition d'un état purement isotrope vers une mésophase pure s'effectue sur une gamme de concentration assez large : dans NaCl 0,1 M à 25°C, la plage de transition s'étale de 3 % à 8 %. Cet état composite anisotrope dans isotrope puis isotrope dans anisotrope lorsqu'on augmente la concentration aboutit à une séparation de phase autour de 8 %.

I.6.6.Propriétés d'association:

La gomme xanthane, sous sa forme hélicoïdale rigide, a la particularité de s'associer avec les zones lisses (non ramifiées) des galactomannanes (guar, caroube) ; il en résulte une synergie de viscosité, notamment dans les rapports xanthane/guar de 10 à 30 /90 à 70 (Figure I.6).

Avec la caroube, qui est deux fois moins branchée, on obtient un gel thermoréversible dès une concentration de 2g/L et dont le rapport xanthane/caroube est de 50/50, alors que les deux polysaccharides isolés ne donnent pas de gels **[21-23].**

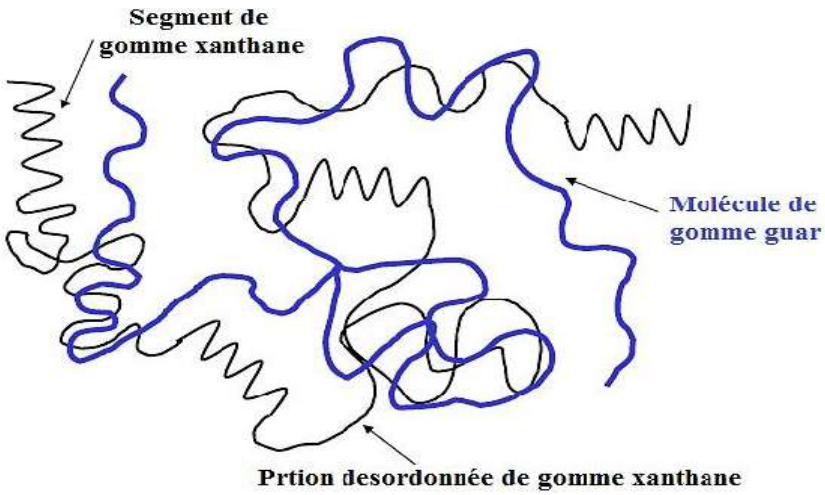


Figure I.6 : Schéma représentatif des interactions Xanthane-guar.

I.6.7.Domaines d'applications

Denrées alimentaires en générale à l'exception : des denrées alimentaires non transformées, des denrées alimentaires déshydratées dont la réhydratation s'effectue au moment de l'ingestion, du miel, des huiles et graisses d'origine animale ou végétale non émulsionnées, du beurre, du lait (entier, écrémé et demi-écrémé), de la crème (entière ou à faible teneur en matière grasse) pasteurisés et stérilisés (y compris par procédés U.H.T., des produits à base de lait fermenté au moyen deferments vivants, non aromatisés, de l'eau minérale naturelle, de l'eau de source, de l'eau potable préemballée, du café, de l'extrait de café, du thé en feuilles non aromatisé, des sucres, des pâtes sèches, du babeurre naturel non aromatisé.

I.6.8. Préparation des solutions de gomme de xanthane

Pour obtenir une fonctionnalité optimale, la gomme de xanthane doit être correctement hydratée avant utilisation.L'hydratation dépend de quatre facteurs:

1. La dispersion
2. Le temps d'agitation
3. La composition de solvant
4. La taille des particules

Pour hydrater correctement les particules de gomme, elles doivent être bien dispersées. Une mauvaise dispersion conduit à l'agglutination des particules pendant le mélange qui se traduit

par la formation des grumeaux gonflées (Parfois appelé «yeux de poisson») qui empêche l'hydratation complète et retarde la dissolution. Le moyen idéal pour disperser la gomme de xanthane est l'utilisation d'un entonnoir de dispersion et un mélange éjecteur. L'utilisation de ce dispositif peut éliminer la nécessité d'un fort cisaillement.

Avant l'ajout de xanthane, le réservoir doit être rempli avec l'eau suffisamment pour couvrir les pales du mélangeur quand un vortex est développé. Dans les petits réservoirs, l'eau peut être exécutée par l'éjecteur. De plus grands réservoirs peuvent être remplis directement etplus rapidement. Lorsque la quantitésuffisante d'eau a étéajoutée, l'agitateur est mis en marche, et l'écoulement d'eau est démarré à l'éjecteur à une vitesse de 80 à 120 litres par minute. Poudre de gomme xanthane sèche est versée dans l'entonnoir attaché à la partie supérieure de l'éjecteur. Alors que la gomme de xanthane est ajoutée, et jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous, le liquide doit être agité en permanence pour empêcher le dépôt des dispersés granulés. Une pression d'eau minimum de 50 psi est nécessaire. Si la pression de l'eau dépasse 100 psi, le débit sera trop rapide, et les particules se regrouper. Un autre procédé de dispersion consiste à mélanger la gomme xanthane avec d'autres ingrédients dans la formulation tels que le sucre ou l'amidon. Dans ce cas, les particules de gomme sont conservés séparés par le dispersant et le mélange peut être ajouté directement au tourbillon créé par un agitateur. Un rapport de mélange idéal est d'environ10: 1 dispersant: xanthane. Dispersion peut également être améliorée par séparation des particules de gomme xanthane avec des non-solvants tels que liquides miscibles, non aqueux (alcool ou glycol), ou des liquides non miscibles (végétale ou l'huile minérale). La gomme xanthane peut être mise en suspension dans le liquide non aqueux et on le verse dans l'eau qui est agité. Les dispersions de glycol devraient être utilisés en quelques minutes en cours de préparation, car la gomme de xanthane tend à solvater et gonfler dans ces liquides.

Plusieurs qualités de xanthane sont spécialement traitées pour la facilité de dispersion. Ceux-ci peuvent être utilisés là où seuls les équipements de mélange à cisaillement relativement faible est disponible**[26].**

I.6.9. Rhéologie des solutions de gomme xanthane :

Les connaissances actuelles sur la structure et la conformation de la gomme xanthane expliquent pas mal ses propriétés en solution. Lorsque le cisaillement augmente, la viscosité est progressivement réduite. Suite à la suppression du cisaillement, la viscosité initiale est récupérée presque instantanément. Ce résultat renseigne sur la capacité des molécules de xanthane à former des agrégatsen solution **[27]**.

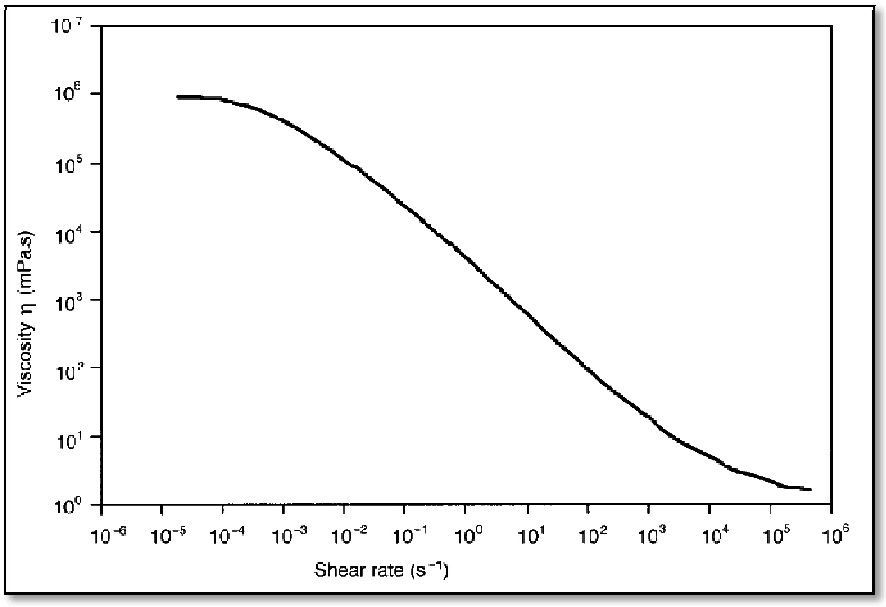


Figure I.7. La courbe d'écoulement d'une solution de xanthane à 0.5%**[27]**.

I.6.9.1.Effet des sels sur la viscosité :

L'effet des sels sur la viscosité d'une solution de gomme xanthane dépend de sa concentration. A des concentrations inférieures à 0.025%, les sels monovalents, tels que le NaCl, baissent légèrement la viscosité. A des concentrations supérieures la viscosité augmente en fonction de la concentration en sels, mais au-delà d'une concentration en sel > 0.1%, un plateau est atteint et donc il serait inutile d'utiliser de plus fortes concentrations en sel**[27]**.

I.6.9.2. Effet du pH sur la viscosité :

Généralement, la viscosité de la gomme xanthane n'est que peu influençable par le pH. Le xanthane est généralement stable à des pH compris entre 2 et 12. Cela dépend aussi de la concentration. Pour de faibles concentrations, on voit la viscosité diminuer au-delà d'un certain pH**[27]**.

La gomme xanthane est facilement soluble dans les solutions acides telles que des solutions d'acide acétique à 5%, et d'acide phosphorique à 25%.

Le tableau I.2, ci-dessus présente la solubilité du xanthane dans différentes solutions acides :

Tableau I.2. Solubilité du xanthane dans des solutions acides**[27]**.

Acide	Concentration (%)	XG (%)	Viscosité (Pa.s)
Acide acétique	20	2	100
Acide citrique	20	1	75
Acide chlorhydrique	5	2	80
Acide phosphorique	40	2	100
Acide sulfurique	10	2	80
Acide tartrique	20	1	75

I.7.LES POLYSACCHARIDES MODIFIES:

I.7.1. Généralités :

Lesbiopolymères sous leur forme native sont certes très utiles et 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 propriétéset d'élargir leurs domaines d'utilisations mais elle permet aussi d'éviter d'éventuels recours à certains produitssynthétiques 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'éthérificationen utilisant différentes méthodes et réactifs (Figure I.8). Dans le reste du manuscrit nous nous intéresserons uniquement aux réactions d'éthérification.

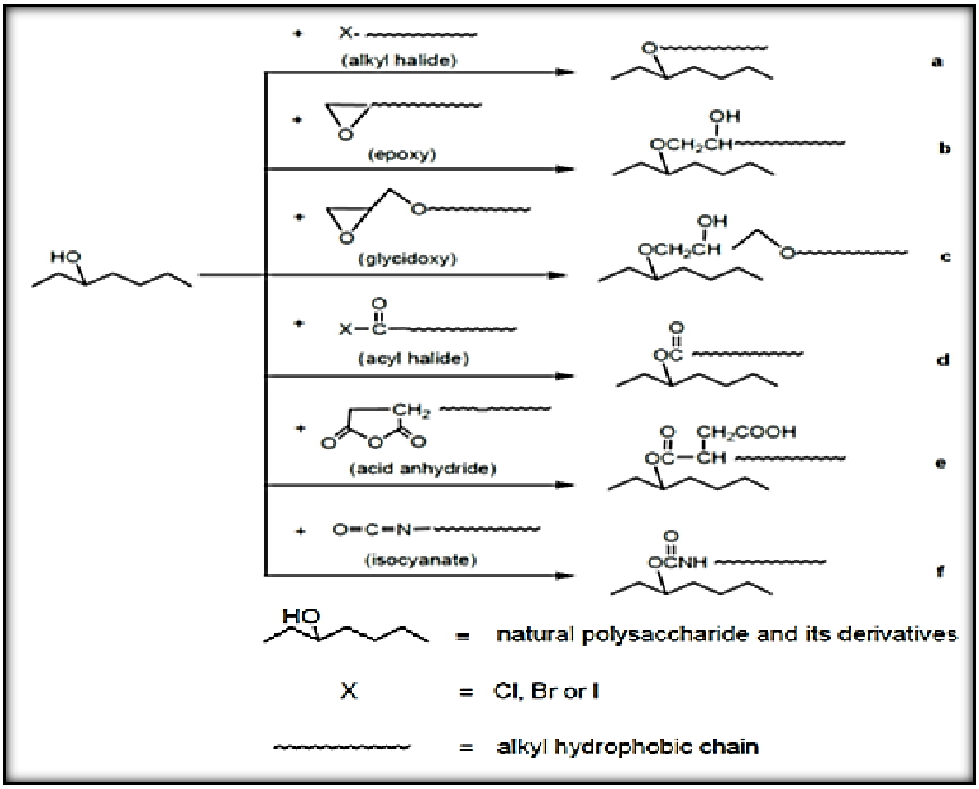


Figure I.8 : Différentes réaction d'éthérification (a, b, c)et estérification(d, e, f) des polysaccharides**[28]**.

I.7.1. Réactions d'éthérification

Les réactions d'éthérification des polysaccharides ont lieu majoritairement selon deux stratégies :

a. Réaction avec un époxyde alkylique**[29]** :

Les dérivés d'époxyde sont les intermédiaires les plus utilisés pour la synthèse de polysaccharides hydrophobiquement modifiés par l'intermédiaire de réactions d'éthérification (Figure I.9).

Deux catégories de produits sont le plus souvent utilisés : l'époxyde alkylique ou un éther glycidylalkylique. D'une façon générale, le polysaccharide est d'abord mélangé à une base forte, telle que NaOH, KOH, NaH, ou hydroxyde de tetrabutylammonium (TBAOH), sous atmosphère d'azote et l'agent d'éthérification (époxyde alkylique ou éther glycidyliquealkylique) est plus tard ajouté au milieu de réaction.Pratiquement, la présence d'un catalyseur est nécessaire pour que l'addition nucléophile ait lieu.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II :

MATERIEL ET METHODES

II.1. NTRODUCTION :

L'objectif du présent chapitre est de présenter en détail, le matériel et les produits utilisés, le mode opératoire suivi pour la modification du xanthane ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimiques des dérivés obtenu.

L'effet de la concentration en NaOH et la fraction de réactif (le chlorure de benzyle (BX)) sur l'efficacité de la modification seront étudiés.

II.2. EQUIPEMENT UTILISE :

1. Balance analytique :

La balance utilisée dans toutes les expériences est de marque DENNER instrument. Sa capacité maximale est de 210 g avec une précision de 0.1g.

2. Chauffage et agitateur magnétique :

L'agitateur magnétique utilisé doté d'une plaque chauffante est de marque Stuart, Heat-Stir/UC152.

3. pH mètre :

Le pH mètre utilisé est de marque JENWAY PH3505. C'est un appareil qui se compose d'un boitier électronique et d'une sonde dotée de deux électrodes en verre (l'une de référence et l'autre à potentiel variable).

4. Pompe à vide :

Lapompe à vide utilisée est de marque STUART, vacuum pump /RE022C. C'est un outil permettant de faire le vide, c'est-à-dire d'extraire l'air ou tout autre gaz contenu dans une enceinte close, afin d'en diminuer la pression et accélérer ainsi la filtration.

5. Etuve :

Pour le séchage des dérivés produits une étuve de marque Memmert a été utilisée.

6. Conductimètre :

Un conductimètre est un capteur qui permet de mesurer la capacité d'une solution à conduire le courant entre deux électrodes. Dans notre cas, le conductimètre utilisé est de type HANNA EC214.

7. Viscosimètre :

Pour l'analyse viscosimétrique, on a utilisé un viscosimètre à mobile tournant doté de 7 mobiles, dont le choix se fait en fonction de la consistance du produit à analyser. Sa marque est : HAAKE, Visco-Tester VT5^{R}.

8. Infrarouge (FTIR) :

Pour cette analyse, on a utilisé un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) BRUKER (TENSOR II).

9. Homogéneiseur :

Pour améliorer la finesse des émulsions formulées on a eu recours à l'utilisation d'un Ultra-Turax T25 de la marque IKA.

10. Centrifugeuse :

C'est un appareil qui fonctionne avec des vitesses comprises entre 500 et 6000 tours/minute dans un intervalle de temps choisi selon l'utilisation. La centrifugeuse est de type HettichZentrifugen.

11. Microscope optique :

L'examen microscopique était réalisé à l'aide d'un microscope optique (Olympus) qui permet un agrandissement jusqu'à 1000 fois.

II.3.PRODUITS UTILISE :

II.3.1. Biopolymère :

Le biopolymère à modifier est la gomme xanthane (Rhodia), dont les caractéristiques principales sont résumées dans le tableau ci-après :

Tableau II.1. Les propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane**[38].**

Produit	**Gomme xanthane.**
Synonyme	E415, Keltrol.
Densité (g/cm^3)	1,6 (25°C).
Caractère	Poudre de couleur crème ultra légère.
Solubilité	Soluble dans l'eau et insoluble dans les solvants organiques.
Viscosité	1200–1600 cP pour une solution aqueuse concentrée à 1%.

II.3.2. Réactif :

Le chlorure de benzyle est un halogénure aromatique de formule brut $C_6H_5CH_2Cl$, couramment employé comme intermédiaire dans la fabrication de nombreux composés notamment les additifs pour plastique (benzylbutylphtalate), la synthèse de l'acide phénylacétique, de l'alcool benzylique, du disulfure de benzyle (antioxydant), de désinfectants, d'esters de benzyle (benzyle, acétate) utilisés dans l'industrie des arômes et des parfums.

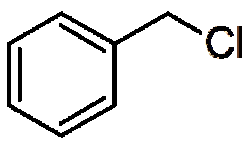


Figure II.1.Structure moléculaire du chlorure de benzyle (CB).

Tableau II.2. Quelques propriétés physiques du chlorure de benzyle.

Formule brute	C_7H_7Cl
Masse molaire	126,583 ± 0,008 g/mol
T° fusion	−39 °C
T° ébullition	179 °C
Solubilité	0,46 $g \cdot l^{-1}$ (eau, 30 °C)
Masse volumique	1,1 $g \cdot cm^{-3}$ à 20 °C

II.3.3.Solvant :

L'éthanol est un solvant polaire protique. Il est miscible avec de nombreux solvants organiques, comme les solvants chlorés(tétrachlorure de carbone, chloroforme, trichloroéthane, tétrachloroéthylène), les hydrocarbures aliphatiques (pentane, hexane), les solvants aromatiques (benzène, toluène, pyridine), ou encore l'acide acétique, l'acétone, l'éther diéthylique. **[39].**

L'éthanol peut être utilisé comme solvant dans de nombreuses réactions chimiques lors des synthèses, comme dans lessubstitutions nucléophiles S_N1, lors des hydrogénations catalytiques, lors des réactions d'aldolisation, lors des réactions de Wittig, lors des réactions de Diels-Alder ou lors des réactions de diazotation**[40].**

Tableau II.3. Quelques propriétés physiques de l'éthanol**[41].**

Formule brute	C_2H_6O
Masse molaire	46,0684 ± 0,0023 g/mol
Moment dipolaire	1,66 D
Diamètre moléculaire	0,469 nm
T° fusion	−114 °C
T° ébullition	79 °C
Solubilité	Complète dans les solvants polaires et apolaires (acétone, éther diéthylique)
Masse volumique	D_4^{20} = 0,789 7.

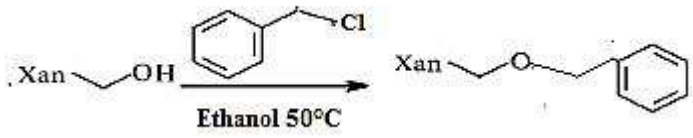
II.3.4.Huile :

L'huile de nigelle est extraite à froid de la plante appelée *NigellaSativa*, ou nigelle. Elle est également connue sous la dénomination de cumin noir ou graine noire. L'huile de Nigelle, fortifiante et très aromatique, est réputée pour renforcer le système digestif et les défenses immunitaires. Purifiante, elle est aussi connue pour lutter contre l'acné et soulager les contractures. Toutes ces vertus extraordinaires font que cette huile est une candidate idéale en tant qu'adjuvant de formulation très intéressant dans le domaine pharmaceutique.

L'huile utilisée dans notre étude est produite localement par l'opérateur algérien Abou el kassim.

II.4. METHODES :

La modification chimique du xanthane consiste en une réaction d'étherification selon la méthode de Williamson entre les fonctions hydroxyles de la gomme xanthane (GX) et le chlorure de benzyle selon la réaction suivante :



II.4.1.Modification du xanthane :

L'éthérification du xanthane se passe suivant les étapes suivantes :

1. Dans un erlenmeyer, une prise d'essai de 10gr de xanthane est suspendue dans 200ml d'éthanol sous agitation magnétique pendant 40 minutes à température ambiante (figure II.2).
2. On introduit dans la dispersion précédente 05 ml d'une solution de NaOH à différentes normalités (8,12 et 16 N) à raison de 01ml toutes les 15 min sous agitation magnétique et à température ambiante.
3. On ajoute graduellement au mélange réactionnel une quantité bien déterminée de réactif correspondant à chaque rapport GX/CB ($R_{(GX/CB)}$ = 2, 4, 6) sous agitation magnétique pendant 30 min.



Figure II.2. Dispersion du xanthane dans l'éthanol.

4. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à la température de 50°C pendant 04heures à l'aide d'un montage à reflux (figure II.3).



Figure II.3. Montage à reflux de la réaction d'éthérification du xanthane.

5. Ensuite, le produit obtenu est sous forme de suspension dans le milieu réactionnel. Il est extrait par filtration sous vide (figure II.4) et le résidu est lavé 02 fois avec un mélange hydro-alcoolique contenant de l'Ethanol à 80%.
6. Enfin, le pH est neutralisé (avec l'acide acétique), puis le produit est encore rincé 03 fois avec de l'éthanol pur. S'assurer une dernière fois de la neutralité du pH.

7. Le BX est enfin séché à 70°C pendant 24heures et pulvérisé dans un mortier.



Figure II.4. Récupération et purification du benzyle xanthane.

II.4.2.Caractérisation physico-chimique des dérivés benzyle-xanthane (BX):

II.4.2.1.Identification par FTIR :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Redspectroscopy) 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'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau **[42]**.

a) **Principe :**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise **[42].**

Le domaine infrarouge entre 4000 cm-1 et 400 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie **[42].**

La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différenced'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau decomposition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe les intensités de l'absorption **[42].**

b) **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 scanne égale à 7.

II.4.2.2. Conductivité :

Les conductivités de solutions de polymères à 1% à différents pH (4, 7 et 10) ont été mesurées directement en plongeant la cellule du conductimètre dans la solution. Chaque mesure a été répétée 3 fois.

Ces mesures permettent de déterminer le pouvoir ionique des différents polymères synthétisés.

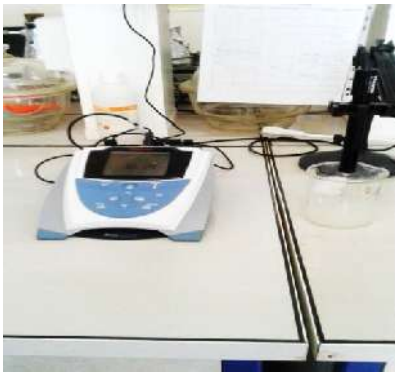


Figure II.5. Mesure de la conductivité d'une solution de benzyle xanthane.

II.4.2.3. Viscosité :

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

Pour la détermination des courbes d'écoulement, on a utilisé un viscosimètre à mobiletournant qui permet de mesurer la viscosité des liquides newtoniens et non newtoniens (Figure II.6). Le mobile utilisé est Sp 4 et les mesures de viscosités en m.Paont été prises entre 05 et 200 RPM pour des solutions de polymères concentrées à 1%.



Figure II.6.Viscosimètre viscotester VTS.

II.4.2.4. Pouvoir émulsifiant :

Une émulsion est un système comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre, sous une forme plus ou moins stable. Une émulsion est souvent décrite comme une dispersion de gouttelettes de l'une des phases dans l'autre. On distingue donc une phase dispersée et une phase continue.

Pour que l'émulsion soit stable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant et stabilisant, son rôle est de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation. Les tensioactifs, les polymères et les solides divisés sont des agents émulsionnants**[43]**.

a) Préparation des émulsions :

Pour préparer 100g d'émulsion :

a.1) La phase aqueuse :

Peser 80g d'une solution de polymère natif ou modifiéet mettre dans un bain marie à 60°.

a.2) La phase huileuse :

Peser 20 gr d'huile de nigelleet mettre dans un bain marie à 60°.

Après ça verser la phase huileuse sur la phase aqueuse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Homogénéiser et laisser reposer 24h.

b) Aspect microscopique :

L'aspect des émulsions préparées immédiatement après préparation et 24h après a été évalué visuellement ou la couleur l'homogénéité et la consistance ont été observés.

c) Stabilité par 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.

d) Microscopie Optique :

La microscopie optique est une technique pertinente pour l'étude des systèmes colloïdaux dont la taille est supérieure à 200 nm, cette technique permet d'évaluer de manière qualitative la morphologie des globules gras et des gouttelettes des huiles, d'identifier certaines instabilités comme la coalescence ou l'inversion de phase.

Une goutte d'émulsion est déposée sur une lame en verre et recouverte d'une lamelle, puis soumise au contrôle microscopiqueau grossissement (x10)(figure II.8).



Figure II.7. Contrôle microscopique des émulsions.

II.5. Etude de l'activité antibactérienne de GX :

L'étude de l'activité antibactérienne a été réalisée par la méthode dite : Méthode de diffusionsur gélose (méthode de disque). Pour cela, on a mené des tests microbiologiques par diffusion BX (solutions stériles de BX à 1%) en milieu solide. L'opération consiste à déterminer le diamètre d'inhibition des souchesbactériennes : *Staphylococus aureus* et *Escherichia Coli.*

Des morceaux de papier absorbant, sous forme de disques, sont imbibés de solutions dont onveut vérifier leur capacité antimicrobienne. Chaque papier est placé dans une boite Pétri contenantle milieu de culture et une souche bactérienne spécifique (Staphylococus aureus ou EscherichiaColi).

- Milieu de culture :Trypto Soja Agar **(TSA)**(cf. annexe 1).
- Température : 35°C.
- Temps d'incubation : 24h.



Figure II.8. Détermination de l'activité antimicrobienne par la méthode de diffusion du disque.

II.6.CONCLUSION :

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

Les résultats des tests seront retrouvés dans le chapitre III.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.INTRODUCTION :

La réaction de modification de la gomme xanthane à l'aide du chlorure de benzyle a conduit à l'obtention de plusieurs dérivés benzyle xanthane.

Tous ces dérivés ont été soumis à différents contrôles physico-chimiques tels que la spectroscopie FTIR, la conductivité et la viscosité à différents pH ainsi que le pouvoir émulsifiant et antibactérien. Ces résultats ont été comparés par rapport à la gomme xanthane native (GX) et désacétylée (GXD).

L'objectif du présent chapitre est de récapituler et d'interpréter les différents résultats obtenus à l'issue de l'étude expérimentale.

III.2.RESULTATS DE LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE :

La modification de la gomme xanthane a donné différente dérivés en fonction du rapport gomme xanthane/ chlorure de benzyle ($R_{(GX/CB)}$) (Tableau III.1).

Tableau III.1. Différents dérivés benzyle xanthane (BX) obtenus.

	$R_{(GX/CB)}$	**2**	**4**	**6**
[NaOH] (M)	**8**	BX1	BX2	BX3
	12	BX4	BX5	BX6
	16	BX7	BX8	BX9

L'analyse FTIR a été menée sur la gomme xanthane native, la gomme xanthane désacétylée et les différents dérivés obtenus. Il est nécessaire de rappeler que la gomme désacétylée a été obtenue par simple traitement de la gomme native par la soude sans ajout du réactif. Cette initiative nous permettra de mieux comprendre la modification.

Les résultats obtenus ont montré que la modification à la concentration de 8M en NaOH n'a pas pu avoir lieu. Les spectres FTIR de BX1, BX2 et BX3, BX4, BX6 et BX9 (cf. annexe 2) n'ont montré aucune variation par rapport aux spectres de GX et GXD.

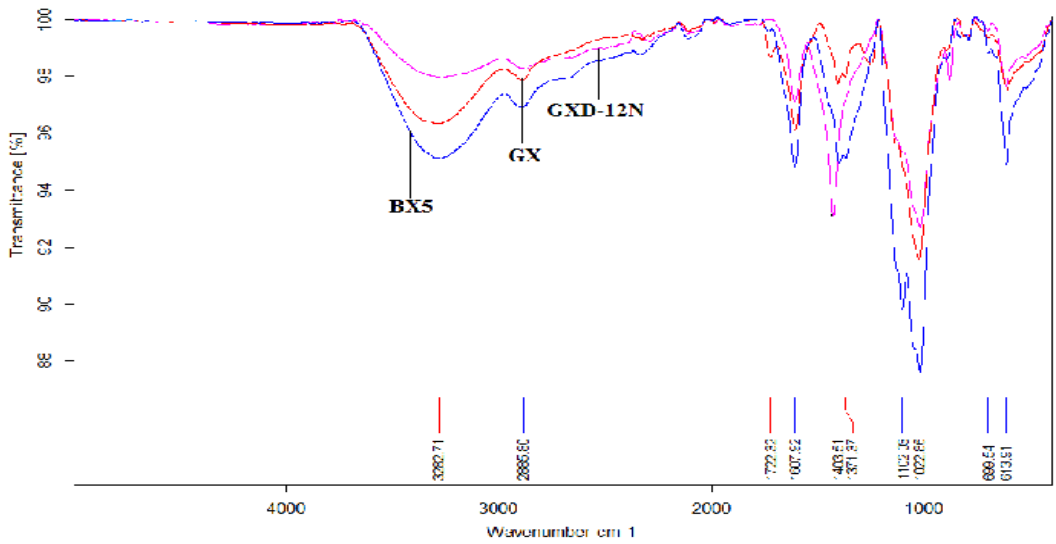


Figure III.1. Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés BX5 et GXD-12M.

Sur les figures III.1 et III.2, qui correspondent aux spectres FTIR de BX5 (12M en NaOH) et BX7, BX8 (16M en NaOH), comparés à ceux de GX et GXD, on remarque :

- la disparition dupic à (1722 cm^{-1}) qui correspond à la liaisonester CH_2OCOCH_3dugroupement acétyle**[45],** aussi bien sur le spectre de GXD que sur ceux de BX5, BX7 et BX8ce qui confirme la désacétylation.
- l'apparition d'un pic à 1102 cm^{-1} et l'augmentation de l'intensité du pic à 1022 cm^{-1} sur les spectres de BX5, BX7 et BX8, confirmant la formation d'une nouvelle liaison éther **[46].**On remarque aussi queles intensités des pics entre 2800 cm^{-1} et 3600cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons CH et OH ont augmenté, ceci est dû à la présence des (-CH_2 -, sp3) du groupement benzyle et le chevauchement des liaisons(=CH, sp2) du cycle benzénique (3030 cm^{-1}) avec celui des liaisons OH glucidiques**[47]**.

- augmentation des intensités des pics à 1600 cm^{-1} (chevauchement avec le pic du cycle benzénique) et 1400 cm^{-1}et la réapparition du pic à 1368 cm^{-1}, correspondant respectivement aux groupements COO^- et C-O–CH_2.

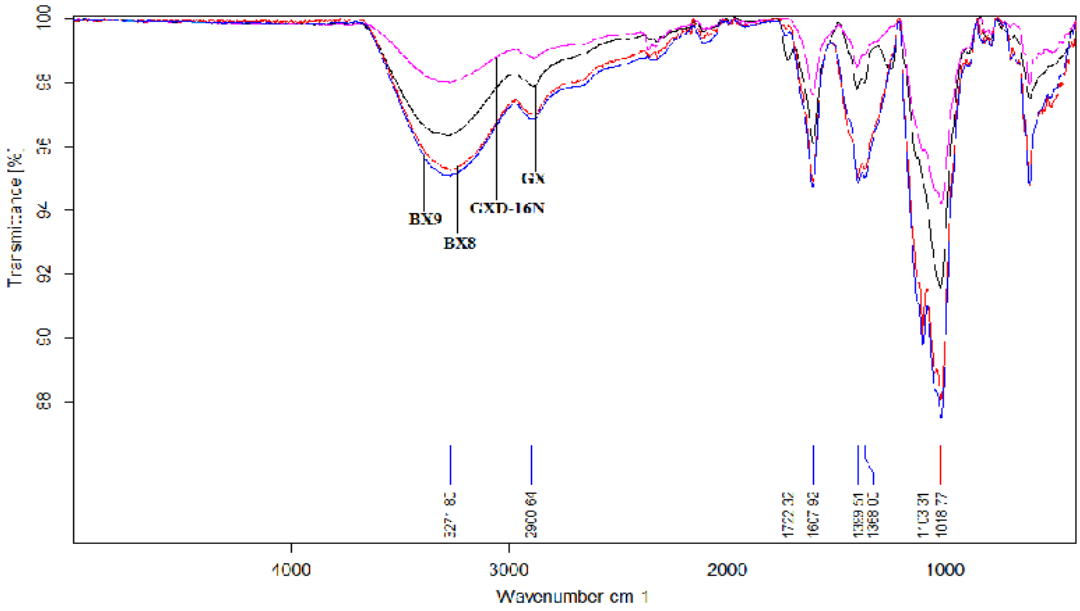


Figure III.2. Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés GXD-16N, BX7, BX8.

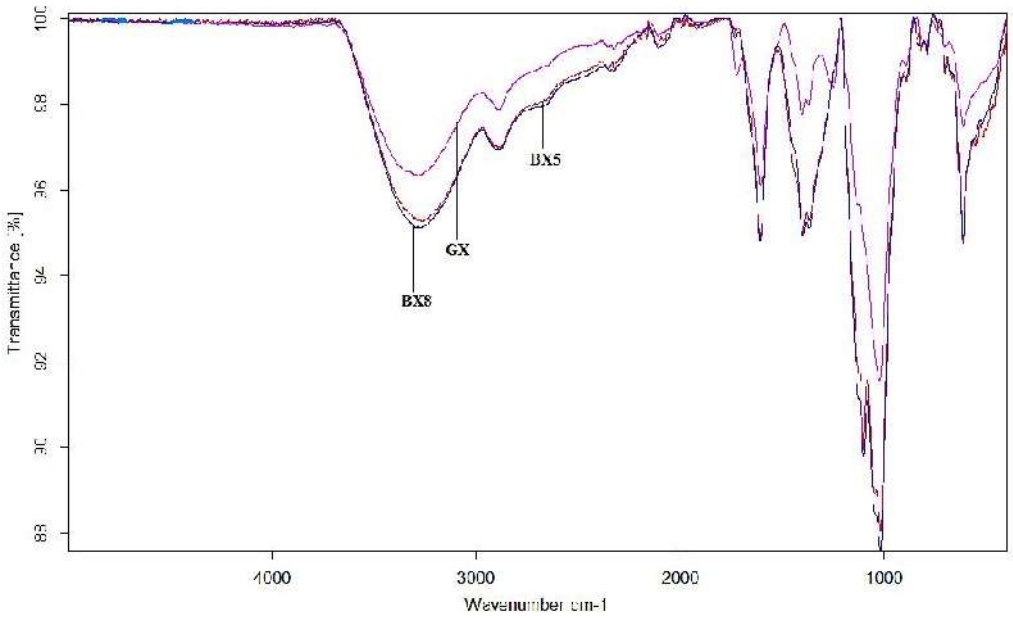


Figure III.3. Spectres FTIR de la gomme xanthane (GX) et de ses dérivés BX5 et BX8 : Effet de la concentration en NaOH.

On remarque également que les concentrations de 12M et 16M en NaOH influent sur le degré de substitution (Figure III.3), mais à la concentration de 16M reste meilleure car elle permet d'obtenir une modification même au rapport R=2.

III.3.CONDUCTIVITE :

La conductivité des solutions en polymère de 1% sont représentés sur la figure suivante :

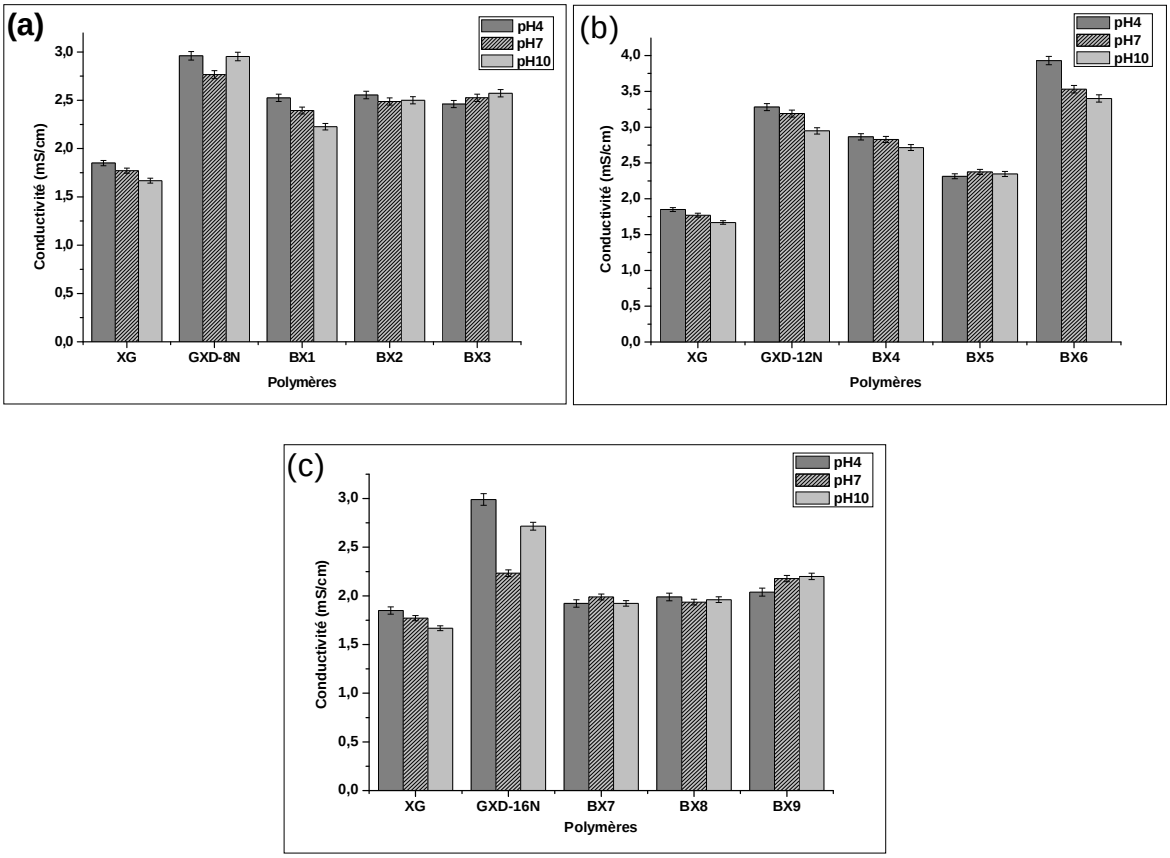


Figure III.4.Résultats de mesure de la conductivité des solutions (1%) de gomme xanthane et de ses dérivés en fonction du pH à différentes concentrations en NaOH: 8N (a),12N(b), 16N(c).

La conductivité est un paramètre important qui permet de renseigner sur l'ionisation et la charge électrique du polymère. La figure III.4 illustre la variation de conductivité en fonction du pH et du degré de modification. On remarquetout d'abord que la conductivité de GX est inférieure à celle GXD. Pour les dérivés benzyle xanthane, la conductivité diminue par rapport à GXD et c'est BX5, BX7 et BX8 qui présentent les valeurs de conductivité les plus basses. Cette baisse de conductivité peut s'expliquer par le greffage des groupements

hydrophobes benzyles,car étant non ioniques ils diminuent ainsi l'ionicité de la xanthane désacétylée.

On remarque également que la conductivité des dérivés BX n'est pas pH sensible.

III.4.COURBES D'ECOULEMENT :

Les courbes d'écoulement obtenues sont toutes caractéristiques des fluides non-newtoniens et rhéofluidifiants. L'augmentation de la vitesse de cisaillement cause une baisse de viscosité qui est le résultat d'une rupture des liaisons intermoléculaires (jonctions désordonnées) assurant la rigidité du réseau polymérique (Figure III.5**) [48]**.

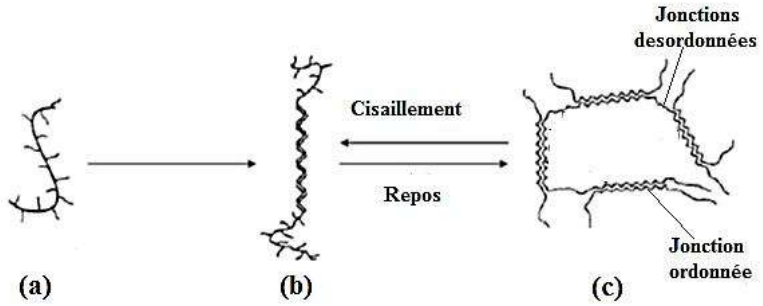


Figure III.5. Effet du cisaillement sur le réseau polymérique de la gomme xanthane**[49]**.

III.4.1.Effet de la concentration en NaOH :

La figure III.6 ci-dessus, regroupe les courbes d'écoulement des différents dérivés BX par rapport à GX et GXD à pH 7.On remarque que les dérivés obtenus à la concentration de 16M en NaOH présentent des variations de viscosité plus faibles par rapport à la gomme xanthane cet même effet est observé pour les pH 4 et pH10 (cf. Annexe 3). On remarque aussi que la viscosité de GXD est supérieure à celle de GX. Ce même résultat a été obtenu par Masakuni T &Sanehisa N. (1984)**[50]** et Ellen. P. P et al (2011) **[51]** et a été attribué à la formation d'associations intermoléculaires plus intenses aux fortes concentrations pour le xanthane désacétylé**[50].**

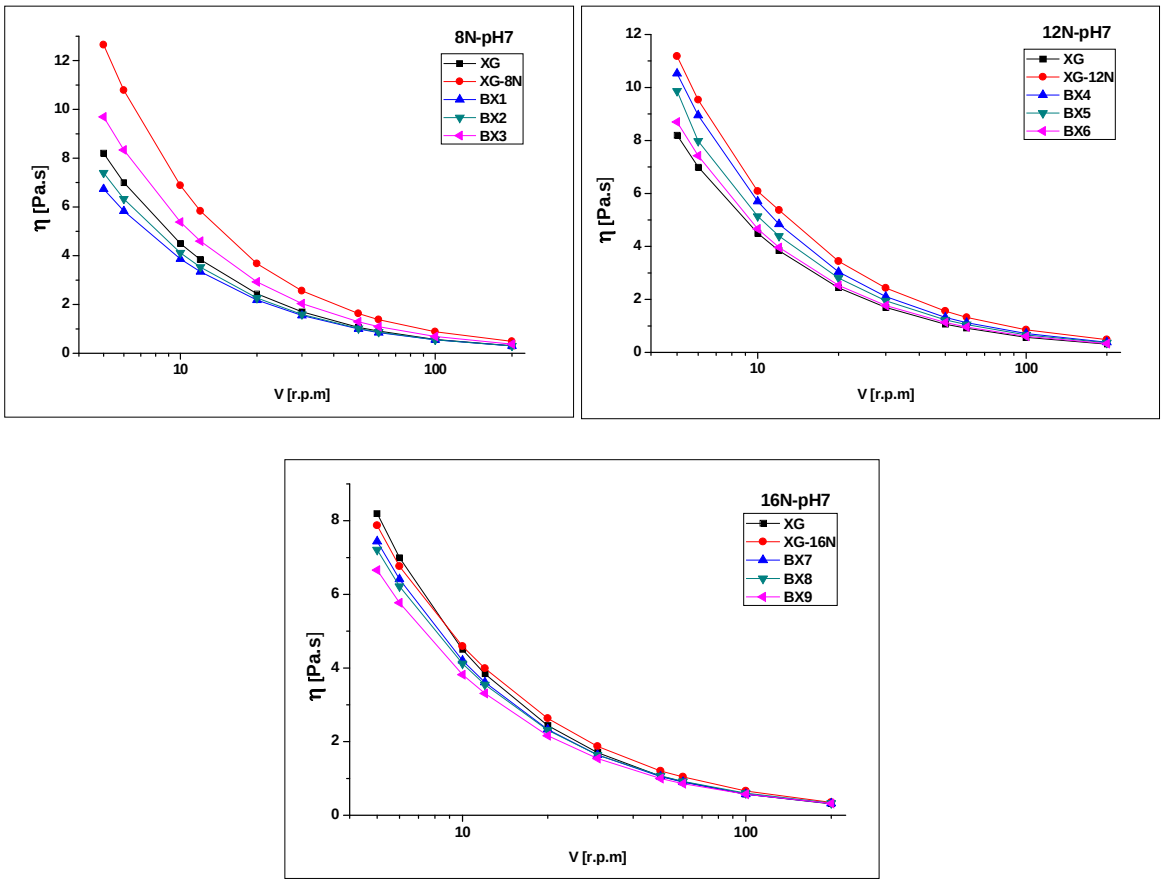


Figure III.6. Courbes d'écoulement du xanthane natif et de ses dérivés à pH 7:

Effet de la concentration en NaOH.

III.4.2.Effet du pH :

L'effet du pH sur la viscosité des dérivés BX a été étudié et les résultats obtenus (Figure III.7) ont montré que le comportement rhéologique de ces dérivés n'était pas influencé par la variation du pH dans l'intervalle 4-10. On peut donc considérer que les BX ne sont pas pH sensibles.

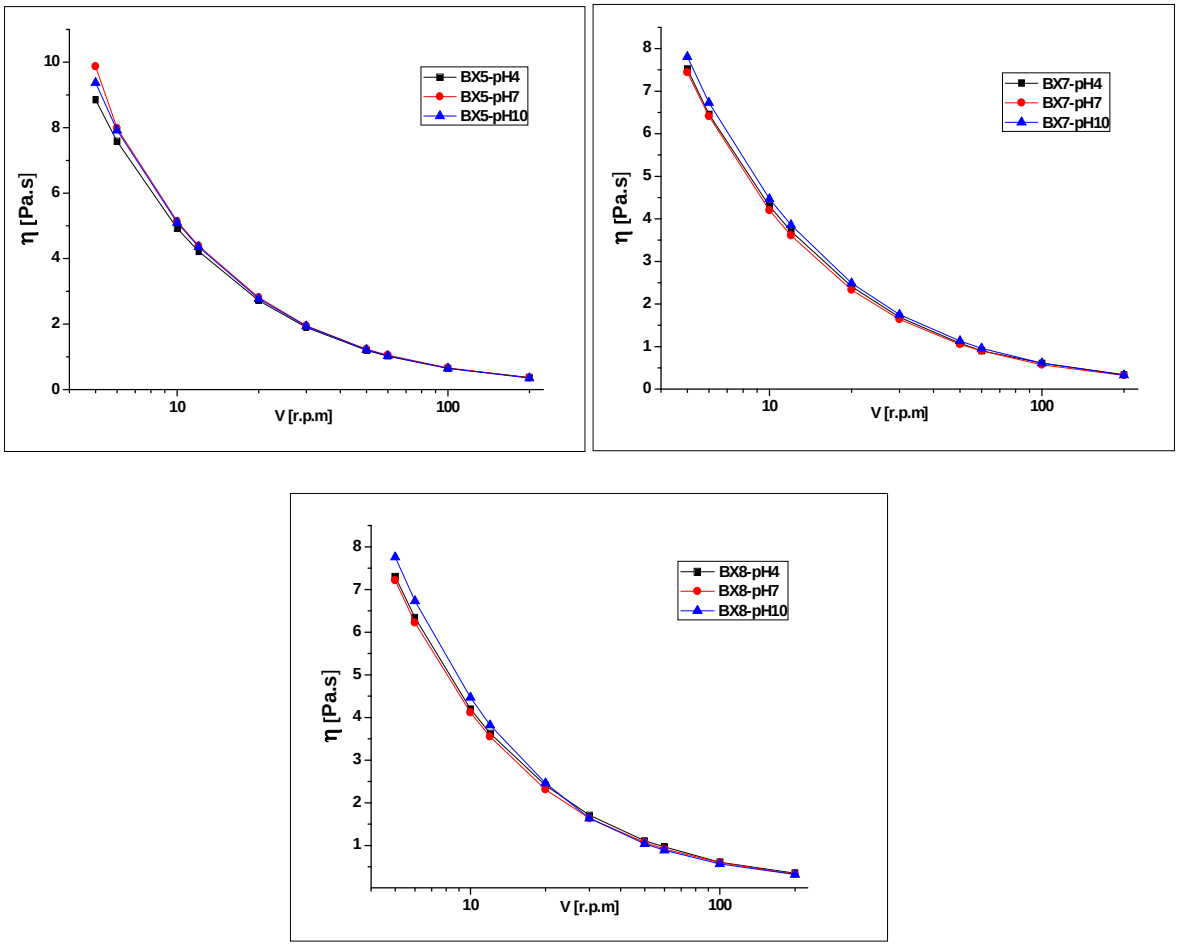


Figure III.7. Courbes d'écoulement de BX5, BX7 et BX8: Effet du pH.

III.5.POUVOIR EMULSIFIANT :

III.5.1.Stabilité macroscopique :

Les émulsions formulées à base de benzyle xanthane sont de couleur jaune pâle et présentent un aspect crémeux pas trop fluide. A l'exception des émulsions préparées à base deGX de BX5, BX7 et BX8 qui sont restées stables plus de 30J (Figure III.8), toutes les autres émulsions préparées à base de GXD et de BX ont montrés un crémage et une séparation de phase en moins de 24H. Ces résultats montrent que le mécanisme d'association de la gomme xanthane a été affecté par la désacétylation**[50]**.



Figure III.8. Les résultats de la stabilité macroscopique des émulsions stabilisées par les dérivés benzyle xanthane (J 30).

III.5.2.Stabilité par centrifugation :

La stabilité par centrifugation a été effectuée à la vitesse de 3000 tr/mnpendant 30mn en effectuant des observations toutes les 5mn jusqu'à démixtion.

Tableau III.2.Résultats de la stabilité des émulsions de GX, BX5, BX7 et BX8 en fonction du temps.

Polymère	Temps (mn)							
	5	10	15	20	25	30	35	40
GX	+	+	+	+	+	+	+	+
BX5	+	+	+	+	+	+	-	-
BX7	+	+	+	+	+	-	-	-
BX8	+	+	+	+	+	+	+	-

Les résultats obtenus sont exposés sur la figure III.9 Et le tableau III.2, On remarque également que c'est BX5 et BX7 et BX8 qui ont montré un effet émulsifiant, qui est plus fort dans le cas de BX8 ce qui confirme à nouveau les résultats obtenus par l'analyse FTIR.

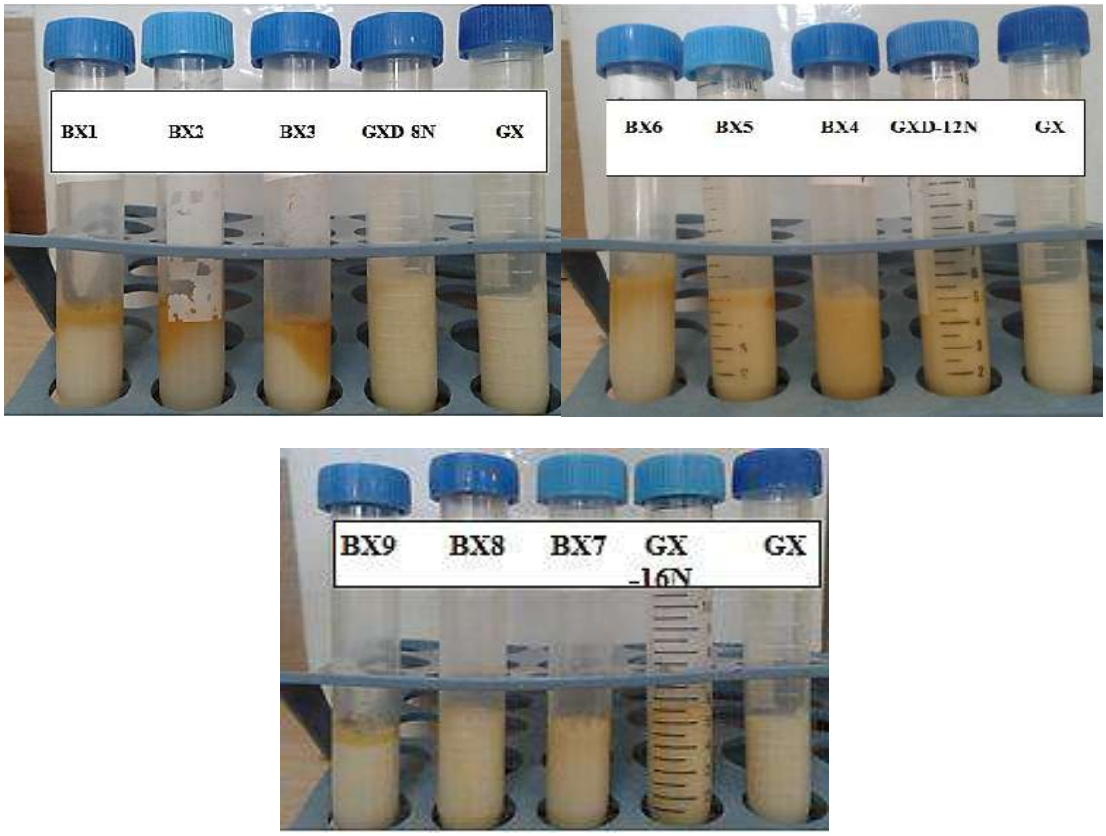


Figure III.9. Les résultats de la stabilité par centrifugation.

III.5.3.Conductivité :

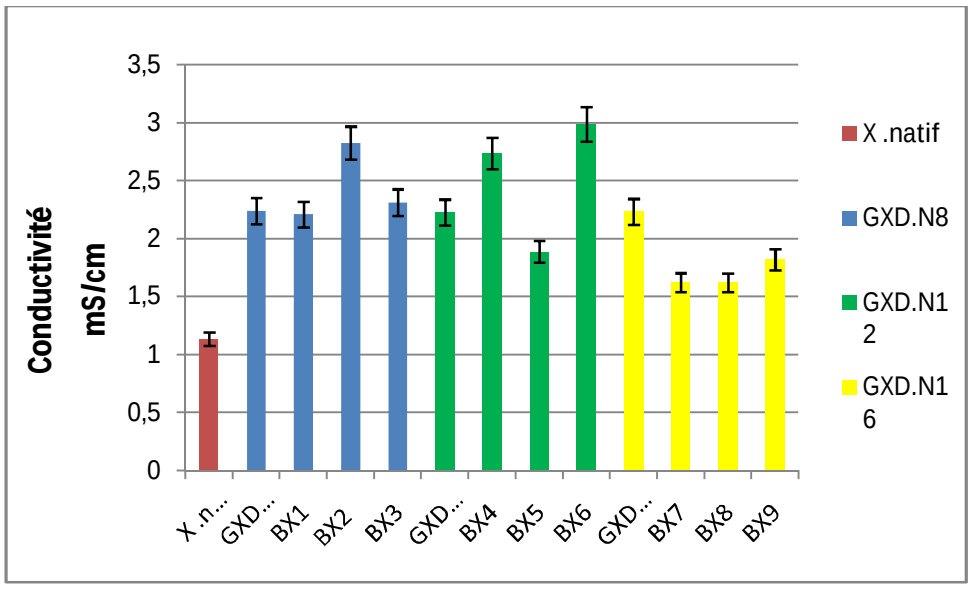


Figure III.10. Les résultats de mesure de la conductivité des émulsions préparées à base de xanthane natif, du xanthane désacétylé et des dérivés benzyle xanthane (BX).

La conductivité des différentes émulsions a été mesurée afin de déterminer le sens des émulsions obtenues (Figure III.10).Etant donné que les valeurs de conductivités sont toutes élevées, alors le sens des émulsions est de type huile dans l'eau (H/E). Toutes les mesures ont été répétées 3 fois.

III.5.4.Microscopie optique :

Les images de la microscopie optique des émulsions préparées à base de GX, de GXD et de BX5, BX7 et BX8 (pour les autres cf. Annexe 4) sont représentées ci-après :

Tout d'abord, on remarque dans la figure III.11, que GX donne des émulsions beaucoup plus homogènes comparativement aux GXD, ces résultats laissent entendre que le groupement acétylejoue un rôle important dans l'effet stabilisant de GX, ceci doit êtredû à la présence du groupement CH_3.

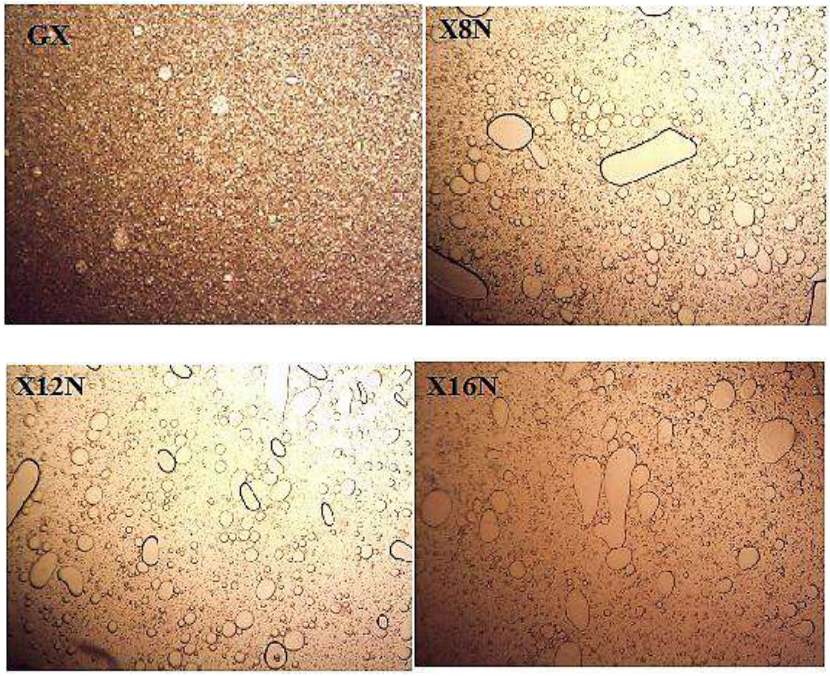


Figure III.11. Images microscopiques de la gomme xanthane et des xanthane désacétylé (x10).

Quant aux dérivés BX, la microscopie optique a de nouveau montré que c'est BX5, BX7 et BX8 (Figure III.12) qui dispersent le mieux l'huile de nigelle, ce qui explique que les émulsions formulées avec ces dérivés soient stables. Mais l'effet stabilisant des BX reste faible par rapport à celui de la gomme native.



Figure III.12. Images microscopiques des dérivés benzyle xanthane (BX)(x10).

III.6.POUVOIR ANTIBATERIEN :

Le pouvoir émulsifiant des dérivés BX a été mené sur deux souches E.Coli et S.Aureus.
On remarque également l'apparition d'un halo très fin seulement autour de BX5, BX7 et BX8 (Figure III.13). Cet effet aurait été plus accentué si les degrés de modification étaient plus importants.

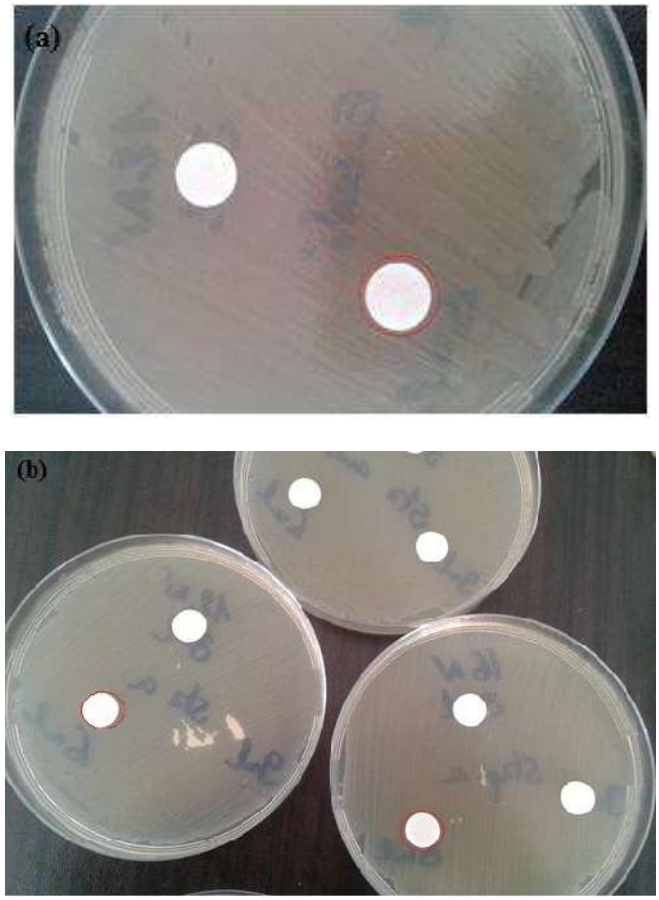


Figure III.13. Effet bactériologique des dérivés de xanthane sur deux souches : *Staphylococcus aureus* (a) et *Escherichia coli*(b).

III.7.Conclusion :

En somme les résultats obtenus sont les suivants :

La modification de la gomme xanthane par le benzyle xanthane a conféré à cette dernière un effet stabilisant pour les émulsions mais pas un effet antibactérien très significatif. Ce qui est dû aux degrés de modification qui doivent être très faibles.

Tous les résultats ont prouvé que c'est BX5, BX7 et BX8 qui ont été effectivement modifiés.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La gomme xanthane est un polysaccharide microbien ayant une structure distinguée qui fait qu'il soit très utilisé dans différents domaines industriels tels que l' agroalimentaire et la cosmétique en tant que viscosifiant et stabilisant dans les suspensions et les émulsions. Cependant, la gomme xanthane n'est pas dotée de propriétés de surface très importantes, ce qui conduit souvent à sa modification chimique par hydrophobisation.

Dans le présent travail, l'hydrophobisation de la gomme xanthane a été réalisée par greffage de groupements benzyle sur le squelette du polysaccharide par une réaction de Williamson entre les groupements hydroxyles de la gomme et le chlorure de benzyle (CB).

La caractérisation des dérivés benzyle xanthane issues de cette modification a conduit aux résultats suivants :

- ✓ L'analyse FTIR a confirmé la modification de GX par le CB et que la concentration de 16M en NaOH a donné un meilleur degré de substitution.
- ✓ L'étude de la viscosité et de la conductivité en fonction du pH ont révélé respectivement que les dérivés BX exhibent un comportement pseudo-plastique et qu'ils ne sont pas pH sensibles.
- ✓ Les émulsions stabilisées par les dérivés BX5, BX7 et BX8 sont restées stables pendant plus de 30J, contrairement à celles obtenues par le xanthane désacétylé.
- ✓ Les dérivés obtenus ne sont pas dotés de pouvoir antibactérien contre E.Coli et S.Aureus.

Tous ces résultats sont très encourageants et permettent d'ouvrir de nouvelles

perspectives telles qu'une étude plus approfondie pour la détermination des conditions favorables pour la modification afin d'obtenir des degrés de substitution plus importants. D'autres techniques de caractérisation plus poussées pourraient être également utilisées notamment : la H-RMN, la SEC-MALS pour la détermination du poids moléculaire, la diffraction des rayons X, la DSC et la rhéologie.

Ce travail est donc loin d'être achevé et constitue une ébauche à la synthèse de dérivés hydrophobes et associatifs de la gomme xanthane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[01]: Janas. G. A, Sen. KK, Basu. S. (2011). Natural Polymers and their Application in Drug Delivery and Biomedical Field. Journal of pharmascitech. 1(1), 16-27.

[02]: Ruyter. I.E. (1985). Monomer systems and polymerization; P: 109-135.

[03] : Gouarraze .G, Grossiord. J-L. (1991). Initiation à la rhéologie 2ème édition, Edition
Tec et doc, lavoisier.

[04]: Phillips .G. O, Williams. P.A. (2000). Hand Books of Hydrocolloids, CRC Press, BocaRaton, p450, 04.

[05]: Mercier. J.P. (1993). Chimie des polymères : synthèse, réaction, dégradation, Ed Lavoisier, paris.

[06] : Domène. S. (2009). les emballages biodégradables, fiche technique emballage Mémoire d'ingénieur, février.

[07]: Aronson. M.P, Petko. M.F, Highly. (1993). Concentrated water-in-oil emulsions: Influence of electrolyte on their properties and stability. Journal of Colloid and Interface Science.

[8]: Rohit Rajendra. B, Riyaz Ali .M, Osmani, A.M. (2014). Review on Natural Polysaccharide BasedParticulate Drug DeliverySystems: An Inimitable Tactic in Novel Drug DeliverySystems, International Journal of Current Pharmaceutical Review and Research, 5(4), 138-155.

[9] : Bruneton.J. (2009). Pharmacognosie - Phytochimie, plantes médicinales, 4e éd., revue et augmentée, Paris, Tec & Doc - Éditions médicales internationales, 1288 p. (ISBN 978-2-7430-1188-8).

[10] : http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/ notes molecules/ glucides_3.htm, (02/04/2015).

[11]: Mouecoucou.J. (2012). Effets de l'ingestion de l'alginate ou du carraghénate de sodium associés à la farine de soja ou à la caséine sur la disponibilité des protéines et les lipides plasmatiques du Rat. Thèse de doctorat. L'Université de Nancy.

[12] : Kennedy .J.F, Bradshaw .I.J. (1984). Production, properties and applications

of xanthan. Prog.Ind. Microbiol. 19: 319-371.

[13]: Sutherland. I.W. (1983). Extracellular polysaccharides in biotechnology: a comprehensive treatise. Eds, Weinhem, NL, 531-574.

[14]: http://fr.wikipedia.org/wiki/gomme_de_guar (12/05/2013).

[15] : Gherairi .L. (2011). Etude de l'effet de la température sur la stabilité des émulsions à Base de caseinate de sodium à l'aide des plans d'expériences, mémoire d'université
kasdi Marbach Ouargla.

[16] :Rouy. E. (20 octobre 2003). formulation d'un gel oxydant à matrice organique applicable à la décontamination nucléaire : Propriétés rhéologiques, acido-basiques et ozonolyse de la matrice,thèse de doctorat , université de MONTPELLIER II.

[17]: Jansson. P-E, Kenne.L, Lindberg. B. (1975). Structure of the extracellular polysaccharide from Xanthomonas campestris , Carbohydrate Research, vol. 45, 275-282.

[18]: Melton. L.D, Mindt.L, Rees. D.A, Sanderson.G.R. (1976). Covalent structure of the extracellular polysaccharide from Xanthomonas campestris : evidence from partial hydrolysis studies, Carbohydrate Research, vol. 46, 245-257 .

[19] : Sandhyarani. P, Mrutyunjaya. S. (2015). A Review on grafting and applications of Xanthan gum and its derivatives Int. J. Chem. Pharm. Rev. Res. 2(2). 1-7.

[20]: Sato. T,Norisuye. T, Fujita.H. (1984). Double-stranded helix of xanthan : dimensional and hydrodynamic properties in 0,1 aqueous NaCl, Macromolecules, vol .17 ,2696-2700 .

[21]: London South Bank University, Xanthan Gum, [enligne], [http: //www.lsbu.ac. uk/water/hyxan.html], consulte le (21 janvier 2007).

[22]: Oregon State University, Xanthan gums, [enligne], mise à jour le (22 mars 2006),

[http://food.oregonstate.edu/gums/xanthan.html], consulte le (21 janvier 2007).

[23]: Simon. J.L, Cerles. B. (2000). Gomme xanthane, éditions Technique de l' ingénieur, Sciences et Techniques, traite Génie des procédées, n° J6670, p10.

[24]: Kawakami.K, Okabe.Y, Norisoye. T. (1991). Dissociation of dimerized xanthan

in aqueous solution. Carbohydr. Polym, 14, 189–203.

[25]: Oviatt. H.W, Brant. D. (1993). A thermal treatment of semi-dilute xanthan solutions yields weak gels with properties resembling hyaluronic acid. Int. J. of Biol. Macromol., 15, 3–10.

[26]: Zhang, L. (2001). New Water-Soluble Cellulosic Polymers: A Review. Macromolecular Materials and Engineering, 286, 267-275.

[27] : Van Butsel. K, Stoffelbach. F, Jérôme. R, Jérôme. C. (2006). Synthesis of a novel amphiphilic and pH sensitive ABC miktoarm star terpolymers. Macromolecule, 39,5652-5656.

[28] : Modi, J. J. (2000). Hydrophobically modified polysaccharide in anhydrous antiperspira products. WO 00/35412.

[29] : Zody. G. M, Morgan. M. E. (2001). Hydrohobically modified hydroxybytyl ethers of

polygalactomannan. CA2023215.

[30] : Blasutto. M, Delben. F, Milost. R, Painte. T. J. (1995). Novel cellulosic ethers with low degrees of substitution — I. Preparation and analysis of long-chain alkyl ethers. Carbohydrate Polymers, 27, 53-62.

[31] : Molteni. G, Pfriffer. U. C, Khan. R. A. (1997). Carboxymethyl cellulose ethers having, as substituents, long chain groups. WO 97/31950.

[32] : Landoll. L. M. (1990). Modified nonionic cellulose ethers. US 4228227, 1980.

[33] : Sau. A. C. Mixed hydrophobe polymers. US 4904772.

[34] : Mendes . A.C, Baran .E.T, Azevedo .H.S. and R.L. (2010). Reis XANTHAN-BASED AMPHIPHILE FOR CELL ENCAPSULATIONSemana de Engenharia Guimarães, 11 a 15 de Outubro.

[35] : Ina. B.J. (2014). Preparation and Characterisation ofHydrophobically Modified Xanthan .Thèse de master. Université norvégienne des sciences et des technologies. Department de Biotechnologie.

[36]: Raymond. C. R, Paul. J .S, Marian. E .Q. (2009). Handbook of pharmaceutical excipients, 6ème edition, Pharmaceutical Press.

[37] **:** Windholz (dir.). M. (1976). The Merck Index : An Encyclopedia of Chemicals and Drugs, vol. 9, Merck9e éd., 1835 p. (ISBN 9780911910261).

[38] : Reichardt .C et Welton .T. (2010). Solvents and solventeffects in

organicchemistry, Weinheim,Wiley-VCH,, 4e éd., 692 p. (ISBN 9783527324736, DOI 10.1002/9783527632220,présentation en ligne [archive]), « Appendix », p. 568.

[39] **:** Marcus. Y. (1998). The Properties of Solvents, Chichester, England, John Wiley & Sons,coll. « Solution Chemistry » (no 4), 254 p. (ISBN 9780471983699 et 0471983691,LCCN 98018212), p. 95.

[40] : Lefnaoui. S, & Moulai-Mostefa. N. (2015). Polyelectrolyte complex based on carboxymethylkappa-carrageenan and Eudragit RL 30D as prospective carriers for sustained drug delivery. Chem. Eng. Res. Des. 97, 165-174.

[41] : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), BiophyResearcch.

[42] : Pierat **.N**. (2010). Préparations d'émulsions par inversion de phase induite par agitation, thèse de doctorat de l'université Henri poincare- Nancy.

[43] : Munish. A, Ashok. K, & Kuldeep. S. (2012). Synthesis, characterization and in-vitro release behavior of carboxymethyl xanthan. Int. J. Biol. Macromol. 51, 1086-1090.

[44] : Siddhartha. M, Biswanath. S.A. (2014). Ca-carboxymethyl xanthan gum mini-matrices:Swelling, erosion and their impact on drug release mechanism. Int. J. Biol. Macromol. 68,78-85.

[45] : Janice G. S. (2011). Organic Chemistry.Third Edition. pp 476. McGraw-Hill New York, USA.

[46] : Ki-Won. S, Yong-Seok. K., Gap-Shik .C. (2006). Rheology of Concentrated Xanthan Gum Solutions :Steady Shear Flow Behavior Fibers and Polymers, 7:2, 129-138.

[47] : Norton. I. T, Goodall. D. M. (1984). Mechanism and Dynamics of ConformationalOrdering in Xanthan Polysaccharide J. Mol.Biol., 175, 371–394.

[48] : Masakuni .T, Sanehisa. N. (1984). Rheological Properties ofDeacetylated Xanthan in Aqueous Media, Agricultural and Biological Chemistry, 48:12, 2987-2993.

[49] : Ellen. P. P, Lígia. F, Claire. T. V. (2011). Chemical Deacetylation of Natural Xanthan (Jungbunzlauer). Polímeros, 21(1), p. 47-52.

ANNEXES

ANNEXE 1 : COMPOSITION DE MILIEU DE CULTURE TRYPTO SOJA AGAR.

Pour 1 litre de milieu :

1. Tryptone.....
   15,0 g
2. Peptone papaïnique de soja .....
   5,0 g
3. Chlorure de sodium.....
   5,0 g
4. Agar agar bactériologique .....
   15,0 g

pH du milieu prêt-à-l'emploi à 25 °C : 7,3 ± 0,2.

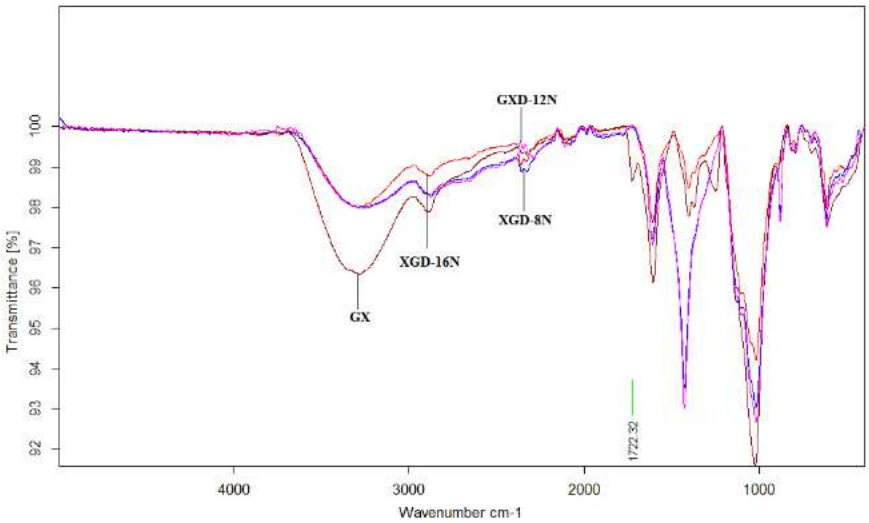


Figure A2.1. Spectre FTIR de GX et GXD.

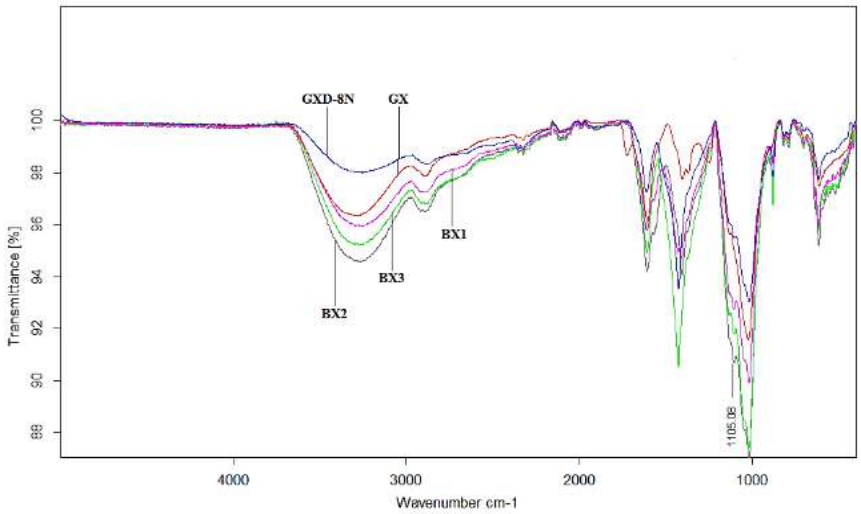


Figure A2.2. Spectre FTIR de GX et GXD et de BX à la concentration de 8M en NaOH.

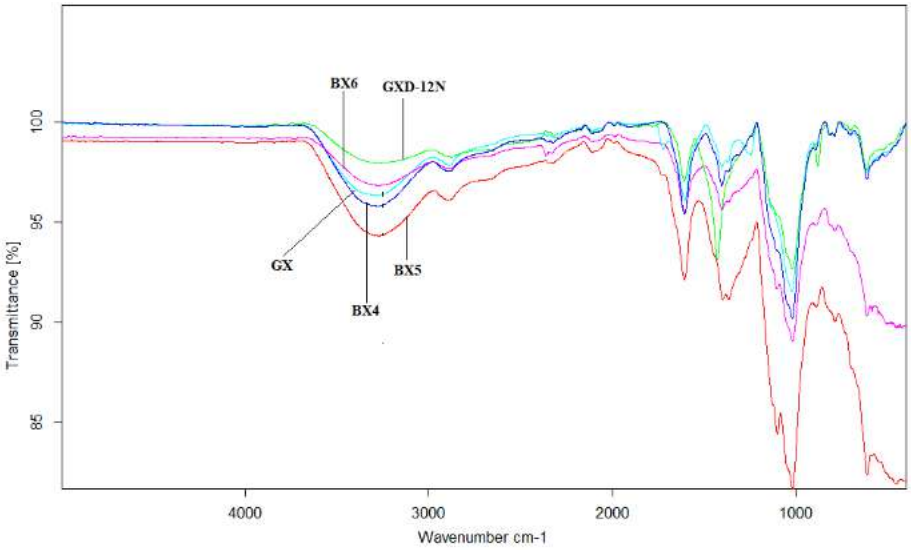


Figure A2.3. Spectre FTIR de GX et GXD et de BX à la concentration de 12 M en NaOH.

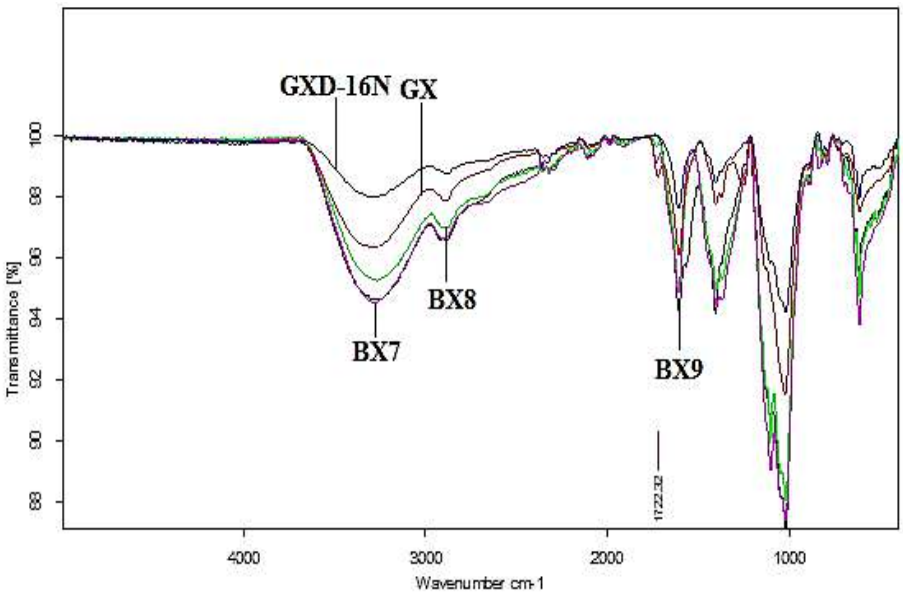


Figure A2.4. Spectre FTIR de GX et GXD et de BX à la concentration de 16 M en NaOH.

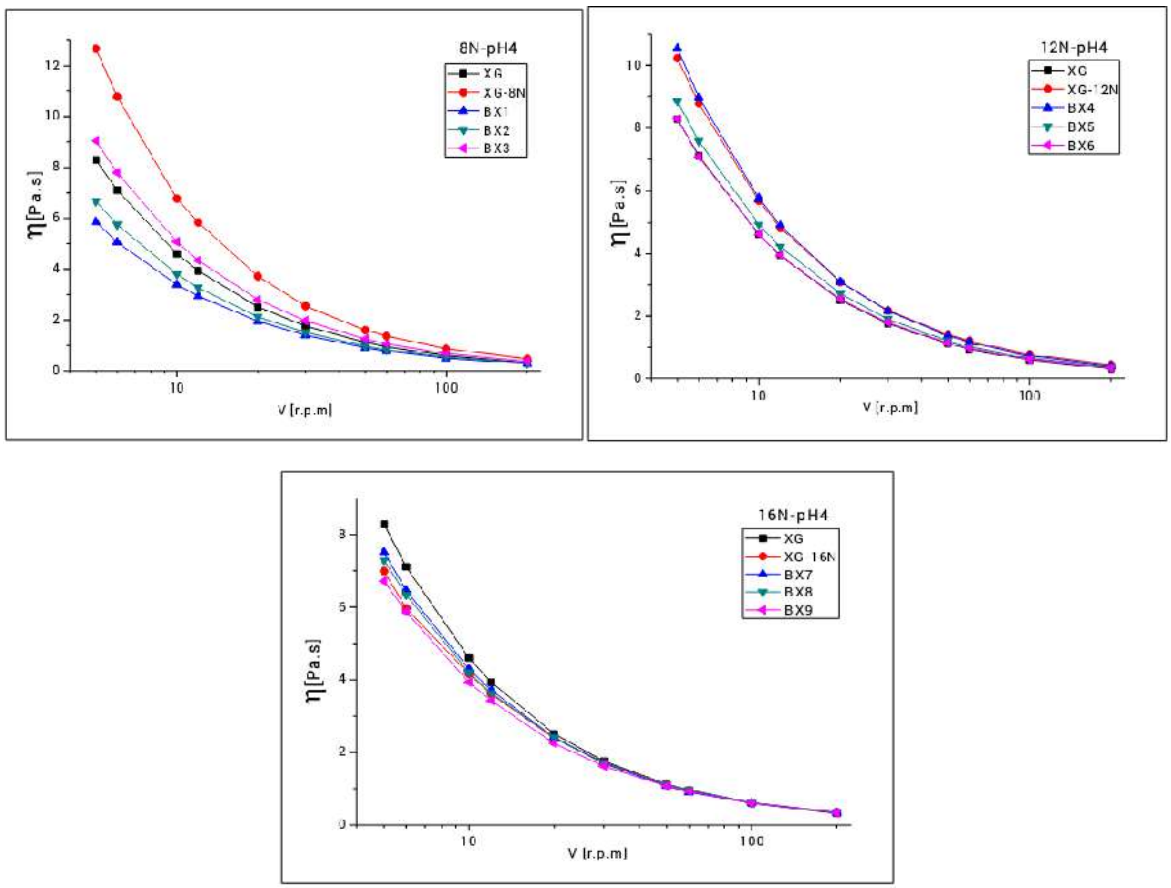
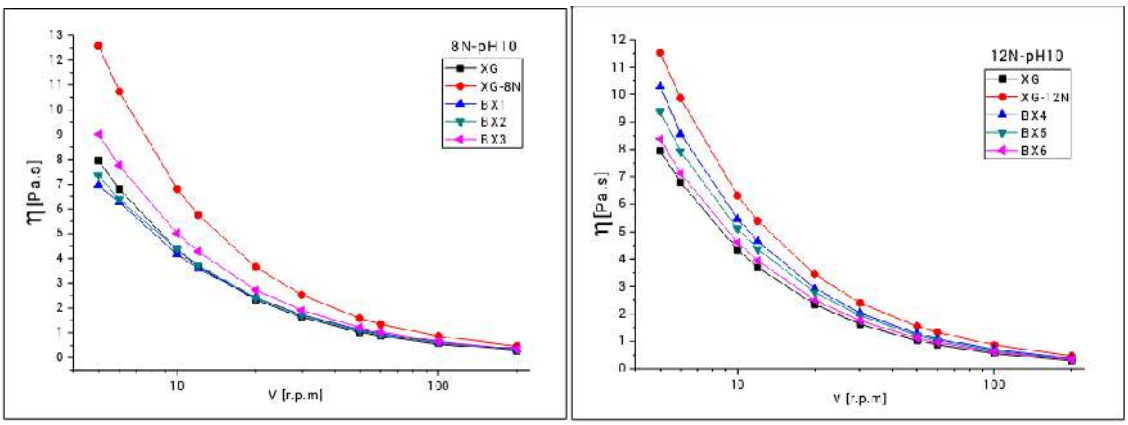


Figure A3.1. Courbes d'écoulement du xanthane natif et du xanthane désacétylé à pH 4: Effet de la concentration en NaOH.



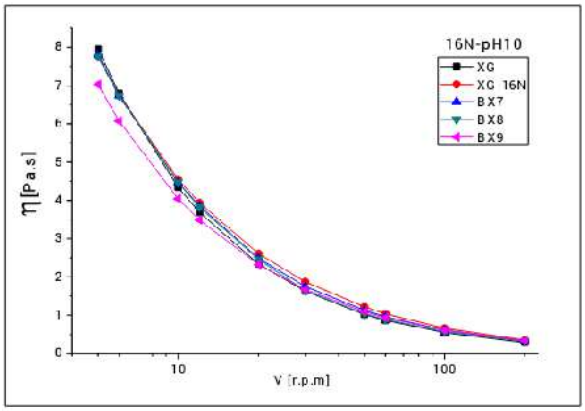


Figure A3.2. Courbes d'écoulement du xanthane natif et de ses dérivés à pH 10: Effet de la concentration en NaOH.

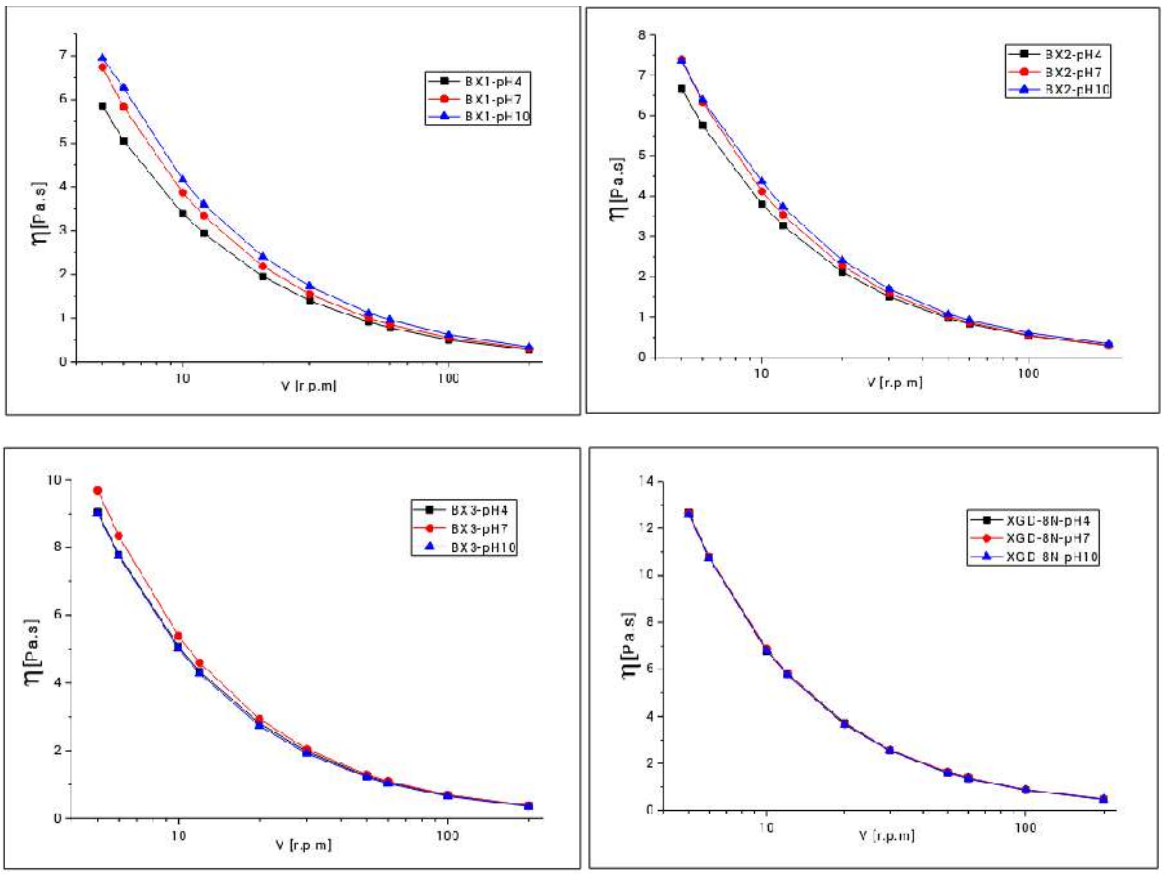


Figure A3.3. Courbes d'écoulement du benzyle xanthane et du xanthane desacéthylé à 8N: Effet du pH.

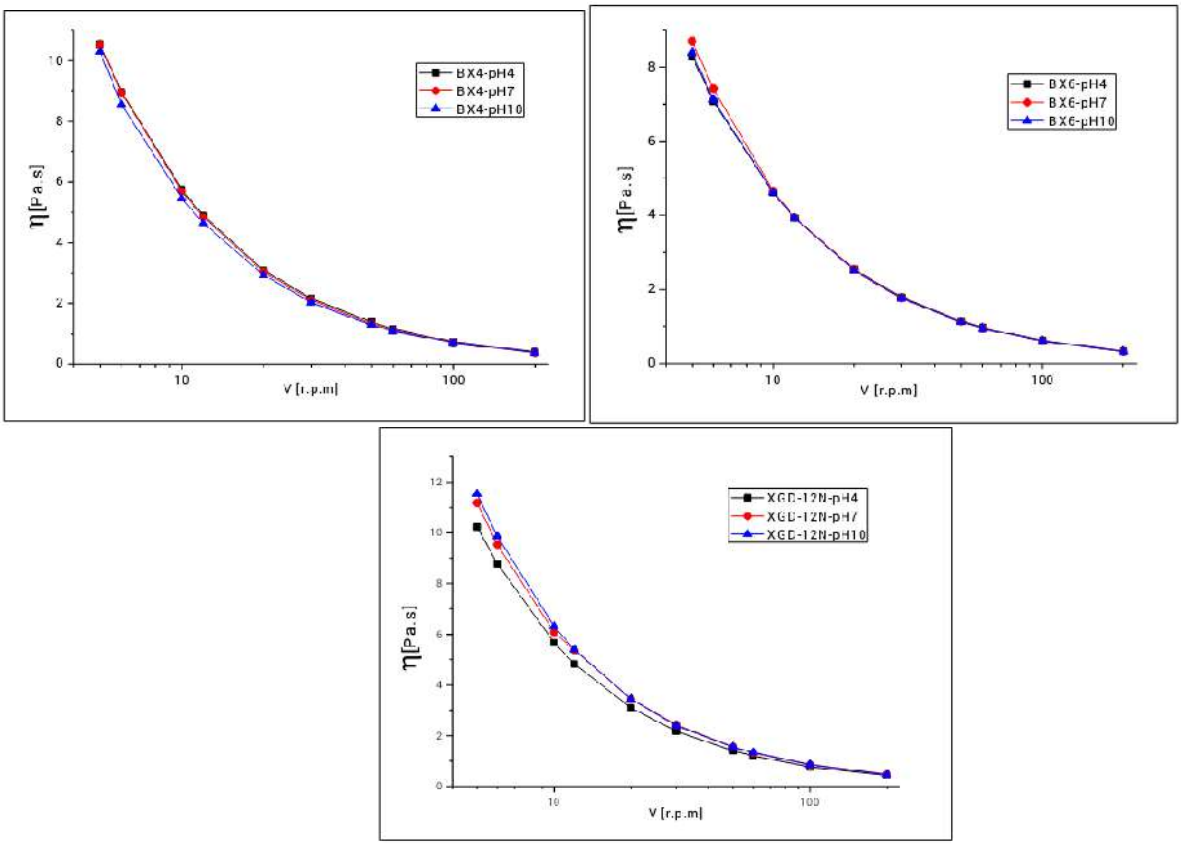


Figure A3.4. Courbes d'écoulement du benzyle xanthane et du xanthane desacéthylé à 12N: Effet du pH.

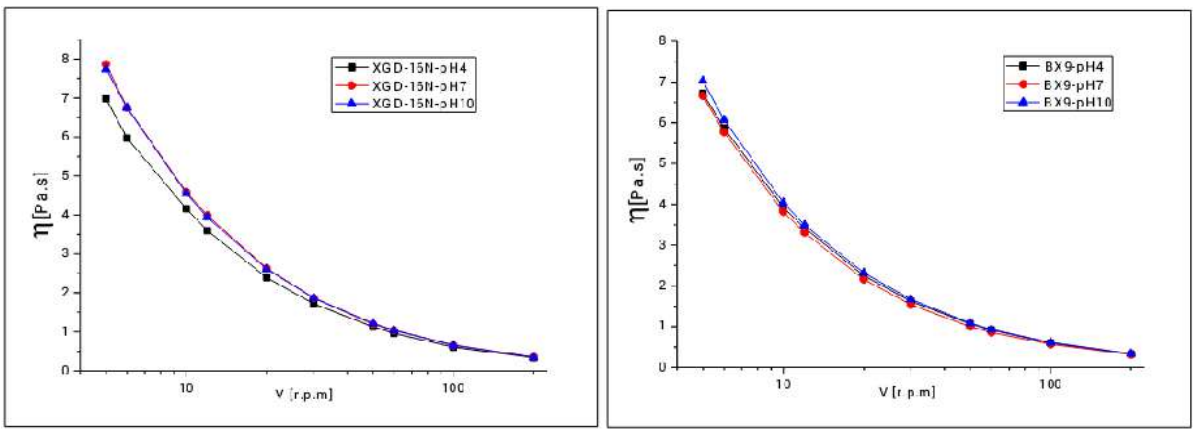


Figure A3.5. Courbe d'écoulement du benzyle xanthane et du xanthane desacéthylé à 16N: Effet du pH.

ANNEXE 4:RESULATS DE LA MICROSCOPIE OPTIQUE DES DERIVES BX.

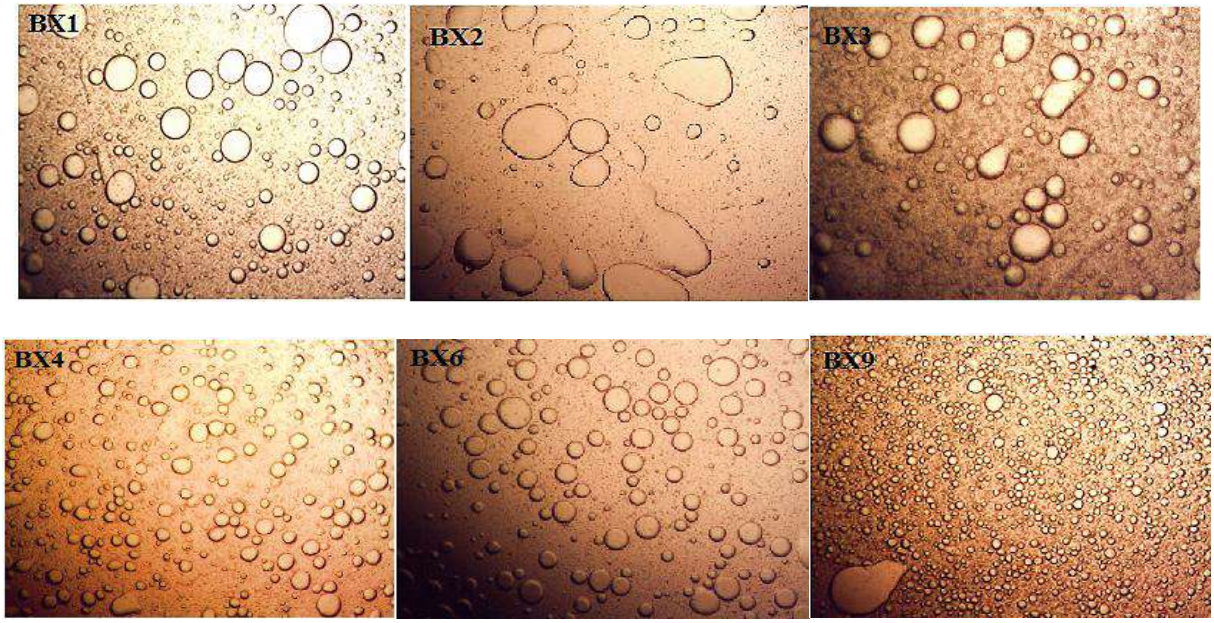


Figure A4.1. Résultats de la microscopie optique des dérivés benzyle xanthane.