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 : Normes et contrôle de qualité

Par :

GUELLOUDA Samira
HAMIDIA Habiba

Thème :

SYNTHESE ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES D'UN DERIVE DE BIOPOLYMERE

Soutenue publiquement le : 06/06 /2017 ., Devant le jury composé de :

Dr. REBOUH Samia	Grade : MCB	Etablissement: UYFM	Présidente
Dr. GASMI Sara N	Grade : MCB	Etablissement: UYFM	Examinatrice
Dr. LEFNAOUI Sonia	Grade : MCA	Etablissement : UYFM	Encadreur
Dr. YAHOUM Madiha M	Grade : MCB	Etablissement :UYFM	Co-Encadreur

Année universitaire 2016/2017

Remerciements

Avant tout, on remercie, Dieu, le tout puissant de nous avoir donné le courage, la force, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

Au terme de ce modeste travail, on tient à remercier infiniment et avec gratitude Dr. Lefnaoui Sonia, Maitre de Conférence classe A à l'université de Médéa , de nous avoir fait l'honneur d'accepter notre encadrement et de diriger ce travail.

Nous souhaitons remercier chaleureusement notre Co-promotrice Dr Yahoum Madiha Melha, Maitre de Conférence classe B à l'université de Médéa, pour son aide très précieuse, le temps et l'attention qu'elle a consacré pour le bon déroulement de ce travail.

Nos sincères remerciements vont à Dr. Rebouh Samia, Maitre de Conférence classe B à l'université de Médéa pour avoir accepté de présider ce jury.

On adresse également nos remerciement à Dr.Gasmi Sara , Maitre de Conférence classe B à l'université de Médéa pour avoir accepté, d'examiner ce modeste travail.

On tient aussi à remercier tous les enseignants de la faculté des sciences et tous les étudiants de la filière Normes et Contrôle Qualité de notre promotion.

Enfin, nos remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Merci Allah de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur.

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère …… et a mon père …, école de mon enfance qui a été mon ombre durant toutes mes années d'études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à m'aider et à me protéger.

A ma chère et adorable sœur : Imene

A mes frères : hamza et mohamed

A mon binôme habiba pour tous les beaux moments et les beaux souvenirs qu'on a partagé

A Dr khelifi S

A toutes mes tantes et oncles

A tout mes amies sans exception et surtout Nesrine Et Ouahiba

A tous ceux qui m'aiment

Samira

Je dédie ce travail :

A ma mère, la fleur de ma vie

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

A mes très chères sœurs : Amina, Sabrina, Ayat El-Rahmen, Rihab et bien sur ma chère binôme samira.

A mes chères amies: Nesrine et Wahiba qui ont passé avec moi de bons moments.

A mes proches et à toute ma famille.

A toutes les personnes qui connaissent Habiba de prés ou de loi.

Habiba

ملخص

هذه المذكرة تهدف الى تركيب مشتق من صمغ كزنتان بتثبيت فئات كارهة للماء الى فئات تحول الصمغ الى مادة محبة و كارهة للماء. صمغ الكزنتان هو متعدد السكريات أيوني قابل للذوبان في الماء وهو من اصل مكروبي يصنع عن طريق ببكتيريا . وقد تم تطوير مختلف مشتقات بنزيل كزنتان (BX) عن طريق تفاعل اثيرة وهذا يكون بين صمغ كزنتان (GX) مع كلورير البنزيل. CLB) وقد درسنا تأثير درجة الحرارة، المذيب و النسبة المولية(R= GX/CL) على التفاعل و درجة التعديل. و قد تم اجراء اختبارات تحليلية فيزيوكميائية على جميع النواتج المتحصل عليها المتمثل في الاشعة تحت الحمراء ،الناقلية ، توتر السطح ، الاستطاعة الميكروبية و القدرة على تكوين مستحلب. و من خلال النتائج المتحصل عليها يظهر لنا المشتقان BX2 و BX3 للدرجات الحرارة على التوالي 70 و 90 درجة مئوية التعديل الامثل ،و التي تم تصنيعهما في وسط غير متجانس ايثيل. واظهر هذان المشتقان من خلال اختبار توتر السطح قيم اقل مقارنة مع كزنتان .وقوة الاستحلاب والمضادة الميكروبية على بكتيريا المكورات العنقودية عن هذان المشتقان هي ايضا كبيرة جدا.

الكلمات المفتاحية : متعدد السكريات ،صمغ كزنتان، أثيرة، مستحلب

Résumé

Le présent mémoire a pour objectif de synthétiser un dérivé hydrophobiquement modifié et potentiellement amphiphile de la gomme xanthane qui est un polysaccharide anionique hydrosoluble d'origine microbienne. Différents dérivés benzyle xanthane (BX) ont ainsi été mis au point par une réaction d'éthérification entre la gomme xanthane (GX) et le chlorure de benzyle (CLB). Les effets de la température, du solvant et du rapport molaire (R= GX/CL) sur la réaction et le degré de modification ont été étudiés. Tous les produits obtenus ont été soumis à des tests de caractérisation physico-chimique tels que l'analyse infrarouge, la conductimétrie, la tension de surface, le pouvoir antimicrobien et le pouvoir émulsifiant. Les résultats obtenus ont montré une modification optimale des dérivés BX2 et BX3 correspondant respectivement aux températures de 70 et 90°C, tous deux synthétisés en milieu hétérogène éthylique. Ces deux dérivés ont présenté des valeurs de tension superficielle plus basses par rapport au xanthane. Leurs pouvoirs émulsifiant et antimicrobien sur la bactérie *Staphylococus aureus* sont également très appréciables.

Mots clé : Polysaccharide, Gomme Xanthane, Xanthane modifié, Ethérification, Emulsion.

Abstract

The aim of the present dissertation is to synthesize a hydrophobically modified and potentially amphiphilic derivative of xanthan gum that is an anionic hydrosoluble polysaccharide. Various benzyl xanthan derivatives (BX) have so been developed by an etherification reaction between xanthan gum (GX) and benzyl chloride (BCL). The effects of temperature, solvent and molar ratio (R = GX / CL) on reaction and degree of modification were studied. All the products obtained were subjected to physical-chemical characterization tests such as infrared analysis, conductimetry, surface tension, antimicrobial and emulsifying power. The results obtained showed an optimal modification of the two derivatives BX2 and BX3 corresponding respectively to the temperatures of 70 and 90 ° C., both synthesized in a heterogeneous ethanolic medium. These two derivatives exhibited lower surface tension values relative to xanthan. Their emulsifying and antimicrobial properties on the bacteria *Staphylococus aureus* are also very appreciable.

Keywords: Polysaccharides, Xanthan Gum, Modified Xanthan, Etherification, Emulsion.

REMERCIEMENT

DEDICACES

RESUME

TABLE DE MATIERE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE…… **01**

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE…….. 03

I.1. INTRODUCTION……. **03**

I.2.GENERALITES SUR LES BIOPOLYMERES …….. **03**

I.2.1.Définitions …… **04**

I.2.2. Propriétés des biopolymères …… **04**

I.2.2.1.Biodégradabilité …… **04**

I.2.2.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité…….. **04**

I.2.3.Classification des biopolymères …….. **05**

I.2.3.1.Biopolymères issus de la biomasse …… **05**

I.2.3.2.Biopolymères de synthèse bactérienne…… **05**

I.2.3.3. Biopolymères obtenus par synthèse chimique …… **06**

I.2.4.Applications des des biopolymères……. **06**

I.3. GENERALITES SUR LES POLYSACCHARIDES…… **06**

I.3.1. Définitions ……. **06**

I.3.2. Classification des polysaccharides selon leur origine ……..... **07**

I.3.2.1. Polysaccharides d'origine animale ……. **07**

I.3.2.2. Polysaccharides d'origine végétale…… **08**

I.3.2.3. Polysaccharides d'origine microbienne…… **08**

I.3.2.4. Dispersion des polysaccharides……... **09**

I.3.2.5. Propriétés fonctionnelles des polysaccharides……. **10**

I.4. POLYSACCHARIDES MODIFES…….. **10**

I.4.1. Généralités……. **10**

I.4.2. Réactions d'éthérification……..... **11**

I.4.2.1.Réaction avec un époxyde alkylique…… **11**
I.4.2.2.Réaction avec un halogénure d'alkyle …….. **12**
I.4.3. Techniques de caractérisation…… **14**
I.5.POLYMERE ETUDIE …… **14**
I.5.1. Gomme xanthane..……..... **14**
I.5.2. Structure de la gomme xanthane…….. **14**
I.5.3. Mode de fabrication du xanthane……..... **15**
I.5.4. Propriété de la gomme xanthane…… **15**
I.5.5. Applications du xanthane…… **16**
I.5.6. Xanthane hydrophobiquement modifié …….. **17**
I.6. GENERALITES SUR LES EMULSIONS…… **17**
I.6.1. INTRODUCTION …… **17**
I.6.2. Définition…… **18**
I.6.3. Agents tensioactifs…….. **18**
I.6.3.1.Tensioactifs anioniques …….. **19**
I.6.3.2.Tensioactifs cationiques …….. **19**
I.6.3.3.Tensioactif non-ionique …….. **20**
I.6.3.4.Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères…… **20**
I.6.4. Types d'émulsions…….. **20**
I.6.4.1. Émulsions simples…… **20**
I.6.4.2. Emulsions multiples…….. **21**
I.6.4.3. Microémulsions…… **22**
I.6.5. Phénomènes d'instabilités des émulsions…… **23**
I.6.5.1. Sédimentation et crémage ……. **24**
I.6.5.2. Floculation …… **24**
I.6.5.3. Coalescence…… **25**
I.6.5.4. Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire …….. **25**
I.6.5.5. Inversion de phase …… **25**
I.6.6.Phénomènes de stabilisation des émulsions…… **25**
I.6.6.1. Stabilisation rhéologique……. …… **26**
I.6.6.2. Stabilisation stérique …… **26**
I.6.6.3.Stabilisation électrostatique……. **26**
I.6.6.4. Stabilisation électrostérique …… **27**

I.6.7. Emulsions stabilisées par des polysaccharides…….. **28**
I.6.7.1. Stabilisation sans adsorption aux interfaces…….. **28**
I.6.7.2. Stabilisation avec adsorption aux interfaces…….. **28**
I.7.CONCLUSION ……..... **29**

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALE…… 30

II.1. INTRODUCTION……. **30**
II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS…….. **30**
II.2.1. Appareillage……. **30**
II.2.2.Produits utilisés…… **31**
II.2.3. Polymère : Gomme xanthane…… **31**
II.3. METHODES…… **31**
II.3.1. Modification et caractérisation de la gomme xanthane …… **32**
II.3.2. Caractérisation physico-chimique des dérivés benzyle-xanthane (BX) **34**
II.3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)……. **34**
II.3.2.2. Conductivité……. **34**
II.3.2.3. Pouvoir émulsifiant……. **35**
II.3.2.4. Tension de surface…… **37**
II.3.2.5. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale…. **37**
II.3.2.6. Etude de l'activité antibactérienne de GX …… **37**
II.3.3. Caractérisation physicochimique des émulsions……..... **38**
II.3.3.1.Aspect macroscopique ……. **38**
II.3.3.2.Aspect microscopique …… **38**
II.3.3.3. Etude de Stabilité…… **38**
II.4.CONCLUSION……..… **39**

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS…… 40

III.1.INTRODUCTION……..….. **40**
III.2. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE FTIR……. **40**
III.3. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE……... **41**
III.4.POUVOIR EMULSIFIANT…….. **44**

III.5. VISCOSITE DES SOLUTIONS DE POLYMERES ……..…….... **44**
III.6. TENSION DE SURFACE ……..……. **45**
III.7 DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE D'ABSOPTION MAXIMALE. ……..... **46**
III.8. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE ……..… **46**
III.9. CARACTERISATION DES EMULSIONS STABILISEES PAR LE BENZYLE XANTHANE……. **48**
III.9.1.Aspect Macroscopique…….. **48**
III.9.2.Stabilité prolongée…… **48**
III.9.3.Microscopie…… **49**
III.9.4.Viscosité des émulsions……. **50**
III.6.CONCLUSION……...……...… **52**
CONCLUSION GENERALE…… **53**

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.1. Origine de quelques polysaccharides ……....**08**

Tableau I.2. Quelques polysaccharides modifiés par éthérification avec un halogénure d'alkyle ……...**13**

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Tableau II.1. Appareillage et consommable utilisé dans la partie expérimentale…**30**

Tableau II.2. l'excipient et les réactifs chimiques utilisés la partie expérimentale...**31**

Tableau II.3. Les propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane**……31**

Tableau II.4. Matrice des différents dérivés benzyle xanthane synthétisé……...**33**

Tableau II.5. Matrice de composition des différentes émulsions……**36**

Chapitre III: Résultats et discussion

Tableau III.1. Résultats du test de stabilité par centrifugation des émulsions stabilisées par du xanthane natif ou de ses dérivés benzylxanthane…**44**

Tableau III.2. Longueur d'onde λ_{max} de GX, BX1, BX2 et BX3……...**45**

Chapitre I : revue bibliographique

Figure. I.1. Formules chimique de divers polysaccharides ……..**07**

Figure .I.2. Différents types de liaisons rencontrées dans les polysaccharides……..**07**

Figure I.3. Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse**...09**

Figure I.4. Différentes réaction d'éthérification (a, b, c) et estérification (d, e, f) des Polysaccharides……..**11**

Figure I.5. Réaction d'éthérification des polysaccharides avec de l'époxyde Alkylique ……..**12**

Figure I.6. Réaction d'éthérification des polysaccharides avec les halogénures d'alkyle R-X……...**13**

Figure I.7. Structure primaire de la gomme xanthane **……15**

Figure I.8. Différents types d'émulsions……..**18**

Figure I.9. Structure d'une molécule amphiphile**……19**

Figure I.10. Les deux types d'émulsion**……21**

Figure I.11. Les 2 types d'émulsion doubles**……22**

Figure I.12. Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion conventionnelle ……..**23**

Figure I.13. Processus de déstabilisation d'une émulsion……..**24**

Figure I.14. Double couche électrique**……...27**

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

Figure II. 1. Réaction d'éthérification avec le chlorure de benzyle……..**32**

Figure II. 2. Montage à reflux de la réaction d'éthérification du xanthane……**33**

Figure II. 3. Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.**34**

Figure II. 4. conductimètre ……**35**

Figure II. 5. Centrifugeuse…….**.....36**

Figure II. 6. Tensiomètre……**....37**

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1. Spectres FTIR du xanthane natif (GX) et de ses dérivés benzylxanthane (BX1, BX2 et BX3) : Effet de la température……..…**41**

Figure III.2.Variation de la conductivité en fonction de la concentration pour la gomme xanthane et ses dérivés……...**42**

Figure III.3. Association des groupements hydrophobes dans les molécules de polysaccharides amphiphiles…….**43**

Figure III.4. Tension de surface des solutions de GX et BX1, BX2 et BX3 à la concentration de 0.05%.....**45**

Figure III.5. Viscosité des solutions de GX et BX1, BX2 et BX3 à la concentration de 1%.....**46**

Figure III.6. Résultats de l'étude antimicrobienne du xanthane natif (GX) et de ses dérivés (BX1, BX2 et BX3) sur les deux souches E.coli et Staph…….**47**

Figure III.7. Aspect macroscopique des émulsions stabilisées par , GX et BX1, BX2 et BX3 (de gauche à droite) à la concentration de 1%.....**48**

Figure III.8. Variation de l'indice de crémage des émulsions formulées à base de BX1……**49**

Figure III.9. Micrographes des émulsions stabilisées par 1% de GX et BX1, BX2 et BX3……**50**

Figure III.10. Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de rotation pour les émulsions stabilisées par GX et BX aux concentrations de (A) 0.5% et (B) 1%.....**51**

BX : dérivés benzyle xanthane

CMC : cellulose carboxyméthylique

CMC : concentration micellaire critique

CLB : chlorure de benzyle

DRX : Diffraction de rayons X

E/H : type eau dans l'huile

EM : émulsion

E.Coli : *Escherichia Coli*

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

GX : La gomme xanthane

GXD : la gomme xanthane désacétylée

HEC : cellulose hydroxyéthylique

HPC : cellulose hydroxypropylique

H/E : huile dans eau

HN : huile de nigelle

He : la hauteur initiale de l'émulsion

Hc : la hauteur de la phase séparée

IC : l'indice de crémage.

IR : infrarouge.

MEB : Microscopie électronique à balayage

ml : millilitre

mS/cm : millisiemens par centimètre

PHA : polyhydroalkanoates

PHB : polyhydroxybutyrate

PHV : l'hydroxyl-valerate

PLA: Poly Lactic Acid

Ph : potentiel hydrogène

R : Rapport molaire

RMN : Résonance magnétique nucléaire

S : Solvant

Staph *:* *Staphylococcus Aureus*

Sec-Mals: Size Exclusion Chromatography with Multi-Angle Light Scattering

T° : température

TSA: Gélose tryptone soja

UV : Ultra Violet visible

Les polysaccharides font partie des composés les plus utilisés, particulièrement dans les domaines médical et pharmaceutique grâce à leur caractère biocompatible et biodégradable **[1]**. Ainsi, les polysaccharides ont pris une place importante dans le monde des polymères comme le prouve le nombre croissant des études les concernant et qui touchent à des applications de plus en plus diversifiées. Ces macromolécules sont généralement hydrophiles et hydrosolubles et proviennent de sources renouvelables et abondantes telles que les végétaux (cellulose, amidon, alginate…), les animaux (chitine, acide hyaluronique…), les microorganismes (xanthane, pullulane, dextrane…).

La modification chimique de ces polymères hydrophiles par fixation de groupements hydrophobes leur apporte un caractère amphiphile qui leur confère des propriétés physico-chimiques nouvelles qui sont reliées 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. A l'heure actuelle, les polysaccharides amphiphiles trouvent de nombreuses applications dans l'industrie alimentaire, cosmétique, mais aussi dans les peintures, le papier, le textile, le forage pétrolier grâce à leurs propriétés gélifiantes, épaississantes, hydratantes, émulsifiantes… En particulier, les propriétés émulsifiantes des polysaccharides amphiphiles sont intéressantes pour améliorer la stabilité des émulsions directes (huile dans eau) ou inverses (eau dans huile). Les applications de ces émulsions se situent dans des domaines comme la médecine (vaccins), la pharmacie (crème, pommade, dérivés vitaminés ou hormonaux), les cosmétiques (shampoing, lotions), l'agroalimentaire (crème glacée, vinaigrette), l'agrochimie (herbicides, insecticides), la synthèse de biomatériaux (élaboration de nanoparticules amphiphiles à cœur hydrophobe).

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 ou l'amidation étant donné que la molécule comprend des groupements hydroxyles et carboxyles.

Ce mémoire avait ainsi pour principal objectif la modification chimique du xanthane au moyen d'une réaction d'éthérification entre les groupements hydroxydes de la chaine polysaccharidique et le chlorure de benzyle dans des conditions simples à mettre en œuvre qui sont celles de la synthèse de Williamson. Cette modification permet d'envisager l'utilisation de ces nouveaux dérivés en tant que polymères tensioactifs pour la stabilisation d'émulsions ou d'autres systèmes dispersés.

Ce manuscrit s'articule autour de trois (3) parties:

Un premier chapitre qui porte sur une revue de littérature ou une mise au point bibliographique sur les polysaccharides en général et le xanthane en particulier ainsi que la synthèse de dérivés hydrophobiquement modifiés de polysaccharides. Une partie consacrée aux émulsions est également présente, décrivant les principales caractéristiques de ces systèmes complexes.

Un second chapitre, regroupant les différentes étapes expérimentales suivies notamment le greffage des groupements hydrophobes benzéniques en faisant varier trois paramètres : la température, le milieu réactionnel et le rapport molaire xanthane/réactif, et les tests de caractérisation des différents dérivés obtenus.

Enfin, le chapitre 3 qui présente l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations après la caractérisation physico-chimique des dérivés benzylxanthane en comparaison au xanthane natif en fonction de la température, de la nature du solvant et du rapport molaire (Xanthane/Réactif).

I.1. INTRODUCTION

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Lorsque les polymères sont d'origine naturelle on parle de biopolymères, tels que les protéines et les polysaccharides.

Les polysaccharides, sont des polymères appelés aussi glycanes, polyosides, polyholosides ou sucres complexes font partie de la famille des glucides ou en langage courant des sucres. Ce sont des sucres complexes, formés d'un grand nombre (jusqu'à 500) de molécules simples, soit d'un seul type, soit de plusieurs types de sucres simples liées ensemble. Ils constituent une famille très importante de molécules souvent ramifiées et ils ont tendance à ne pas prendre de forme particulière : on dit qu'ils sont amorphes.

L'objectif du présent chapitre consiste d'abord à passer en revue les différentes classes de polysaccharides puis à étudier les différentes stratégies de modification chimiques des polysaccharides. Une étude détaillée sera par la suite consacrée à la gomme xanthane, qui est le polysaccharide objet de notre étude et aux polysaccharides. Une autre partie est également consacrée aux émulsions et les différents modes de stabilisation de ces systèmes dispersés.

I.2.GENERALITES SUR LES BIOPOLYMERES

I.2.1.Definitions

Les biopolymères sont des polymères produits par les systèmes biologiques. Le terme polymère (du grec *polus* qui signifie « nombreux, plusieurs» et *mêros* qui signifie « unité, partie»), est une macromolécule formée de l'enchainement covalent d'un très grande nombre d'unité de répétions qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs). Les monomères sont composés d'un petit nombre d'atome 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.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants **[2, 3]**.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés) **[2,3]**.

Selon la structure chimique, on distingue deux types des polymères sont **[4]** :

- Les homopolymères : formés à partir d'un unique monomère.
- Les hétéropolymères : formés à partir de monomères différents.

I.2.2. Propriétés des biopolymères

I.2.2.1.Biodégradabilité

Le terme « dégradation » désigne de manière générale toutes les altérations chimique et/ou physique qu'un matériau est susceptible de subir. Cependant, il est important de différencier les altérations que subit ce matériau au cours de son utilisation, assimilée à un phénomène de vieillissement non désiré, de celles qu'il subit lorsqu'il est traité en fin d'utilisation afin de le faire disparaître de manière définitive ou partielle (le compostage par exemple**)[5].**

Quant à la biodégradabilité, elle est définie comme un phénomène qui se déroule sous l'action des enzymes et/ou de décomposition chimique associée à l'action des micro-organismes et des produits de leur sécrétion. En effet, le processus de biodégradation est complexe et fait intervenir des procédés biologiques et non biologiques. Un procédé biologique implique des réactions biochimiques qui font intervenir des micro-organismes tandis que celui non biologique implique des réactions chimiques d'oxydation, d'hydrolyse et de photodégradation. Toutefois, la dégradation ultime du polymère devra conduire à sa minéralisation complète avec la formation de dioxyde de carbone et d'humus ou une production de méthane dans le cas d'une biodégradation par des bactéries anaérobies.

I.2.2.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte

comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle **[6]**.

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant.

Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. En pharmaceutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important **[7]**.

I.2.3.Classification des biopolymères [8]

Les biopolymères regroupent 3 catégories selon leur mode de production :

a) Les polymères issus directement de la biomasse.
b) Les polymères synthétisées par des micro-organismes ou des bactéries modifiées génétiquement.
c) Les polymères produits par synthèse chimique à partir de monomères d'origine naturelle.

I.2.3.1.Biopolymères issus de la biomasse

Cette catégorie comprend les polysaccharides (amidon, chitosan, lignine, cellulose…), les protéines (animales comme le collagène ou la caséine ou végétales telles que le gluten) et les résines naturelles. Les biopolymères issus de la biomasse sont présents naturellement dans l'environnement **[8]**.

I.2.3.2.Biopolymères de synthèse bactérienne

Ce sont en général des polyesters et ils sont utilisables en l'état. On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PHA), le polyhydroxybutyrate (PHB), l'hydroxyl-valerate (PHV), mais aussi la cellulose bactérienne ou le xanthane **[8]**.

I.2.3.3. Biopolymères obtenus par synthèse chimique

Ils sont obtenus par synthèse chimique à partir de monomères d'origine naturelle renouvelable. L'exemple le plus connu est le Poly Lactic Acid (PLA), qui, comme son nom l'indique, est un polymère d'unités d'acide lactique **[8]**.

I.2.4.Applications des des biopolymères

Les applications les plus courantes des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine.

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications dans ce domaine.

Le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables. **[9]**.

I.3. GENERALITES SUR LES POLYSACCHARIDES

I.3.1. Définitions

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 **[10]**.

Ces macromolécules peuvent avoir différentes origines : microbienne, animale ou végétale. Les polysaccharides ne sont pas toxiques, sont solubles dans l'eau et montrent des interactions favorables avec les cellules et présentent également un faible coût en comparaison avec d'autres polymères naturels. Par conséquent, les polysaccharides ont été largement étudiés comme structures pour des applications en ingénierie tissulaire ainsi que pour la vectorisation de principes actifs. Ils sont utilisés

également comme épaississants, stabilisants, agents de suspension, agents gélifiants, agents filmogènes, agents d'aération, floculants, liants, émulsifiants, lubrifiants, agents texturants et de structuration **[11]**. La figure I.1 représente les structures chimiques de quelques polysaccarides **[12]**.

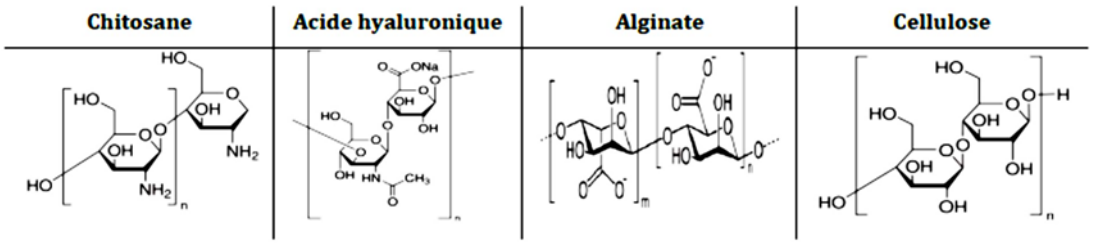


Figure I.1. Formules chimique de divers polysaccharides **[12]**.

Les polysaccharides forment un groupe hétérogène de polymères de compositions multiples et variées, et de longueurs différentes. Ils sont construits à partir de résidus mono-saccharidiques liés entre eux par des liaisons dites glycosidiques, les liaisons ainsi formées peuvent avoir la configuration α ou β. **[13]**

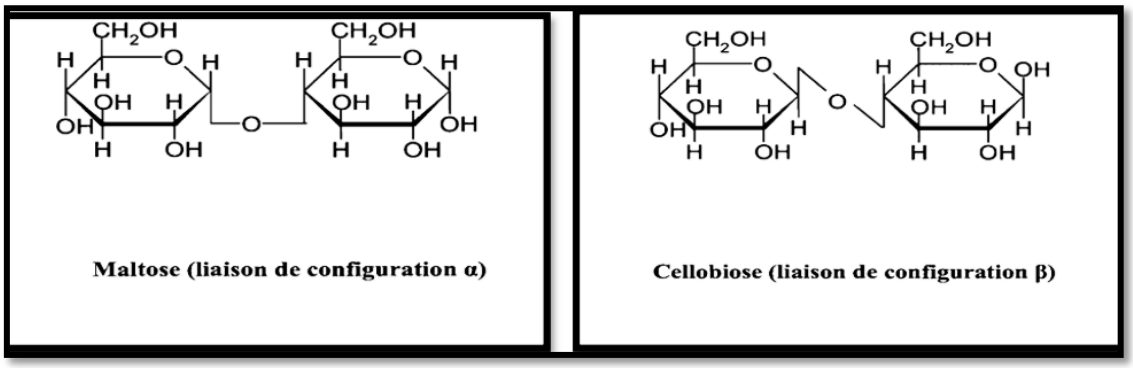


Figure I.2. Différents types de liaisons rencontrées dans les polysaccharides **[13]**

I.3.2. Classification des polysaccharides selon leur origine

I.3.2.1. Polysaccharides d'origine animale

Les polysaccharides animaux appartiennent a 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 propriété fonctionnelles (héparine et héparane sulfate), **[14]** tel que le glycogène qui

est un homopolysaccharides de réserve utilisé comme source de carbone et d'énergie par les animaux et les bactéries **[15]**.

I.3.2.2. 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 : polysaccharides de structure et polysaccharides de réserve **[16]**.

a. Polysaccharides de réserve : la molécule source d'énergie pour les êtres vivants est principalement le glucose, sous forme d'amidon chez les végétaux et de glycogène chez les animaux **[17]**.

b. Polysaccharides structuraux : ces carbohydrates participent à la formation des structures organiques, comme la cellulose qui participe à la structure des tissus de soutien chez les végétaux. Chez les animaux, c'est la chitine qui joue ce rôle. Certains polysaccharides entrent dans la composition de la capsule entourant certaines bactéries **[17]**.

I.3.2.3. Polysaccharides d'origine microbienne

Les gommes d'origine microbienne sont obtenues par synthèse de ces macromolécules par des souches sélectionnées de micro-organismes en conditions contrôlées dans les fermenteurs. Quant aux gommes synthétiques, elles sont obtenues par modification ou dérivation des gommes naturelles et par synthèse chimique **[18]**.

Tableau I.1. Origine de quelques polysaccharides **[19]**.

Origine des polysaccharides	Polysaccharides
Végétale	Amidon, Cellulose Pectine, Gomme Arabique.
Algale	Alginate, Agars Carraghénanes, Fucanes
Animale	Héparine Chondritine
Microbienne	Dextranes Xanthanes

I.3.2.4. 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 **[20]**. La dispersion des polysaccharides passe par une étape de gonflement des grains, suivie d'une solubilisation complète accompagnée de la structuration finale du mélange (**Figure I.3**).

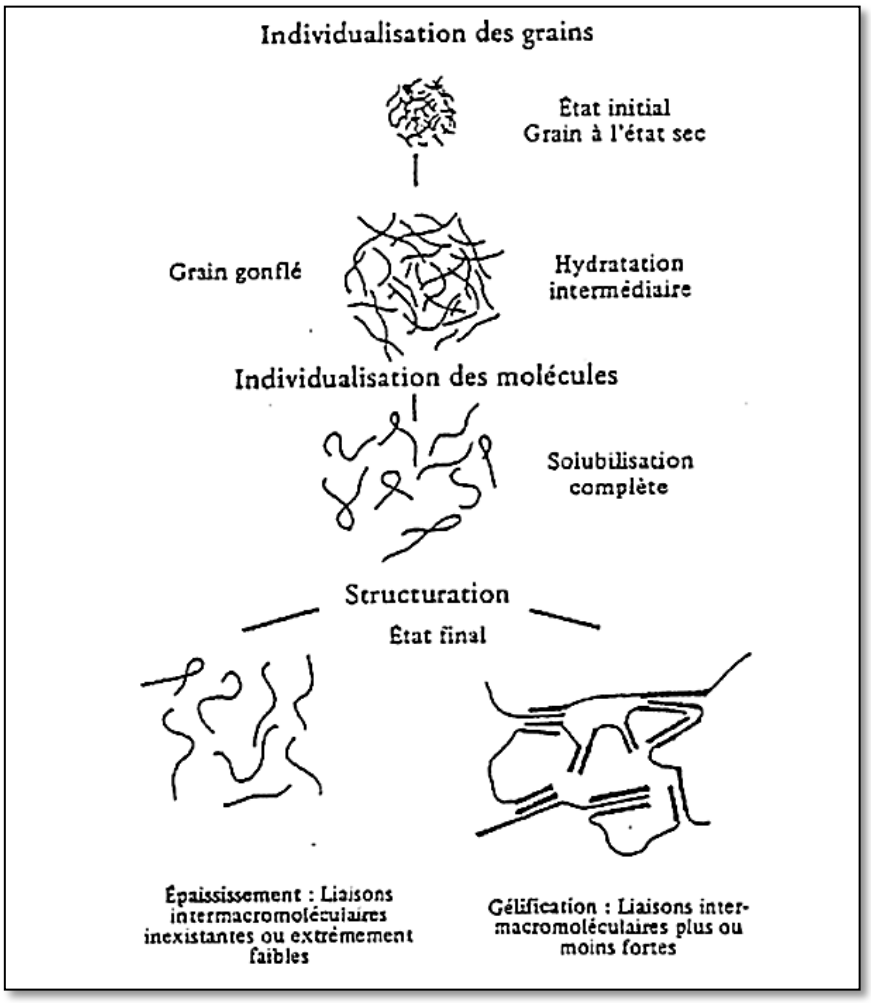


Figure I.3. Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse **[20]**

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.

I.3.2.5. Propriétés fonctionnelles des polysaccharides

Les polysaccharides possèdent différentes propriétés qui sont exploitées dans différents domaines industriels. Ils peuvent développer des viscosités élevées pour de faibles concentrations. De ce fait, ils sont largement utilisés comme agent texturant ou stabilisant dans l'industrie alimentaire, cosmétique, pharmaceutique. Leurs propriétés rhéologiques dépendant du temps (thixotropie) sont également exploitées dans la formulation des peintures **[20]**.

Ils possèdent également des propriétés de rétention en eau utilisées en pharmacologie. En outre ils possèdent des propriétés d'adhérence utilisées dans les encres à imprimer. Des fortes sollicitations tell1es que les forts cisaillements des solutions des polysaccharides peuvent entrainer une dégradation mécanique qui peut résulter d'une dépolymerisation, qui peut entrainer une modification des propriétés rhéologiques de la solution.

I.4. POLYSACCHARIDES MODIFES

I.4.1. Généralités

Les biopolymères 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 propriétés et d'élargir leur domines d'utilisations mais elle permet aussi d'éviter d'éventuels 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.4**). Dans le reste du manuscrit nous nous intéresserons uniquement aux réactions d'éthérification.

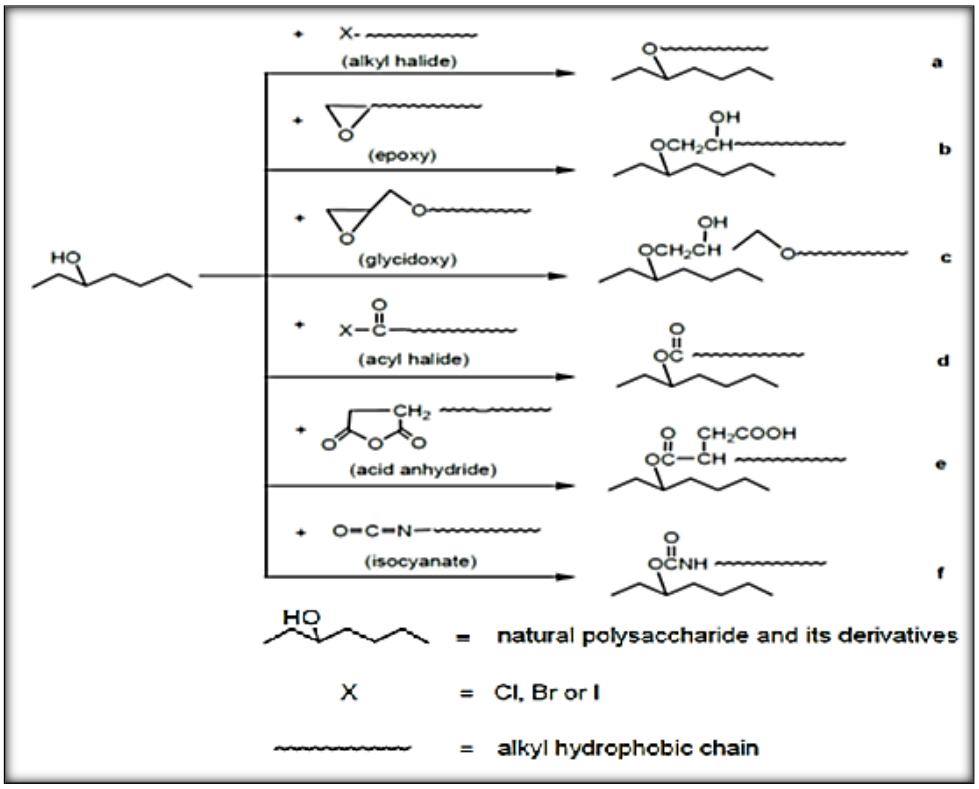


Figure I.4. Différentes réaction d'éthérification (a, b, c) et estérification (d, e, f) des polysaccharides **[21]**.

I.4.2. Réactions d'éthérification

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

I.4.2.1.Réaction avec un époxyde alkylique

Les dérivés d'époxyde sont les intermédiaires les plus utilisés pour la synthèse de polysaccharides hydrophobiquement modifiés par l'intermédiaire de réactions d'éthérification **[22]**.

Deux catégories de produits sont le plus souvent utilisés : l'époxyde alkylique ou un éther glycidyl alkylique. 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 glycidylique alkylique) est plus tard ajouté au milieu de réaction. Pratiquement, la présence d'un catalyseur est nécessaire pour que l'addition nucléophile ait lieu.

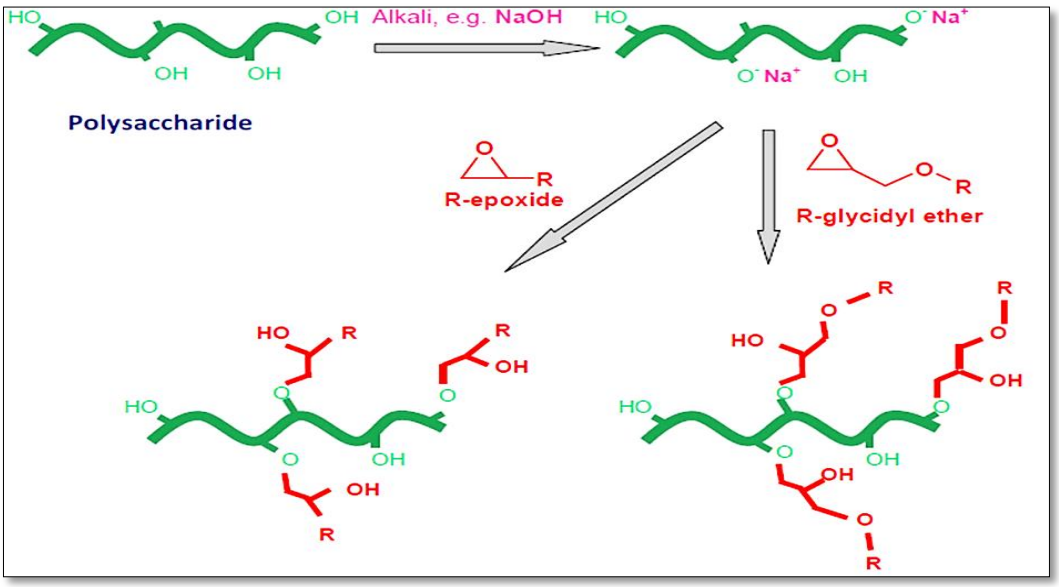


Figure I.5. Réaction d'éthérification des polysaccharides avec de l'époxyde alkylique **[23]**.

I.4.2.2.Réaction avec un halogénure d'alkyle

Cette réaction permet la préparation facile d'une variété de biomatériaux ayant des propriétés intéressantes. Les réactifs d'éthérification habituellement utilisés pour la modification sont des halogénures d'alkyl (RX) (**Figure I.6**). D'une façon générale, le polysaccharide est d'abord mélangé avec une base forte, par exemple, hydroxyde de sodium aqueux, plus tard, l'alcoolate formé est mis à réagir avec l'halogénure d'alkyle, pour former les éthers alkyliques. Cette stratégie a été appliquée sur divers polysaccharides comprenant la cellulose et dérivés (cellulose hydroxyéthylique (HEC), cellulose carboxyméthylique (CMC), cellulose hydroxypropylique (HPC) **[23]**. Cette réaction est aussi connue sous le nom de réaction de Williamson et dont le mécanisme est celui d'une réaction de substitution nucléophile.

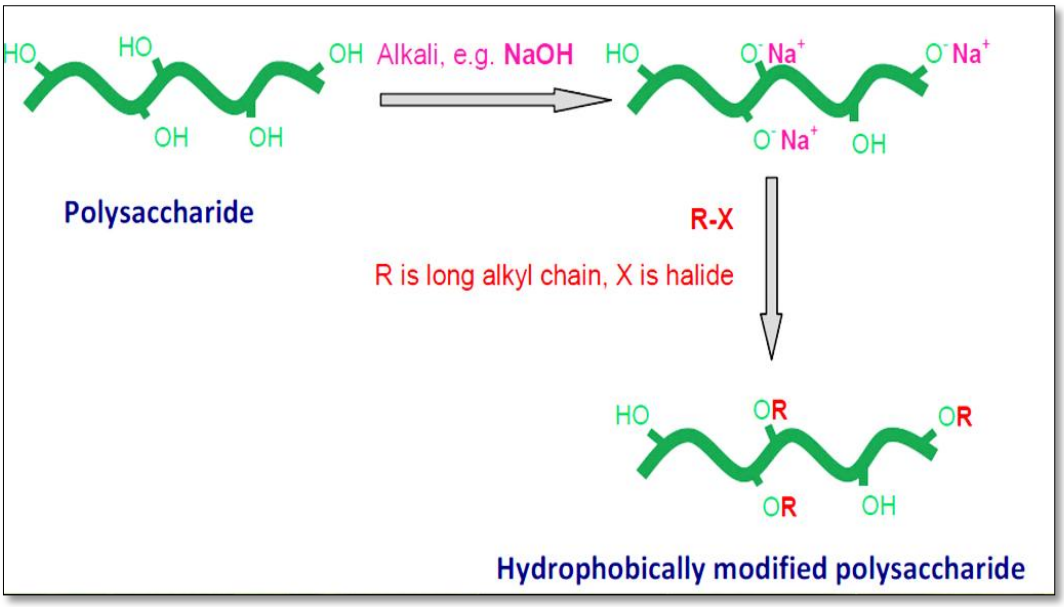


Figure I.6. Réaction d'éthérification des polysaccharides avec les halogénures d'alkyle R-X **[23]**.

Dans le tableau I.2 sont présentés quelques exemples de modification des polysaccharides par éthérification avec les conditions de modification ainsi que les solvants utilisés qui varient d'un polymère à un autre.

Tableau I.2. Quelques polysaccharides modifiés par éthérification avec un halogénure d'alkyle **[23].**

Polysaccharide	**Réactif**	**Conditions réactionnelles**	**Références**
Cellulose	$CH_3(CH_2)_nCH_2Br$ n=6~16	DMSO, NaOH/NaH, 22°C,15~92h	**[24]**
CMC	$CH_3(CH_2)_nCH_2Br$ n=20	50%Tretiobutyl/Eau, LiOH/NaOH, 90°C, 3h.	**[25]**
HEC	$CH_3(CH_2)_nCH_2Br$ n=7,8,12,16.	DMAc, 24h	**[26]**
	$CH_3(CH_2)_nCH_2Cl$ n=16.	88% IPA/Eau, NaOH, 80°C, 8h	**[27,28]**

I.4.3. Techniques de caractérisation

Pour la caractérisation des polysaccharides modifiés, il est souvent nécessaire de recourir à plusieurs méthodes d'analyse physico-chimiques qui permettent non-seulement de confirmer la modification mais aussi de comprendre le comportement de ces nouveaux produits afin de mieux adapter leur utilisation. Parmi les techniques les plus utilisées on cite :

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

b. RMN

c. Sec-Mals

d. Diffraction de rayons X (DRX)

f. Microscopie électronique à balayage (MEB)

I.5.POLYMERE ETUDIE

I.5.1. Gomme xanthane

La gomme xanthane (GX) (xanthan gum en anglais) est un hétéro polysaccharide naturel synthétisé par la bactérie *Xanthomonas campestris* industriellement par fermentation aérobie stricte en culture pure avec un hydrate de carbone (glucide) **[29]**. Elle se présente sous forme de poudre blanchâtre, inodore et insipide**.**

Elle est soluble à froid et utilisée comme additif alimentaire sous le code E415 pour ses propriétés épaississantes et gélifiantes afin de modifier la consistance des aliments et améliorer leur stabilité. Elle est souvent utilisée comme liant et épaississant dans les sauces chaudes, vinaigrette, crèmes **[30]**.

I.5.2. Structure de la gomme xanthane

La structure primaire de la gomme xanthane consiste en une chaine principale de cellulose. Cette chaine porte un branchement latéral triosidique tous les 2 glucoses comme le montre la figure I.7.

Ainsi la gomme xanthane est un polymère constitué d'une unité penta-saccharidique branchée, acetylée et pyruvylée. Deux groupements carboxyliques confèrent à la gomme xanthane un caractère anionique **[31,32].**

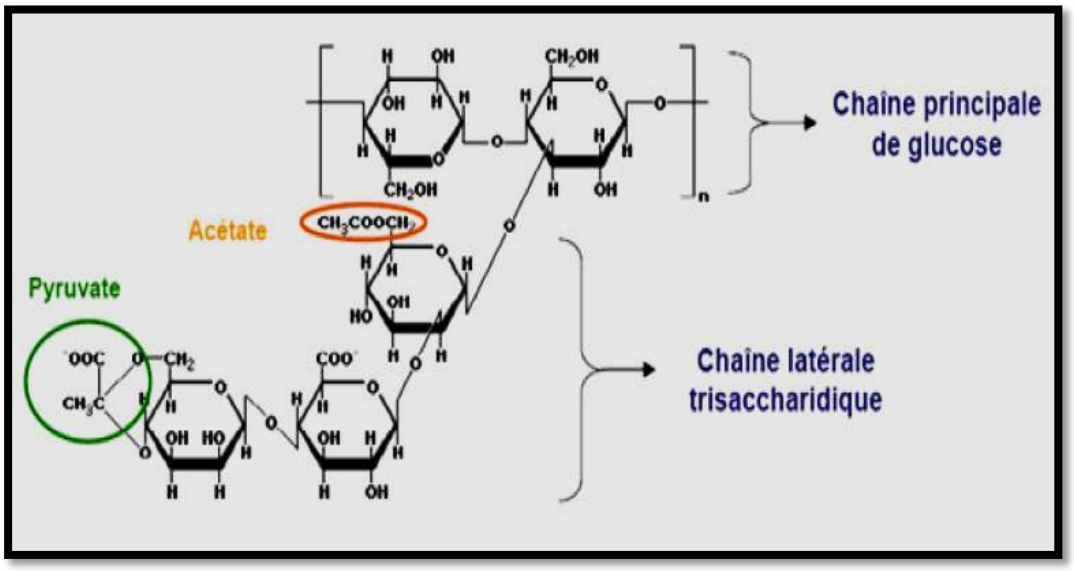


Figure I.7. Structure primaire de la gomme xanthane **[31]**

I.5.3. Mode de fabrication du xanthane

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

La première étape consiste à mettre en fermentation le milieu bactérien. A l'issue de cette fermentation, un 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… **[33].**

I.5.4. Propriété de la gomme xanthane

En solutions aqueuse, la gomme a des propriétés épaississantes dés les basses concentrations (0.1%) et est efficace à 0.5%comme agent stabilisant, contre au moins 1% pour d'autre polysaccharide.

Les propriétés rhéologiques de la GX en solution montrent un seuil d'écoulement et une viscosité élevée des solutions des faible taux de cisaillement.

Pour des taux de cisaillement élevés, la viscosité diminue donnant lieu à un comportement rhéofluidifiant. Ce caractère rhéologique est expliqué au départ par un enchevêtrement des bâtonnets rigides des GX formant un réseau par des interactions ionique et hydrogène important ainsi une viscosité élevée au repos. Les bâtonnets qui emprisonnent l'eau ne peuvent pivoter et donnent un aspect de pseudo-gel au liquide. Lorsque la contrainte de cisaillement minimale nécessaire pour obtenir un début d'écoulement est atteinte, cela correspond au seuil d'écoulement de la solution. Les molécules s'orientent alors dans le sens du cisaillement, diminuant ainsi la viscosité de la solution. A l'arrêt de l'agitation, il y a retour à l'état initial **[34]**.

I.5.5. Applications du xanthane

La gomme xanthane trouve des applications industrielles nombreuses et variées, grâce à ses propriétés rhéologiques exceptionnelles. Au- delà des caractéristiques économiques (prix de vente, qualité reproductible, etc.) les propriétés chimiques et physiques du xanthane en font un produit extrêmement utilisé. Ces propriétés peuvent se résumer comme suit:

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

Les qualités exceptionnelles, décrites ci-dessus, rendent le xanthane irremplaçables pour certaines applications alimentaire, sans dose limite. Il favorise la libération rapide des aromes, offre une bonne impression gustative, est neutre en gout, est non digestible, et est compatible avec d'autre ingrédients (protéines, lipide et polysaccharides). Dés son introduction sur le marché commercial, la gomme xanthane a récupérations assistée du

pétrole. Mais, c'est dans ce dernier secteur que le potentiel du xanthane a été le plus exploité dans les premiers temps correspondant aux périodes de crises pétrolières. Désormais alimentaire connait un essor important **[35]**.

I.5.6. Xanthane hydrophobiquement modifié

La gomme xanthane est un polysaccharide utilisé principalement pour ses propriétés viscosifiantes et stabilisantes dans les formes dispersées telles que les émulsions et les suspensions pour sa viscosité élevée qui va ralentir le déplacement des particules ou des globules dispersées et contribuer ainsi à prolonger la période de stabilité de cette dispersion.

Cependant le xanthane n'a pas de propriétés amphiphiles et ne peut donc pas s'adsorber à l'interface huile/eau d'une émulsion ce qui fait qu'elle est souvent utilisée en présence de surfactifs tels que le tween et le span. L'utilisation de tensioactifs de synthèse est de nos jours très controversée et donc la tendance actuelle va vers le développement de nouveaux produits à base de biopolymères qui joueront à la fois le rôle d'émulsifiants et de viscosifiants limitant ainsi le recours aux produits synthétiques.

Pour le xanthane, il existe divers derivés hydrophobes qui ont des applications variées**[36],** a rapporté la synthèse du palmitoyl xanthane obtenu par réaction de la gomme xanthane native avec du chlorure de palmitoyl qu'elle a ensuite utilisé pour l'encapsulation de ***cellules murine chondrocytique*** **[37],** a également modifié le xanthane hydrophobiquement en utilisant l'octylamine comme réactif, a modifié le xanthane et l'a utilisé pour la stabilisation de suspensions de nanotubes de carbones **[38].**

I.6. GENERALITES SUR LES EMULSIONS

I.6.1. INTRODUCTION

De nos jours, les émulsions sont partout. Elles sont très utilisées dans l'industrie, notamment l'industrie pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, les peintures, l'agrochimie et l'industrie pétrolière. Dans l'industrie pharmaceutique, les applications sont nombreuses : émulsions parentérales, topiques, orales ou ophtalmiques. Du fait de cette large utilisation, de nombreuses études sont en cours pour essayer de mieux comprendre le comportement des émulsions **[39]**.

Les émulsions sont des systèmes formés par la dispersion de fines gouttelettes d'un liquide dans un autre, elles contiennent ainsi une phase dispersée et une phase continue. Elles sont en général formées de trois composants : une phase aqueuse, une phase huileuse et un tensioactif **[39]**.

I.62. Définition

Une émulsion est, selon la définition courante, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles **[40] :**

- le liquide sous forme de gouttelettes est nommé phase dispersée, phase discontinue ou phase interne ;
- l'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe (**Figure I.8**).

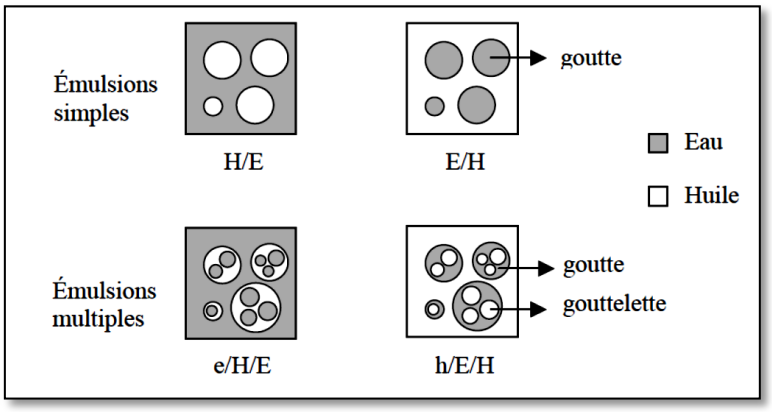


Figure I.8. Différents types d'émulsions **[41].**

I.6.3. Agents tensioactifs

Les composés tensioactifs ou agents de surface ou encore surfactifs, appelés en anglais surfactants, ont la propriété de s'adsorber aux interfaces eau/huile, et donc de diminuer la tension interfaciale afin de permettre la dispersion des deux liquides non miscibles. Les tensioactifs possèdent une partie polaire et une partie apolaire ce qui en fait des molécules amphiphiles (**Figure I.9**). La partie polaire, hydrophile (lipophobe) présente une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau). La partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présente une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile) **[42]**.

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonée(s) pouvant être aliphatique(s), linéaire(s), ramifiée(s), aromatique(s) ou encore alkyle aromatique(s). Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'instaurations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'instaurations **[42]**.

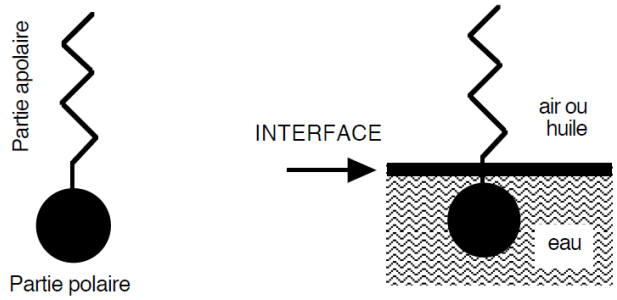


Figure I.9. Structure d'une molécule amphiphile **[43].**

La partie hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires (s), ionique (s) ou non-ionique (s). Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile puisque celle-ci gouverne leurs propriétés. On distingue les tensioactifs ioniques (anioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères) et les non-ioniques **[42].**

I.6.3.1.Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques se caractérisent par une partie hydrophile chargée négativement (anionique). Cette famille se compose essentiellemnt par les savons qui sont des sels d'acides gras : $\boldsymbol{RCOO^{-},Na^{+}}$ (R : longue chaine en C12 a C18 le plus souvent) provenant de la saponification des triglycérides (triesters de glycérol et d'acides gras) des huiles végétales. **Exemple :** Le dodecyl benzène sulfonate présent dans de nombreux détergents (**Teepol®,…)** : $\boldsymbol{C_{12}H_{25}\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3^{-}, Na^{+}.}$

I.6.3.2.Tensioactifs cationiques

La partie hydrophile possède une charge positive (cation) tels que les sels d'ammonium quaternair. Etant allergisants et assez irritants pour les yeux et la peau, ils sont peu employés en cosmétologie ou ils sont alors associés a d'autres composés pour atténuer ces effets. Ils ont cependant des propriétés bactéricides intéressantes. Leurs

propriétés démêlantes font qu'ils entrent dans la formulation de nombreux après-shampoings **[44]**.

I.6.3.3.Tensioactif non-ionique

Les tenioactifs non-ioniques se caractérisent par une partie hydrophile neutre mais fortement polaire. Ces produits sont biologiquement sans risques. On les retrouve dans la formulation de nombreux shampoings pour leurs pouvoirs détergents et moussants et dans les émulsions **[44]**.

I.6.3.4.Tensioactifs zwitterioniques ou amphotères

Ils possèdent deux groupements de charges opposées. Suivant le pH, ils sont sous forme cationique ou sous forme anionique. Ce sont d'excellents détergents. Non irritants, ils entrent dans la composition de nombreux shampoings doux, produits pour peaux sensibles, démaquillants pour les yeux, lotions et gels dermatologiques…

Lorsque le tensioactif est en concentration suffisante, les molécules de tensioactif en excès s'autoassocient en solution sous forme d'agrégats appelés micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée concentration micellaire critique (CMC) **[45]**. La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif et dépend de la longueur de la chaîne lipophile et de la nature de la tête polaire. Par exemple les CMC des tensioactifs non-ioniques sont plus basses que celles des tensioactifs ioniques de longueur de chaîne comparable. Mais la CMC dépend également de l'environnement physico-chimique : concentration en électrolytes ou température.

La capacité du tensioactif à diminuer la tension interfaciale entre les deux phases à émulsionner constitue un critère de choix du tensioactif. D'autres critères de choix plus facilement accessibles peuvent être utilisés. En règle générale, le tensioactif doit présenter une bonne affinité pour la phase continue : l'obtention d'une émulsion de type huile dans eau (H/E) nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement une émulsion de type eau dans l'huile (E/H) fera appel à un tensioactif à caractère lipophile **[46]**.

I.6.4. Types d'émulsions

I.6.4.1. Émulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions **[40]** : les émulsions directes et les émulsions inverses.

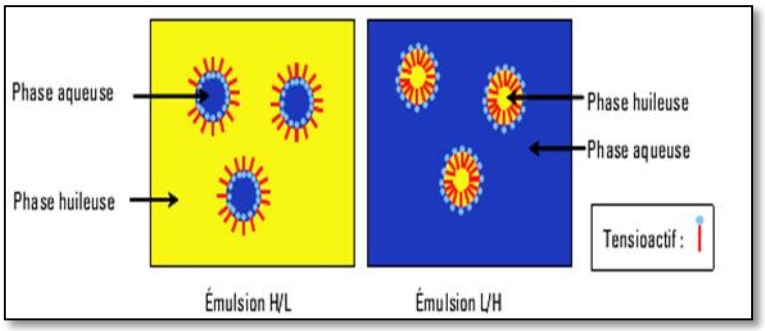


Figure I.10. Les deux types d'émulsion **[40]**.

Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont appelées émulsions inverses. La figure I.10 ci-dessus, fournit une représentation schématique des deux types d'émulsions.

En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées émulsions ou macroémulsions et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nanoémulsions **[40]**. Les émulsions conventionnelles ont donc une granulométrie de l'ordre de 1 µm.

I.6.4.2. Emulsions multiples :

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

- la dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W) ;
- à l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L.Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples : les émulsions doubles (**Figure I.11**). On y distingue trois phases : interne / intermédiaire/ externe. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont

généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes **[40]**.

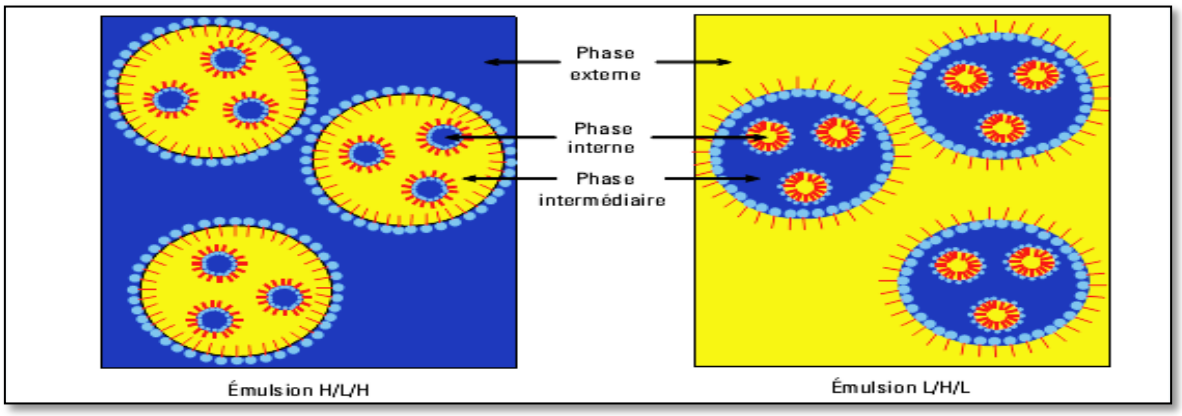


Figure I.11. Les deux types d'émulsion doubles **[40]**.

Cette distinction n'existe pas pour les émulsions simples pour lesquelles les sphères de la phase dispersée sont appelées indifféremment gouttelettes ou globules. Chaque phase peut contenir des ingrédients actifs différents, ce qui permet la présence d'actifs incompatibles, l'un en phase interne, l'autre en phase externe. Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles mais ne devant pas être en contact dans la même phase. Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples **[40]**.

I.6.4.3. Microémulsions

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

d'amphiphile qui forment une phase unique à l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse » **[40]**.

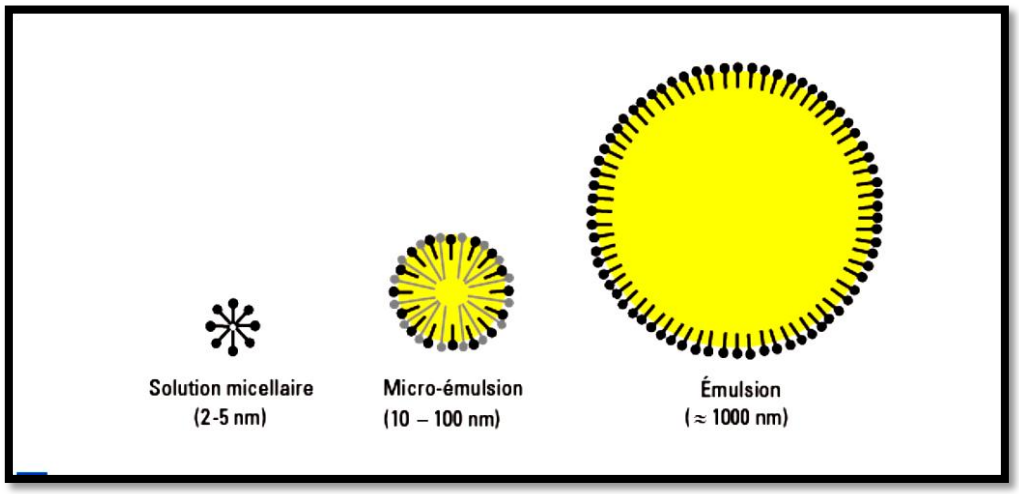


Figure I.12. Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion conventionnelle **[40]**.

La figure I.12, compare la structure d'une microémulsion à celle d'une émulsion conventionnelle et d'une solution micellaire **[40]**.

Les microémulsions peuvent donc être considérées comme des intermédiaires entre les solutions micellaires et les émulsions simples. Quelle que soit la description retenue, la distinction entre microémulsions et émulsions simples (microémulsions) est incontournable sur une base thermodynamique. En effet, contrairement aux émulsions conventionnelles, les microémulsions sont thermodynamiquement stables : ce sont des systèmes à l'équilibre. Cette distinction se retrouve dans le mode de préparation. Par opposition aux systèmes sous agitation, les microémulsions se forment spontanément si la formulation est optimale.

La préparation d'une microémulsion nécessite une quantité de tensioactifs beaucoup plus importante que les émulsions conventionnelles. D'autre part, l'utilisation de deux types de tensioactifs est nécessaire, l'un étant appelé Co-tensioactif.

I.6.5. Phénomènes d'instabilités des émulsions

Le concept de stabilité n'est pas simple à définir en raison du nombre de phénomènes intervenant dans la déstabilisation d'une émulsion. On parle plutôt de

processus de déstabilisation, lesquels auront des répercussions sur la structure et les propriétés du système.

On peut distinguer plusieurs processus représentés sur la figure .I.13 **[47]**.

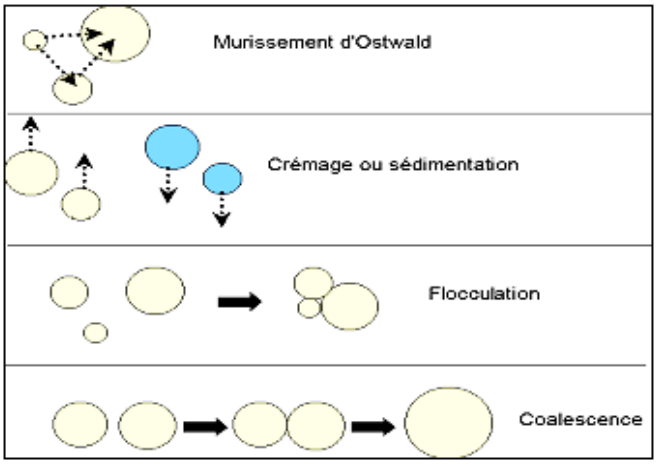


Figure .I.13. Processus de déstabilisation d'une émulsion **[47]**.

I.6.5.1. Sédimentation et crémage

Ce mécanisme résulte de la différence de densité entre la phase dispersée et la phase continue. On parle de crémage quand il s'agit d'une ascension de la phase dispersée et de sédimentation quand la phase dispersée chute. C'est un phénomène réversible : l'interface existe toujours, il suffit d'agiter pour revenir à l'émulsion **[48]**.

Pour limiter ce phénomène, on a plusieurs possibilités :

i. Réduire la taille des gouttes de la phase dispersée,
ii. Ajouter un agent qui augmente la viscosité,
iii. Diminuer la différence de densité entre les deux phases,
iv. Eviter l'agrégation des gouttes.

I.6.5.2. 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.

Pour éviter ce phénomène, il faut :

i. Éviter le crémage et la sédimentation (car ces phénomènes mettent les gouttes en contact),
ii. Augmenter les répulsions stériques et électrostatiques (en utilisant des tensioactifs ioniques par exemple).

I.6.5.3. Coalescence

Ce mécanisme, irréversible, résulte de la rupture du film interfaciale entre les gouttes de la phase dispersée. Deux ou plusieurs gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse. Le processus se répétant, l'aire interfaciale devient de plus en plus petite et la phase dispersée démixte, et à terme on revient au système diphasique de départ. C'est un processus énergétiquement favorable **[48]**.

Pour éviter ce phénomène, il faut :

i. Prévenir la floculation,
ii. Renforcer la résistance du film par le choix du tensioactif.

I.6.5.4. Mûrissement d'Ostwald ou diffusion moléculaire

Il existe toujours une solubilité partielle de la phase dispersée dans la phase continue. A l'issue de l'étape d'émulsification, la population de gouttelettes n'est pas homogène en taille. Il existe un flux de matière des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. Les petites gouttes se vident au profit des grosses et la granulométrie se modifie puisque les classes de faible taille disparaissent. Ce phénomène irréversible constitue le mûrissement d'Ostwald.

I.6.5.5. Inversion de phase

L'inversion de phase est un phénomène qui se traduit par un changement du sens de l'émulsion, c'est-à-dire la transformation d'une émulsion E/H en une H/E ou inversement. Elle peut être induite par :

- La proportion de phase dispersée.
- La température.

L'inversion de phase est aussi liée à d'autres facteurs tels que, la nature de la phase huileuse, la nature et la concentration des sels existant **[48]**.

I.6.6.Phénomènes de stabilisation des émulsions

Une émulsion est un système qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique, la stabilité des émulsions n'existe que parce que le formulateur est capable de ralentir ou d'inhiber les mécanismes physiques qui conduisent normalement à la démixtion des phases non miscibles. On peut trouver quatre types de stabilisation : rhéologique, stérique, électrostatique et électrostérique **[47]**.

I.6.6.1. 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 de choc diminue **[47]**.

I.6.6.2. Stabilisation stérique

Cette méthode de stabilisation consiste à ajouter des macromolécules de type non-ionique, qui s'adsorbent à l'interface des gouttelettes, tels que les polymères amphiphiles. Ces couches macromoléculaires agissent en créant une barrière physique qui augmente la distance entre les gouttes.

Ce phénomène peut être interprété de deux manières :

- La première théorie est due à un effet entropique, parce que les chaînes adsorbées se compriment, en réduisant leur volume, ce qui entraîne une réduction de l'entropie et provoque la répulsion désirée.
- La deuxième, porte sur une répulsion osmotique basée sur l'interpénétration des couches adsorbées. Il y a une augmentation de la concentration en segments polymères dans la région de recouvrement et une réduction de l'entropie configurationelle. En conséquence, la pression osmotique dans cette région augmente, ce qui tend à séparer les gouttes entre elles. Ce type de stabilisation peut aussi se produire par l'ajout de particules solides comme le talc ou la nacre micronisée **[47]**.

I.6.6.3.Stabilisation électrostatique

Dans un milieu aqueux, une particule acquiert une charge électrique en surface qui dépend de la structure de la particule, de la présence de groupements ionisables et/ou de l'adsorption sélective d'ions présents dans le milieu. Il apparaît alors une charge superficielle, positive ou négative selon le pH du milieu. Les ions avec une charge de signe opposé à celle de la particule (contre-ions) vont se concentrer autour de sa surface, tandis que les ions avec la charge de même signe (co-ions) seront repoussés vers l'extérieur. Loin de la surface, la concentration en ions positifs et négatifs est la même, ce qui induit un milieu électriquement neutre **[47]**.

Cette distribution non homogène est appelée double couche électrique, et est représentée graphiquement sur la figure I.14:

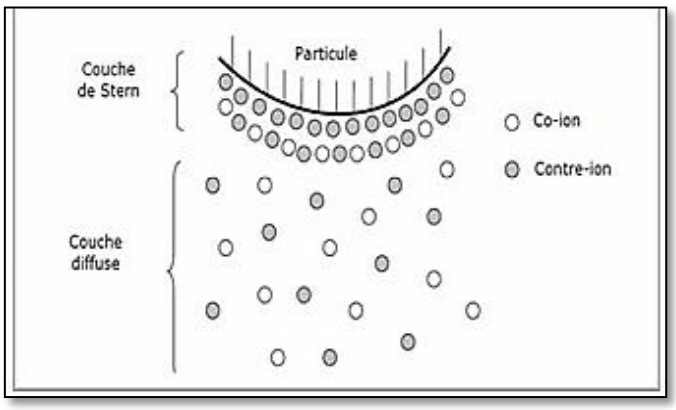


Figure I.14. Double couche électrique **[47].**

Lorsque deux particules chargées se rapprochent, chacune avec sa charge ionique, l'interpénétration des doubles couches électriques va générer un potentiel de répulsion électrostatique. Il faut noter que l'ajout de 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 **[47]**.

La présence d'espèces adsorbées chargées comme dans les tensioactifs ioniques, peut évidemment produire le même effet, en générant une zone de charge nette non nulle près de l'interface et la répulsion correspondante **[47]**.

I.6.6.4. Stabilisation électrostérique

Il s'agit d'une combinaison des deux effets expliqués antérieurement, provoquée par des macromolécules présentant des groupements ioniques distribués dans la chaîne principale ou dans les ramifications. Ces molécules apportent un effet stérique (stabilisation à courte portée) et un effet électrostatique (stabilisation à longue portée) à la particule **[47]**.

I.6.7. 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.6.7.1. 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 **[49]** 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.6.7.2. 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. **[50]**. 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) **[50]**.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.7.CONCLUSION

Cette étude bibliographique a été axée autour des polysaccharides natifs et modifiés ainsi qu'autour de la gomme xanthane où les propriétés de ce biopolymère extraordinaire ont d'abord été passées en revue.

La modification hydrophobe du xanthane n'est pas aussi courante que pour les autres polysaccharides, la présence de fonctions OH (nucléophile) sur la structure de la gomme xanthane font d'elle un candidat très intéressent pour les substitutions nucléophiles.

Dans le prochain chapitre, est exposé le mode opératoire de modification du xanthane avec le chlorure de benzyle par la synthèse de Williamson.

II.1. INTRODUCTION

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 température, du solvant réactionnel et de la fraction de réactif sur l'efficacité de la modification seront étudiés.

Les essais ont été réalisés au sein du laboratoire de contrôle qualité de la filiale ANTIBIOTICAL de groupes SAIDAL de Médéa, particulièrement dans les services de recherche et développement et au niveau du laboratoire de biologie de la faculté des sciences de l'université de Médéa.

II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS

II.2.1. Appareillage

Le tableau II.1, ci –dessous, regroupe les différents appareils utilisé dans la partie pratique.

Tableau II .1. Appareillage et consommable utilisé dans la partie expérimentale.

Appareillage	Marque
• Balance analytique	• Mettler Toledo MS2204S
• Agitateur magnétique	• (Kmo2 electronic)
• Agitateur mécanique	• (Kmo2 electronic)
• Spectrophotomètre d'absorptions dans l'infrarouge	• (Bruker, Allemagne)
• Microscope optique	• Olympus
• Conductimètre	• Mettler Toledo
• Ph mètre	• Methrom 827 pH Lab
• Centrifugeuse	• Hettich Zentrifugen.
• Bain marie	• Selecta, agibat
• Etuve	• Memmert
• Homogénéiseur	• Ultraturrax IKA Instruments.
• Tensiomètre	• Csc-DuNoüy
• Spectrophotomètre UV-Vis	• Lambda25 Perkin Elmer
• Viscosimètre	• HAAKE, Visco-Tester VT5

II.2.2.Produits utilisés

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

Tableau. II.2. l'excipient et les réactifs chimiques utilisés la partie expérimentale.

Réactifs	**Marque**
- Chlorure de benzyle	- Sigma Aldrich, Allemagne
- NaOH (12N)	- Sigma Aldrich, Allemagne
- Ethanol	- Sigma Aldrich, Allemagne
- Acide acétique	- Sigma Aldrich, Allemagne
- Huile de Nigelle	- Abu El Kassim, Algérie

II.2.3. Polymère : Gomme xanthane

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

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

Aspet	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
Synonyme	E415, Keltrol

II.3. METHODES

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

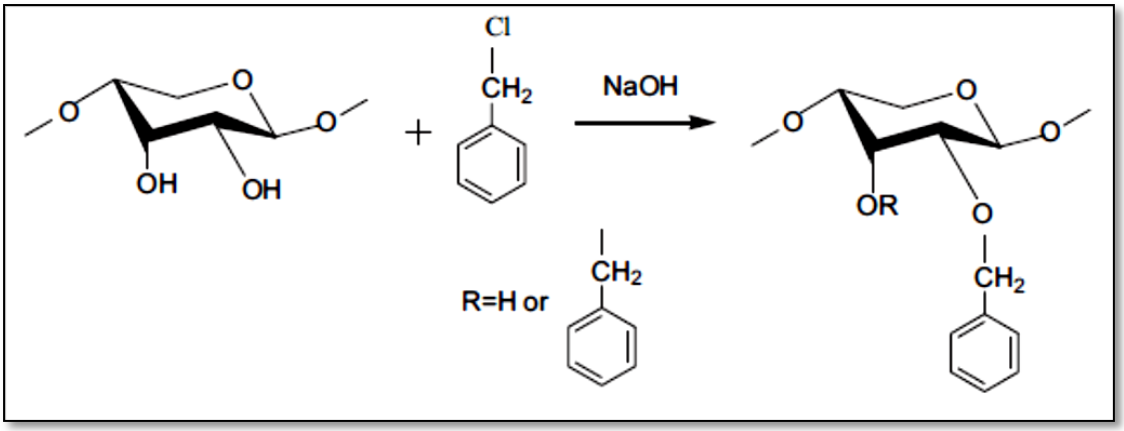


Figure II.1. Réaction d'éthérification avec le chlorure de benzyle.

La réaction passe d'abord par un traitement basique avec de la soude pour la préparation de l'ion alcoolate (Eq.II.1) suivie du greffage du groupement benzyle (Eq.II.2):

Xanthane-OH + NaOH → Xanthane-O^-, Na^+ + H_2O…….(II.1)

Xanthane-O^-, Na^+ + Cl-CH_2-Ph → Xanthane-O-CH_2-Ph + NaCl…...……..(II.2)

II.3.1. Modification et caractérisation de la gomme xanthane

La modification de xanthane s'est déroulée pratiquement en suivant les étapes ci-après **[51]**:

- Dans un erlenmeyer, une prise d'essai de 40 g de xanthane est suspendue dans 800 ml d'éthanol sous agitation magnétique pendant 40 min à température ambiante.
- On introduit dans la dispersion précédente, 20ml d'une solution de NaOH à 12 N à raison de 4 ml toutes les 15 min sous agitation magnétique et à température ambiant.
- On ajoute graduellement au mélange réactionnel une quantité bien déterminée de réactifs correspondant à chaque rapport GX /CB (R) sous agitation magnétique pendant 30 min.
- Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à une certaine température pendant 04 heures à l'aide d'un montage à reflux.



.

Figure II.2. Montage à reflux de la réaction d'éthérification du xanthane

- Ensuite, Le produit obtenu sous forme de suspension dans le milieu réactionnel est extrait par filtration sous vide et le résidu est lavé 02 fois avec un mélange hydroalcoolique contenant de l'éthanol à 80 %.
- Enfin, le ph est neutralisé (avec l'acide acétique), puis le produit est encore rincé 03fois avec de l'éthanol pur. S'assurer une dernière fois de la neutralité du pH.
- le BX est enfin séché à 70 °C pendant 24 heures et pulvériser dans un mortier.

Différents dérivés ont été obtenus (**Tableau II.4**), en fonction du paramètre modifié : Température (T) Solvant (S) ou encore Rapport molaire (R).

Tableau II.4. Matrice des différents dérivés benzyle xanthane synthétisé.

Dérivé	**T [°C]**	**Solvant**	**R**	**Observation**
BX1	**50**	100% Ethanol	2	Température variable
BX2	**70**	100% Ethanol	2	
BX3	**90**	100% Ethanol	2	
BX4	70	**80% Ethanol/20% Eau**	**2**	Solvant Variable
BX5	70	20% Ethanol/80% Eau	**2**	Rapport Molaire variable
BX6	70	20% Ethanol/80% Eau	**4**	
BX7	70	20% Ethanol/80% Eau	**6**	

II.3.2. Caractérisation physico-chimique des dérivés benzyle-xanthane (BX)

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

a) Principe de la spectroscopie IR

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Dans le cas de molécules biologiques, elle permet de détecter des variations spectrales liées à différents constituants macromoléculaires comme les acides nucléiques, les lipides, les glucides ou encore les protéines présents dans le spécimen étudié, de façon qualitative et quantitative. Notons que seule une molécule ayant une variation de son moment dipolaire, peut être active en IR:

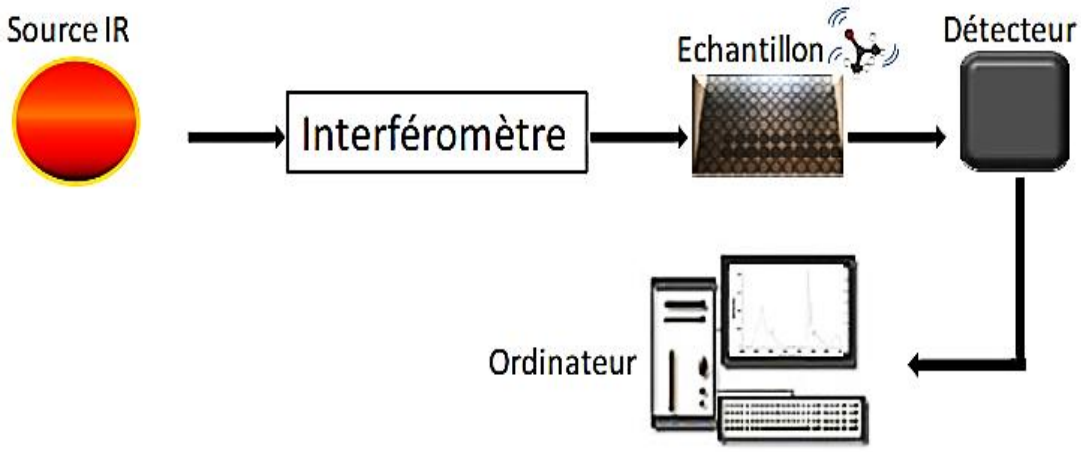


Figure II. 3. Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF

b) Mode opératoire

Un échantillon de poudre de xanthane natif ou modifié est déposé sur le carré en diamant, puis les spectres FTIR sont enregistrés.

II.3.2.2. Conductivité

a) Principe

La conductivité d'une solution est la mesure de 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 **[52]**.

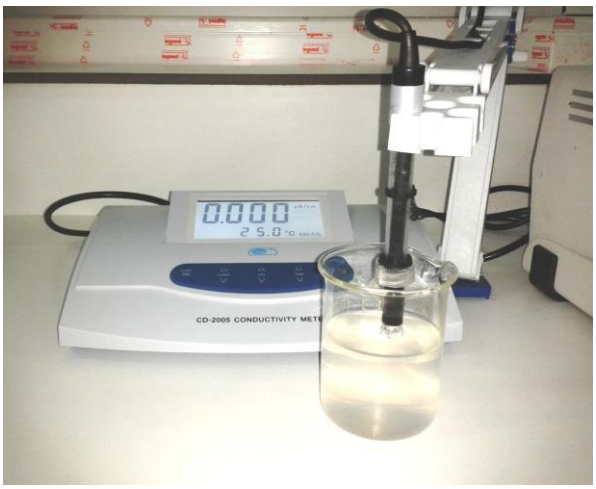


Figure II.4. Mesure conductimétrique.

b) Mode opératoire

Des solutions de différentes concentrations de xanthane natif (0.01, 1%) et modifié ont été préparées. Les conductivités de ces solutions ont été mesurées à l'aide d'un conductimètre. Chaque mesure a été répétée 3 fois.

II.3.2.3. Pouvoir émulsifiant

1/ <u>Préparation des émulsions</u>

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 :

1) Préparer la phase aqueuse : Dissoudre une masse **m** de polymère dans un volume **V**ml d'eau (Tableau II.5) et laisser reposer la solution 24h.
2) Préparer la phase huileuse : Peser 20 gr d'huile de nigelle (***Abou el kassim***) et mettre dans un Becher.
3) Porter les deux phases à la température de 60°C au un bain marie.
4) Verser la phase huileuse sur la phase aqueuse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Homogénéiser avec un ultraturax à 22000tr/mn pendant 5mn et laisser reposer 24h.

Tableau II.5. Matrice de composition des différentes émulsions

Emulsions	**EM1**	**EM2**	**EM3**	**EM4**	**EM5**	**EM6**	**EM7**	**EM8**
HN (%)	20	20	20	20	20	20	20	20
GX (%)	0.5	1	-	-	-	-	-	-
BX1 (%)	-	-	0.5	1	-	-	-	-
BX2 (%)	-	-	-	-	0.5	1	-	-
BX3 (%)	-	-	-	-	-	-	0.5	1
Eau (%)	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp
Emulsions	**EM9**	**EM10**	**EM11**	**EM12**	**EM13**	**EM14**	**EM15**	**EM16**
HN (%)	20	20	20	20	20	20	20	20
BX4 (%)	0.5	1	-	-	-	-	-	-
BX5 (%)	-	-	0.5	1	-	-	-	-
BX6 (%)	-	-	-	-	0.5	1	-	-
BX7 (%)	-	-	-	-	-	-	0.5	1
Eau (%)	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp	Qsp

2/ <u>Test de centrifugation</u>

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 **[53].**

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.



Figure II.5. Test de centrifugation.

II.3.2.4. Tension de surface

Des solutions de différentes concentrations en GX et ses dérivés BX1, BX2 et BX3 ont été préparées par simple dispersion du polymère dans l'eau sous agitation magnétique jusqu'à dissolution totale puis laissé au repos pendant 24h. Des mesures de tension interfaciale en fonction du temps ont été entreprises à l'aide d'un tensiomètre à arrachement d'anneau à la température ambiante.



Figure II. 6. Mesure de la tension superficielle.

II.3.2.5. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) a été déterminée par UV-Visible. Une solution de chaque polymère (GX ou BX) à la concentration de 0.5% a été préparée puis soumise à un balayage de longueur d'onde dans un spectrophotomètre. La longueur d'onde a donc été déterminée à partir du spectre d'absorption correspondant à chaque polymère.

II.3.2.6. Etude de l'activité antibactérienne de GX

L'étude de l'activité antibactérienne a été réalisée par la méthode dite : Méthode de diffusion sur gélose (méthode de disque). Pour cela, on a mené des tests microbiologiques par diffusion du GX (préparé une solution contient 10ml d'eau distillé avec 0.1g GX modifiés) en milieu solide. L'opération consiste à déterminer le

diamètre d'inhibition des souches bactériennes : *Staphylococus aureus* et *Escherichia Coli.*

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

- Milieu de culture : **TSA**.
- Température d'incubation: 35°C.
- Temps d'incubation : 24h.

II.3.3. Caractérisation physicochimique des émulsions

II.3.3.1.Aspect macroscopique

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.

II.3.3.2.Aspect microscopique

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 microscopique

II.3.3.3. Etude de Stabilité

1) <u>Détermination de la transmittance</u>

Ce test est réalisé par UV-Vis pour étudier la stabilité de l'émulsion. Un volume d'émulsion est introduit dans une cellule en quartz en 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.

2) <u>Détermination de l'indice de crémage</u>

Un volume de 10ml de chaque émulsion est introduit dans un tube en verre transparent puis la hauteur initiale de l'émulsion (He) est mesurée et en cas d'instabilité sous forme de crémage, la hauteur de la phase séparée (Hc) est aussi mesurée. Ces deux paramètres nous permettrons donc de calculer l'indice de crémage (IC) (Eq.II.3) en fonction du temps et de prédire la stabilité de nos émulsions.

$IC = \frac{H_c}{H_e} \times 100$ ..... (II.3)

II.4.CONCLUSION

Ce chapitre a permis de résumer tous les modes opératoires de synthèse et de caractérisation des polymères modifiés ainsi que le procédé de préparation des émulsions à base de ces polymères en vue de déterminer leur pouvoir émulsifiant.

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

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. Ces résultats ont été comparés par rapport à la gomme xanthane native.

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

III.2. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE FTIR

L'analyse FTIR a été menée sur la gomme xanthane native (GX), la gomme xanthane désacétylée (GXD) et les différents dérivés obtenus (BX). Il est nécessaire de rappeler que la gomme désacétylée a été obtenue par un simple traitement basique de la gomme native avec NaOH à 12N.

La figure III.1, représente les spectres FTIR de GX, GXD et des dérivés benzylxanthane BX1, BX2 et BX3 obtenus respectivement aux températures de 50°C, 70°C et 90°C. On remarque la disparition du pic à (1722 cm^{-1}) qui correspond à la liaison ester CH_2OCOCH_3 du groupement acétyle **[54],** aussi bien sur le spectre de GXD que sur ceux de BX1, BX2 et BX3 ce qui confirme la désacétylation. L'augmentation de l'intensité du pic à 1019 cm^{-1} sur les spectres de BX1, BX2 et BX3, contrairement au spectre de GXD où elle a diminué fortement, ceci confirme l'apparition d'une nouvelle liaison éther dans les dérivés benzylés **[55]**. L'apparition d'un nouveau pic aux alentours de 1500cm^{-1} qui correspond au cycle aromatique pour les dérivés BX2 et BX3 où il est plus intense. On remarque aussi que les intensités des pics entre 2800 cm^{-1} et 3600cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons CH et OH ont augmenté comparativement à GXD, 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 **[56]**. D'après ces résultats on conclut que l'augmentation de la température influe positivement la modification du xanthane.

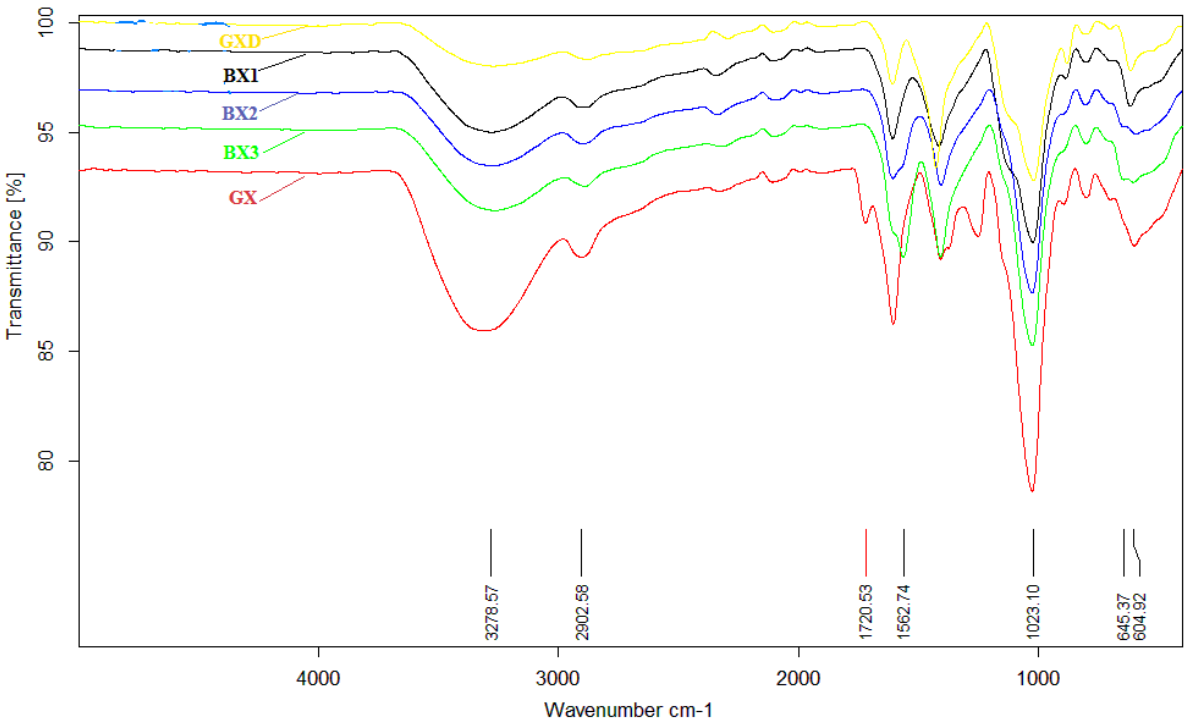


Figure III.1. Spectres FTIR du xanthane natif (GX) et de ses dérivés benzylxanthane (BX1, BX2 et BX3) : Effet de la température.

La température de 90°C a certes permis d'obtenir un meilleur résultat de modification mais on s'est intéressé à la température de 70°C et avons essayé d'améliorer la modification à cette température et de minimiser les dépenses énergétique. Pour cela, on a joué sur la nature du solvant et sur le rapport R= (GX/BCL). L'analyse FTIR a donné des résultats similaires à ceux obtenus avec les dérivés BX1, BX2 et BX3 et n'a malheureusement pas permis de donner une appréciation précise de l'effet du solvant et du rapport molaire sur de degré de modification.

III.3. ETUDE CONDUCTIMETRIQUE

La figure III.2 représente les résultats de masure de la conductivité en fonction de la concentration des solutions de xanthane natif et modifié. On remarque que la conductivité du xanthane augmente considérablement avec la concentration et est plus importante pour les dérivés BX1, BX2, BX3 et BX4, par contre pour les dérivés synthétisés en milieu aqueux, on voit que leur conductivité est beaucoup moins élevée que celle du xanthane.

Ce bond de conductivité important pour les dérivés BX1, BX2 et BX3 peut s'expliquer par un taux de greffage croissant plus des groupements benzyles hydrophobes. La présence de groupements hydrophobes dans une molécule de polysaccharide va créer des associations hydrophobes inter-(intra)-moléculaires de ces entités (**Figure III.3**), permettant ainsi une expulsion des charges négatives dans le solvant aqueux **[57]**.

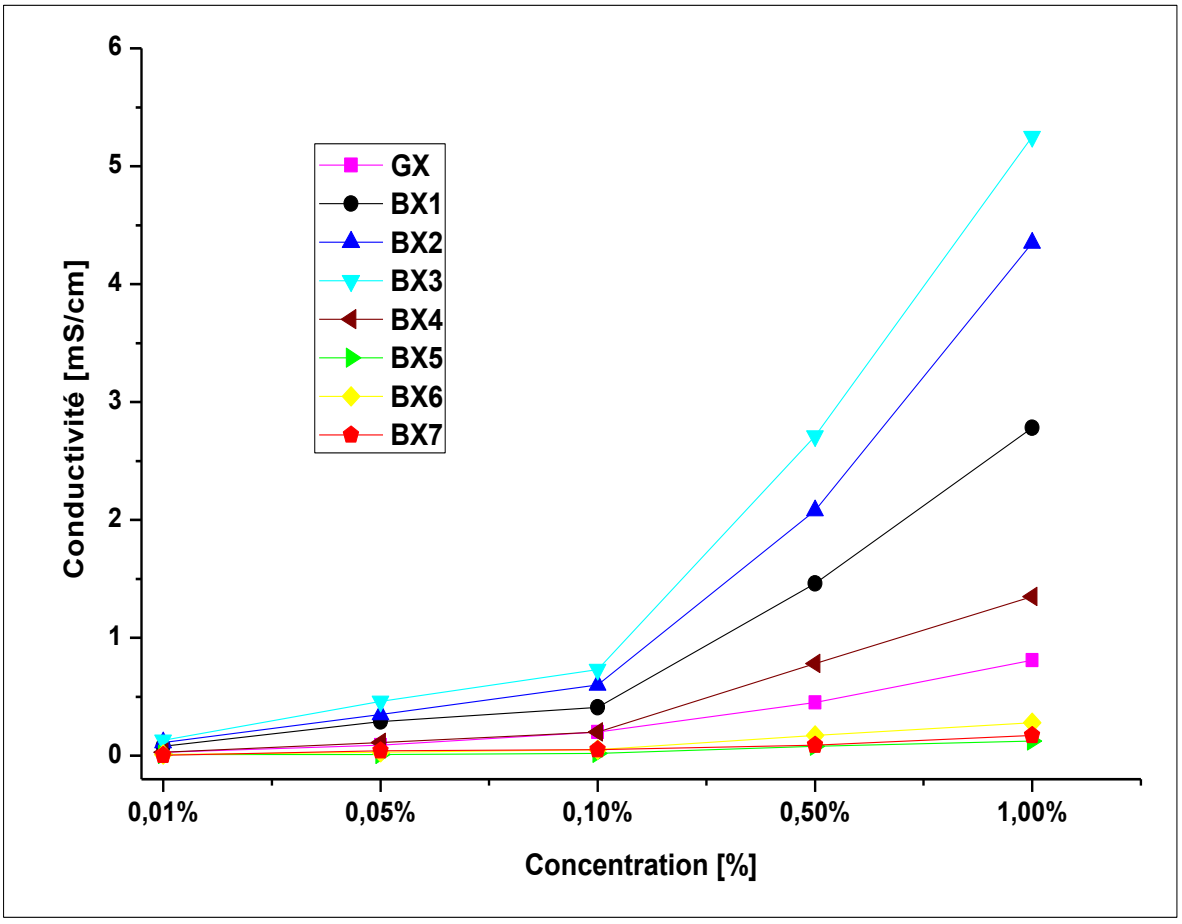


Figure III.2.Variation de la conductivité en fonction de la concentration pour la gomme xanthane et ses dérivés.

D'après ces résultats on peut conclure que le milieu organique et la température de 90°C sont les conditions optimales permettant un meilleur degré de modification hydrophobe.

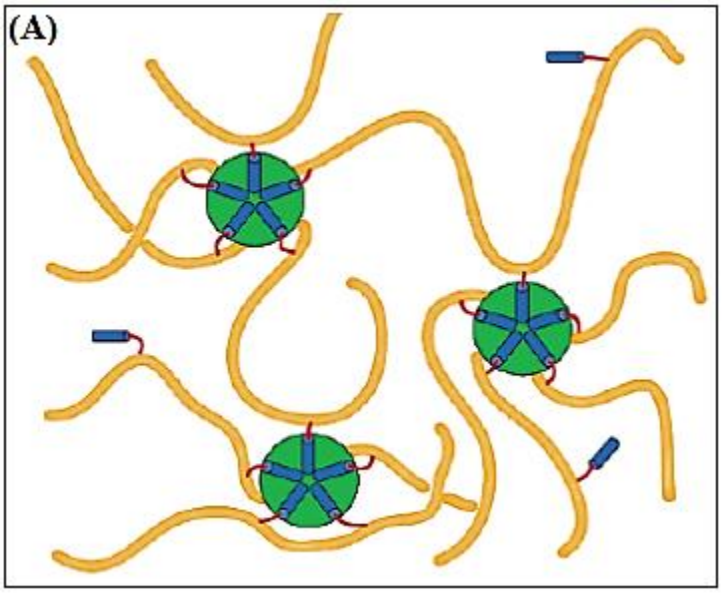


Figure III.3. Association des groupements hydrophobes dans les molécules de polysaccharides amphiphiles.

L'étude FTIR a permis de confirmer qualitativement la modification mais ne permet malheureusement pas d'avoir une idée quantitative précise sur le degré de substitution ni sur les propriétés amphiphiles effectives. Les mesures de conductivité ont quant à elles rendues les idées un peu plus claires en montrant que c'est les dérivés BX1, BX2 et BX3 qui sont les mieux substitués. Ces résultats nous ont donc conduit à retenir ces trois dérivés pour l'étude de tension de surface et du pouvoir émulsifiant.

III.4.POUVOIR EMULSIFIANT

Tous les dérivés obtenus ont été soumis à ce test afin de confirmer la caractéristique amphiphile des polysaccharides modifiés et de garder ceux qui ont permis une meilleure stabilité par rapport au xanthane natif.

Afin d'apprécier l'effet stabilisant des BX par rapport à GX et GXD, on a choisi d'utiliser la méthode de centrifugation qui est une méthode rapide et efficace.

Le tableau III.1, résume les résultats obtenus pour les émulsions stabilisées par les différents polysaccharides étudiés aux deux concentrations de 0.5 et 1%. On voit donc clairement que les émulsions à base de BX2 et BX3 présentent une stabilité plus importante que celles des émulsions stabilisées par les autres dérivés.

Tableau III.1. Résultats du test de stabilité par centrifugation des émulsions stabilisées par du xanthane natif ou de ses dérivés benzylxanthane.

Emulsions	Polymères	Temps (min)					
		5	10	15	20	25	30
EM1	GX (0.5%)	+	+	+	+	+	+
EM2	GX (1%)	+	+	+	+	+	+
EM3	GXD (0.5%)	--	--	--	--	--	--
EM4	GXD (1%)	--	--	--	--	--	--
EM5	BX1 (0.5%)	+	-	--	--	--	--
EM6	BX1 (1%)	+	+	-	-	-	--
EM7	BX2 (0.5%)	+	+	-	--	--	--
EM8	BX2 (1%)	+	+	+	-	-	-
EM9	BX3 (0.5%)	+	+	+	+	-	-
EM10	BX3 (1%)	+	+	+	+	+	+
EM11	BX4 (0.5%)	+	-	-	-	-	-
EM12	BX4 (1%)	+	+	-	-	-	-
EM13	BX5 (0.5%)	-	-	-	-	-	-
EM14	BX5 (1%)	-	-	-	-	-	-
EM15	BX6 (0.5%)	-	-	-	-	-	-
EM16	BX6 (1%)	-	-	-	-	-	-
EM17	BX7 (0.5%)	-	-	-	-	-	-
EM18	BX7 (1%)	-	-	-	-	-	-

(+) : Stables, (-) : Instable, (--) : Séparation de phase.

III.5. VISCOSITE DES SOLUTIONS DE POLYMERES

Le test de viscosité a montré que les solutions de xanthane modifié présentent des allures semblables à celle du xanthane natif. Il s'agit donc de fluides viscoelastiques avec un comportement rhéofluidifiant. **[55]**

On remarque par contre que la viscosité des BX est inférieure à celle de GX. Ceci est certainement dû au traitement basique avec NaOH qui procède au clivage de la molécule de xanthane qui est une grosse molécule qui résiste néanmoins à la dénaturation.

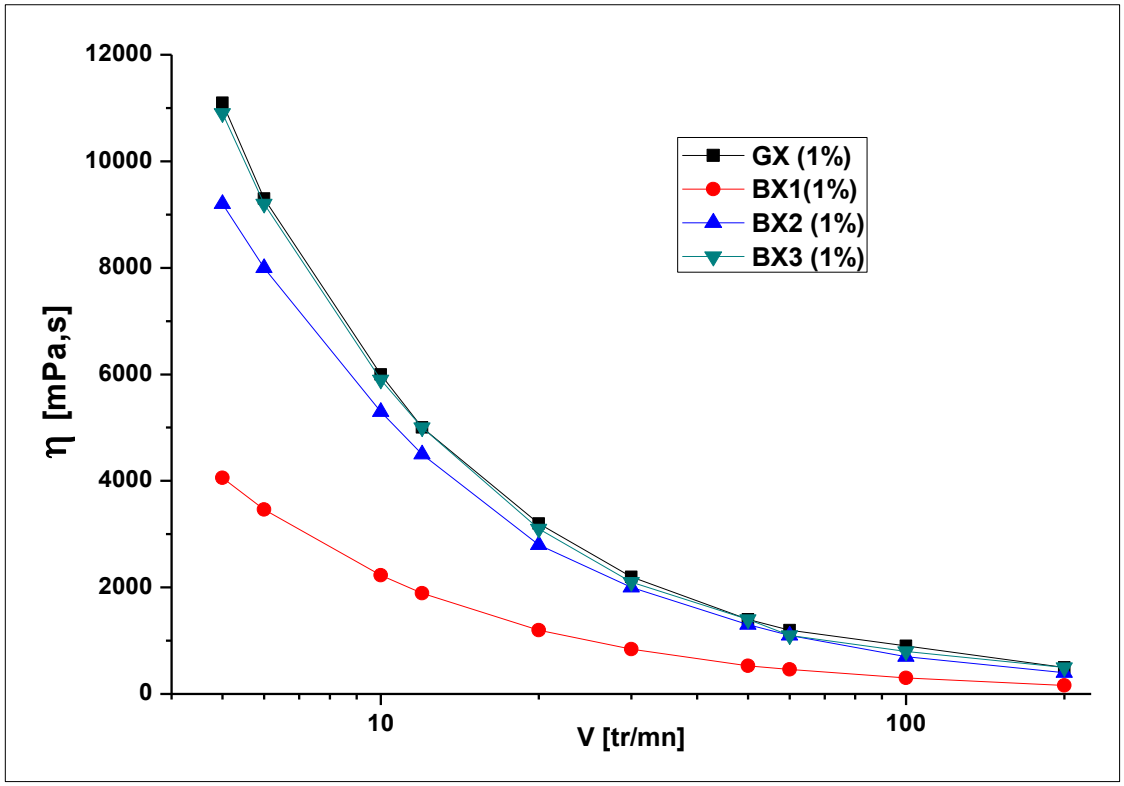


Figure III.5. Viscosité des solutions de GX et BX1, BX2 et BX3 à la concentration de 1%.

III.6. TENSION DE SURFACE

Les résultats de mesure de la tension de surface sont illustrés par la figure III.4, ci-après. On remarque que la gomme xanthane et BX1 ont des tensions de surface presque identiques et supérieures à celles de BX2 et BX3, ce qui est très probablement due au greffage des groupements hydrophobes sur la molécule de xanthane la dotant ainsi de propriétés de surface **[57]**. Ces résultats coïncident avec les résultats du test de centrifugation et confirment que la température de 50°C n'est pas intéressante pour cette modification avec le benzyle xanthane .

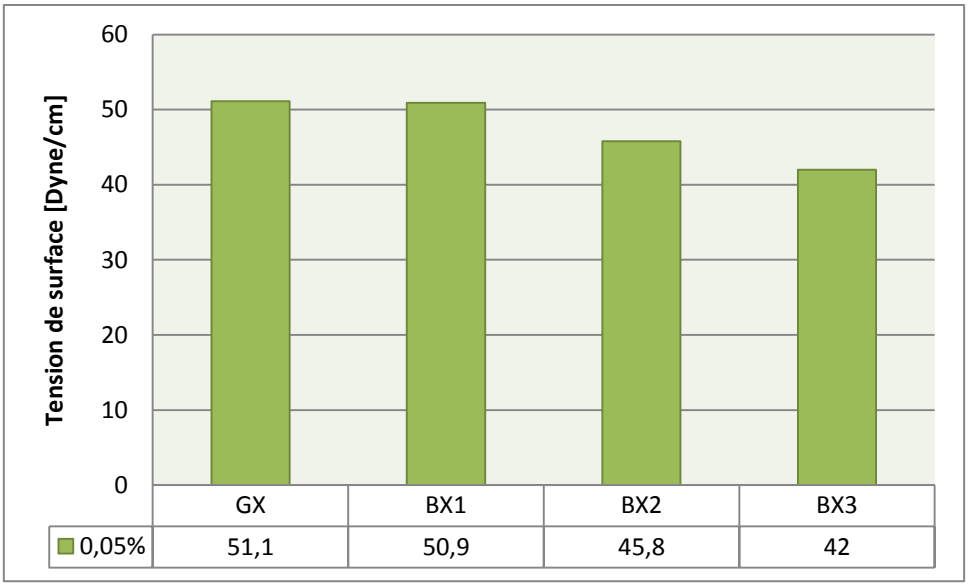


Figure III.4. Tension de surface des solutions de GX et BX1, BX2 et BX3 à la concentration de 0.05%.

III.7. DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE D'ABSORPTION MAXIMALE

Les résultats de détermination de la longueur d'onde maximale du xanthane natif et de ses dérivés BX sont résumés sur le tableau III.2.

Tableau III.2. Longueur d'onde λ_{max} de GX, BX1, BX2 et BX3.

Polymère	GX	BX1	BX2	BX3
λ_{max} (nm)	301	298	305	310

On observe que les valeurs de λ_{max} des dérivés sont légèrement différentes de celles du xanthane natif. Ce résultat en plus de l'analyse FTIR, confirment une nouvelle fois que le traitement basique avec NaOH n'est pas dénaturant.

III.8. ETUDE DE L'ACTIVITE ANTIBACTERIENNE

L'activité antimicrobienne des nouveaux dérivés a été étudiée sur deux souches bactériennes : *Escherichia Coli* (E.Coli) et *Staphylococcus Aureus* (Staph).

Les résultats obtenus ont montré que les dérivés benzyle xanthane (BX1) ainsi que le xanthane natif (GX) sont tous deux inactifs sur la souche E.Coli, où l'on observe une multiplication importante du microorganisme (Figure III.6). Ce résultat est presque identique pour BX2 et BX3, où l'on observe une multiplication du microorganisme, mais néanmoins un

halo de 5mm. Les résultats ont également montré que les deux polymères BX2 et BX3 ont effet antimicrobien et inhibiteur important sur le développement de la souche Staph, contrairement à GX et BX1.

Cet effet antimicrobien des dérivés BX2 et BX3 est due à la présence du groupement benzyle connus pour leur effet antimicrobien.

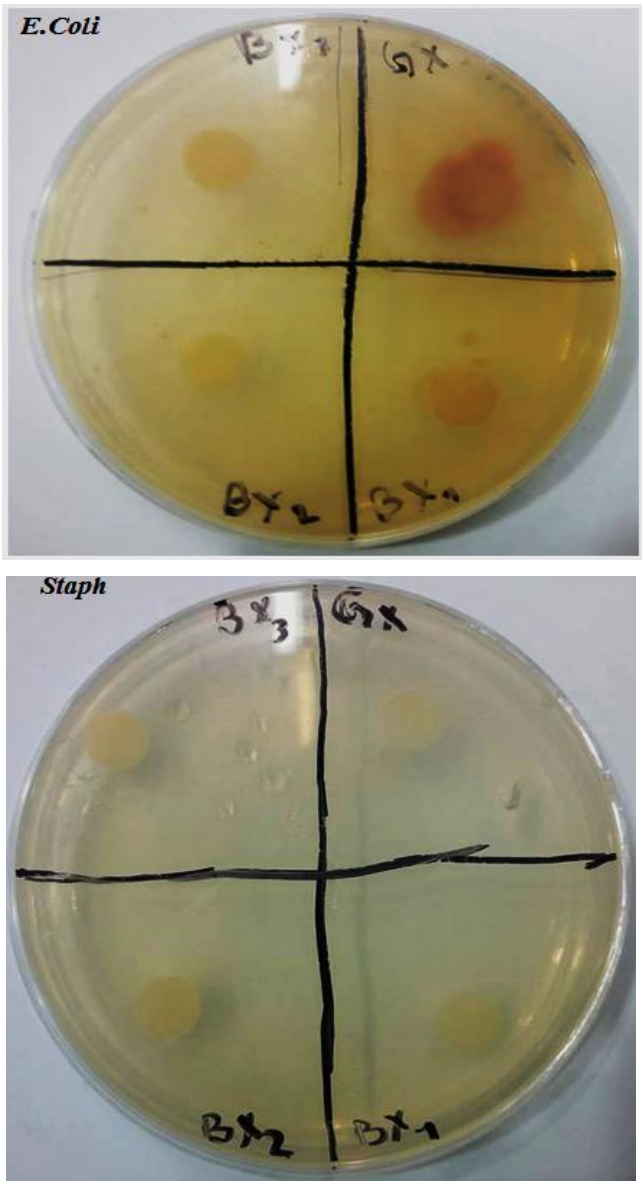


Figure III.6. Résultats de l'étude antimicrobienne du xanthane natif (GX) et de ses dérivés (BX1, BX2 et BX3) sur les deux souches E.coli et Staph.

III.9. CARACTERISATION DES EMULSIONS STABILISEES PAR LE BENZYLE XANTHANE

Les émulsions à base de BX2 et BX3 ont été retenues pour une étude de caractérisation physico-chimique plus approfondie afin d'étudier leur stabilité qui a été comparée à celle des émulsions stabilisées par GX ou BX1.

III.9.1.Aspect Macroscopique

Les émulsions préparées présentent toutes un aspect crémeux, homogène et plus au moins visqueux.

Les émulsions à base de xanthane présentent un couleur blanche avec des reflets jaunâtres.

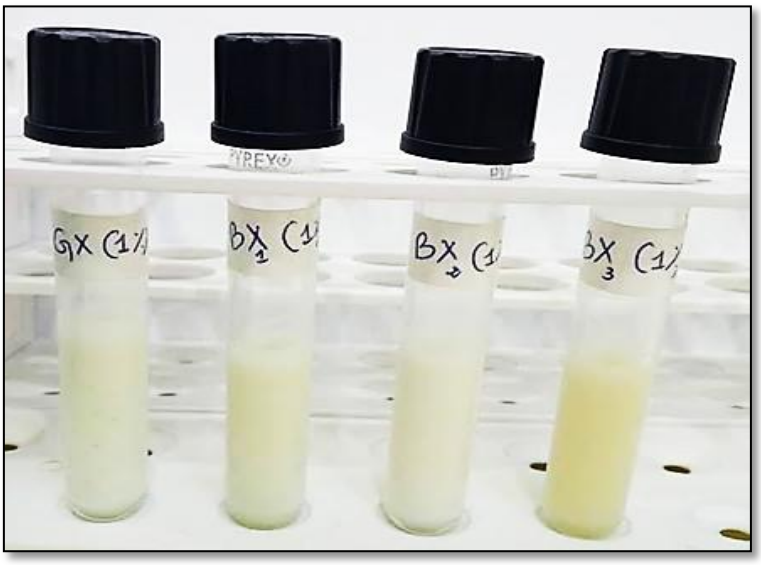


Figure III.7. Aspect macroscopique des émulsions stabilisées par GX et BX1, BX2 et BX3 (de gauche à droite) à la concentration de 1%.

III.9.2.Stabilité prolongée

D'après les résultats du test de centrifugation, c'est les émulsions stabilisées par BX1, BX2 et BX3 qui ont été retenues pour le reste de l'étude de stabilité.

1) Détermination de la transmittance

Les résultats obtenus pour la transmittance n'ont montré aucune variation de ce paramètre en fonction du temps pour toutes les émulsions et aux deux concentrations. Il est donc visible que les nouveaux dérivés ont un effet stabilisant appréciable en comparaison au xanthane desacéthylé.

2) Détermination de l'indice de crémage

L'indice de crémage (IC) des émulsions est resté nul durant toute la durée d'étude à l'exception de l'émulsion EM5 stabilisée par BX1 à la concentration de 0.5% qui a montré un changement minime de l'indice de crémage (Figure III.8).

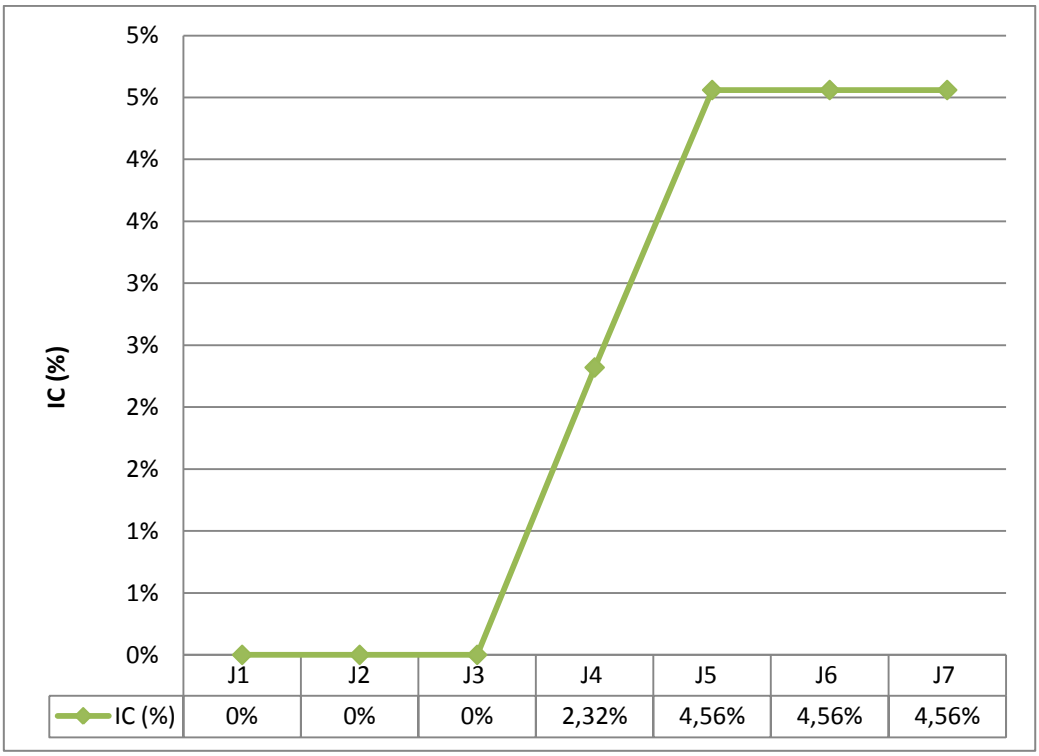


Figure III.8. Variation de l'indice de crémage des émulsions formulées à base de BX1.

III.9.3.Microscopie

L'étude microscopique a confirmé à son tour les résultats de la caractérisation physico-chimique des dérivés benzyle xanthane.

La figure III.9 représente les résultats de l'étude microscopique des émulsions préparées à base de 1% en polymère, où l'on observe la différence entre les dispersions à base de GX (EM2) et celles à base des dérivés BX1 (EM6), BX2 (EM8) et BX3 (EM10). On remarque également plus grande finesse pour les émulsions EM6 et EM8, permettant ainsi de constater que la modification a bel et bien doté la molécule de xanthane de nouvelles propriétés de surface.

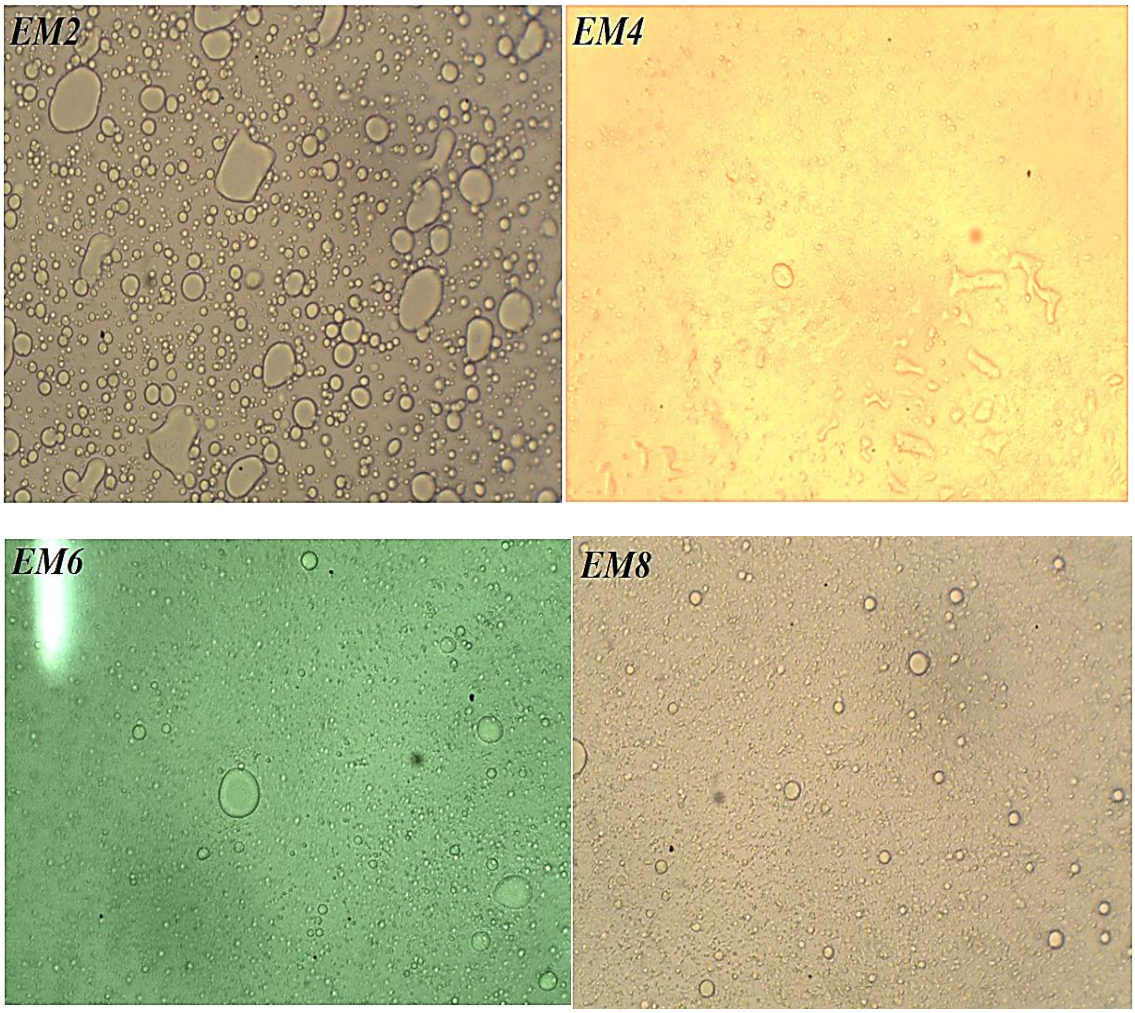


Figure III.9. Micrographes des émulsions stabilisées par 1% de GX et BX1, BX2 et BX3 (Objective (X40)).

III.9.4.Viscosité des émulsions

Les courbes d'écoulement des émulsions décrivant la variation de la viscosité apparente en fonction de la variation de la vitesse de cisaillement sont représentées sur la figure III.10. On remarque clairement que toutes les émulsions présentent un aspect de fluides pseudoplastique, et que la viscosité diminue lorsque la vitesse de rotation augmente ce qui est caractéristique des fluides rhéofluidifiants**. . [55]**

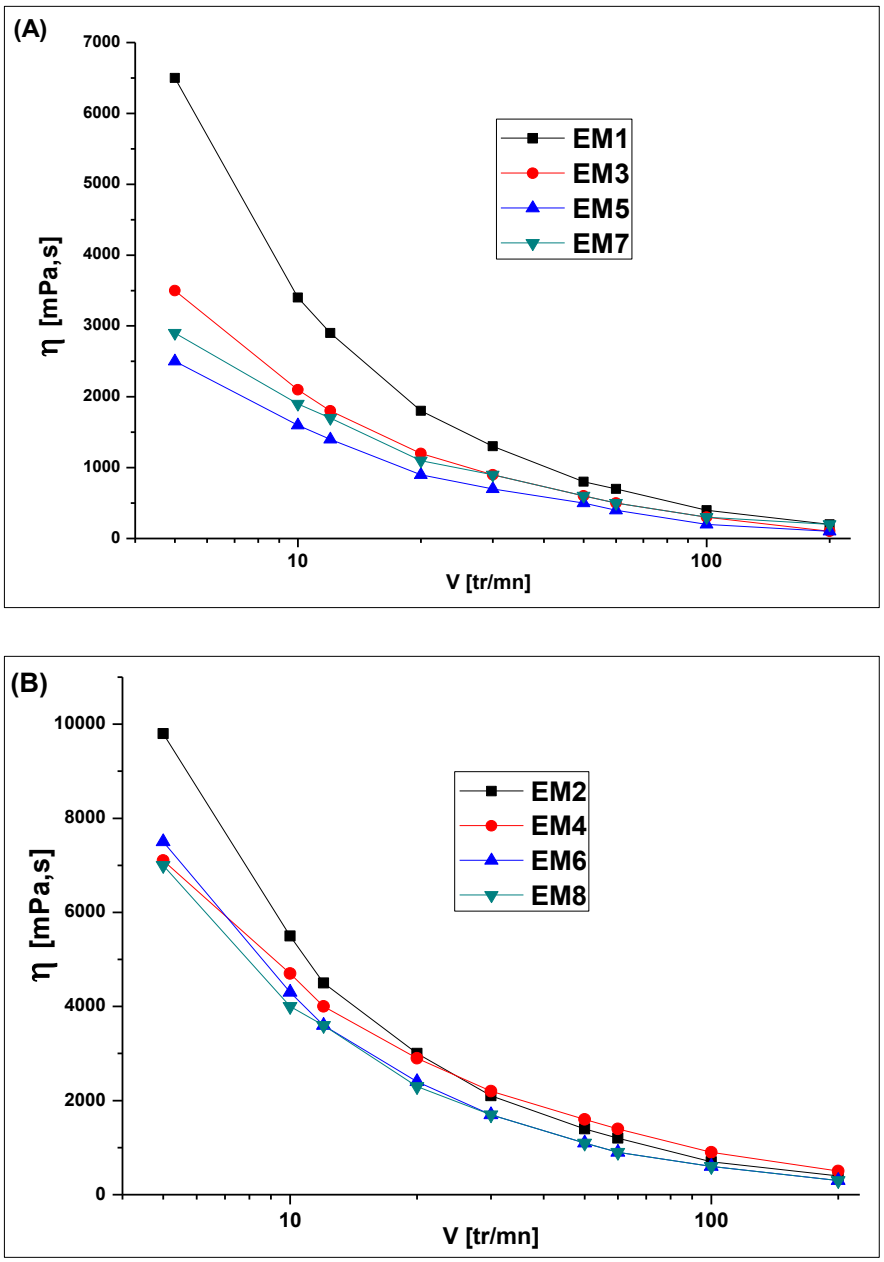


Figure III.10. Variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de rotation pour les émulsions stabilisées par GX et BX aux Concentrations de (A) 0.5% et (B) 1%.

La viscosité augmente en fonction de la concentration en polymère et les émulsions formulées à base polymères modifiés ont des viscosités presque identiques mais tout de même inférieure à celle du xanthane.

III.6.CONCLUSION

Ce chapitre a permis de présenter l'intégralité des résultats obtenus après les contrôles physico-chimiques réalisés sur le xanthane natif et modifié.

Ces résultats ont montré que l'effet de température est très important et que l'éthanol est le solvant le plus adéquat pour la modification.

Le greffage des groupements benzyles sur la molécule de xanthane a permis de doter ce polysaccharide de propriétés de surface.

Le gomme xanthane est un biopolymère, ayant un large spectre d'utilisation dans de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire, la cosmétique, la pétrochimie, etc… pour ses propriétés viscosifiantes, gélifiantes, texturantes ou encore stabilisante en phase aqueuse. Ces propriétés en solution dépendent notamment de la nature et de la structure chimique des chaînes de ce polysaccharide et peuvent être contrôlée ou améliorée par modification chimique.

L'objectif du présent mémoire était de modifier hydrophobiquement la gomme xanthane (GX) au moyen d'une réaction d'éthérification de williamson en milieu basique avec un halogénure : le chlorure de benzyle (CLB), en vue de lui conférer des caractéristiques uniques selon l'application visée, telles que des capacités d'auto-association, de la doter de propriétés amphiphiles ou encore une activité microbienne.

L'effet de différents paramètres sur la réaction ont été optimisés, notamment : la température, le solvant réactionnel et le rapport R =GX/CLB.

Les dérivés benzyle xanthane (BX) issues de cette modification ont tous été soumis à une analyse par FTIR et une étude conductimétrique ainsi qu'une investigation de leur pouvoir émulsifiant par centrifugation. Suite à ces tests les dérivés BX1, BX2 et BX3 ont été retenus pour d'autres tests approfondis tels que la tension de surface, l'analyse par UV-Vis et l'activité antibactérienne. Les émulsions formulées à base de ces mêmes biopolymères modifiés ont aussi été soumises à une étude de stabilité prolongée et de viscosité.

L'analyse FTIR a d'abord montré que les dérivés BX2 et BX3 modifiés en présence d'éthanol à 100%, présentent des pics caractéristiques avec les intensités les plus importantes et que la modification est optimale pour le dérivé BX3 obtenus à 90°C. L'étude conductimétrique et le pouvoir émulsifiant ont également confirmé ces constatations. Les résultats de la conductivité du xanthane augmente considérablement avec la concentration et est plus importante pour les dérivés BX1, BX2, BX3 et BX4, par contre pour les dérivés synthétisés en milieu aqueux, on voit que leur conductivité est beaucoup moins élevée que celle du xanthane. L'étude de stabilité accélérée par centrifugation des émulsions stabilisées par les différents polysaccharides étudiés aux deux concentrations de 0.5 et 1% a clairement démontré que les émulsions à base de BX2 et BX3 présentent une stabilité plus importante que celles des émulsions stabilisées par les autres dérivés.

Les résultats d'étude de la tension de surface ont à leur tour montré que de que la gomme xanthane et BX1 ont des tensions de surface presque identiques et supérieures à celles de BX2 et BX3, ce qui confirme encore une fois le greffage des groupements hydrophobes sur la molécule de xanthane la dotant ainsi de propriétés de surface.

Les courbes d'écoulement des solutions de xanthane et de benzyle xanthane obtenues par viscosimètre présentent des allures semblables à celle du xanthane natif. Il s'agit donc de fluides viscoelastiques avec un comportement rhéofluidifiant.

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

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

[2]: Teraka I., polymer solutions, An introductions to physical properties, Ed, Polytechnic university brooklyn , new York, 2002.

[3] : Weiss P., la chimie des polymères, thèse de magister, université médicale 1virtuelle francophone, France, 2010.

[4] : LeYhueli D., plastiques, composites et élastomères dans les industries agroalimentaire ., Edition CETIM 1996.

[5]: Pagga U., Beimborn D.B., and Yamamoto. M., Biodegradability and compostability of polymers Test methods and criteria for evaluation Journal of Environmental Polymer Degradation,. 4(3): 173-178, 1996.

[6]: Chen SC., Lu Y., Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug Delivery. Adv. Drug Delivery Rev.56 ,1621–1633, (2004).

[7]: Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as Packaging Materials. Macromol. Biosci., 4, 835–864,(2004).

[8] : JACQUOT Ch , Vieillissement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle Biopolymers aging : structural and functional study , 2013 .

[9]: Holy Rabetafika N., Michel P., Philippe D., Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 2006.

[10] : Robet D., Vian B., Science de la vie, 3éme édition, 2004.

[11] : Glickman M., Origines et classification des hydrocolloides, des hydrocolloides Alimentaires, Florida, 1,3-18,1982.

[12] : Ramier, J., Structures fibreuses tridimensionnelles de biopolymères pour l'ingénierie tissulaire, Thèse de Doctorat, Université paris-Est, France, 2012.

[13]: Cantor C.R., Essentiels of carbohydrate chemistry, Springer, 399.

[14] : Délattre C., stratégie d'obtention d'oligosaccharides anioniques par dégradation enzymatique de gluconate, 4-11. 2005.

[15] : Jérome J, perry, James T, Staley SL,. Microbiologie, Ed : Dunod , paris : 247-248, 2004.

[16] : Benariba Y, Nighoud F. Thèse de doctorat Effet antioxydant des polysaccharides d'origine végétale ,2015.

[17] : Bakri Y. Les glucides. Thèse de magister, université Mohammed V-Rabat, Maroc, 2006.

[18]: Glicksman M., Gum technology in the foood industry, Academic Press, New York, 555, 1969.

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

[20] : Kemba A., Ratisbonne Z., Formulation d'un adjuvant phytosanitaire sous forme d'émulsion et optimisation de la pulvérisation, Thèse de doctorat , Université de technologie ompiègne, 2013.

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

[22]: Zody G M., Morgan M E., Hydrohobically modified hydroxybytyl ethers of polygalactomannan, CA2023215, (2001).

[23] : Xia M., Synthèse et caractérisation des dérivées des polysaccharides modifiés hydrophobement. Sciences agricoles. Université de Grenoble, Français, NNT : GRENV054 ,2011.

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

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

[26]: Sau A. C., Mixed hydrophobe polymers, US 4904772, 1990.

[27] : Miyajima T., Kitsuki T., Kita K., Kamitani H., Yamaki K., Polysaccharide derivative, and preparation process and use thereof, US 5891450, 1999.

[28] : Beheshti N., Bu H., Zhu K., KjØniksen A., Knudsen K. D. , Pamies R. , Hernandez Cifre J. G., García De La Torre J., Nyström B., Characterization of interactions in aqueous solutions of hydroxyethylcellulose and its hydrophobically modified analogue in the presence of a cyclodextrin derivative. Journal of Physical Chemistry B, 110, 6601-6608, 2006.

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

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

[31] : Frentz J .C . , Zert P., L'encyclopédie de la charcuterie, 3eme édition, éditions Susana, 845, 1990.

[32] : Ministère de l'économie Des finances et de l'industrie, Annexe a l'arrête du 22 septembre 1999, Additifs pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine, édition des documents administratifs n°36 du 26 novembre 1999.

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

[34] : Abedelaziz Abdelgayed S., Optimisation de la concentration en électrolytes au sein des matrices à base de HASCA pour la libération prolongée , Maitrise en sciences pharmaceutique, Université de montréal, Canada ,2011.

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

[36]: Mendes A.C., Baran E.T., Azevedo H.S., and Reis R.L. xanthan-based amphiphile for cell encapsulation semana de engenharia guimarães, 11 a 15 de outubro, 2010.

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

[38]: Skender A., Hadj-Ziane-Zafour A., Emmanuel Flahaut Chemical functionalization of Xanthan gum for the dispersion of double-walled carbon nanotubes in water. Carbon, Elsevier, vol. 62, 149-156. 2013.

[39]: Pierat N,. Préparations d'émulsions par inversion de phase induite agitation, Thèse de doctorat, université Henri Poincaré- Nancy, France. (2010).

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

[41]: Rondon Gonzales M., Inversion de phase d'émulsion induite par agitation ; Institut natonale polytechnique de LORRAiNE, 2007.

[42]: Larpent C., Tensioactifs-traité constantes physicochimiques, Techniques de l'ingénieur, 1995.

[43] : Antón S. R ; contribution a l'étude du Comportement de phase des systèmes: Mélanges de surfactifs-eau-huile, l'Université de Pau et des pays de l'Adour, 1992

[44] : Cned - Académie en ligne : Séquence 3 – SP03, Les matériaux pdf.

[45] : Bognolo G., Tensioactifs non ioniques - Mise en œuvre industrielle, Techniques de l'ingénieur, 2004.

[46]: Kabalnov A., Wennerström H., Macro-emulsion stability: the oriented wedge theory revisited. Langmuir 12, 276-292, 1996.

[47]: Salager JL., Formulation concept for the emulsion maker. En: Pharmaceutical Emulsions and suspensions,Nielloud F, Marti-Mestres Géd, Chapitre 2, 18-72, Marcel Dekker, New York, 2000.

[48]: Brochette P., emulsication : élaboration et étude des émulsions, édition technique de l'ingénieur vol j2150, 1999.

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

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

[51]: Lefnaoui S., Moulai-Mostefa N., Polyelectrolyte complex based oncarboxymethyl-kappa-carrageenan and Eudragit RL 30D as prospective carriers for sustained drug delivery. Chemical Engineering Research and Design, 97, 165–174. 2015.

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

[53]: **S**hahin M., Abdel Hady S., Hammad M et Mortada N., Development of stable o/w emulsions of three different oils. International Journal of Pharmaceutical Studies and Research (JPSR), 2(2), 45-51, 2011.

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

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

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

[57]: Li-Huei Lin, Yi-Shiung Chou., Surface activity and emulsification properties of hydrophobically modified dextrins.Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 364, 55–60, (2010).