REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie pharmaceutique

Par :

EULDJI Hadjer
EULDJI Imene

Thème :

MODIFICATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE D'UN POLYSACCHARIDE ANIONIQUE

Soutenue publiquement le : 30 /05 /2019, Devant le jury composé de :

Dr. LEFNAOUI Sonia	M C A	Université : UYFM	Présidente
Dr. REBOUH Samia	M C A	Université : UYFM	Examinatrice
Dr. YAHOUM Madiha M	M C B	Université : UYFM	Encadreur
M^{lle} HAMIOUDA Sara	Doctorante	Université : UYFM	Co-Encadreur

Année universitaire : 2018/2019

REMERCIEMENT

On remercie dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de ***Dr. YAHOUM Madiha Melha*****,** Maitre de conférence classe B à l'université de Médéa, on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait ***Dr. LEFNAOUI Sonia***, Maitre de Conférence classe A à l'université de Médéa en étant président du jury et ***Dr. REBOUH Samia***, Maitre de Conférence classe B à l'université de Médéa d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à ***M^{lle} HAMIOUDA Sara*** pour son aide pratique et son soutien moral et ses encouragements.

Nos profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenue de prés ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACE

J'ai toujours pensé faire ou offrir quelque chose à mes parents en signe de reconnaissance pour tout ce qu'ils sont consenti comme efforts, rien que pour me voir réussir, et voilà, l'occasion est venue

A ceux qui m'ont donné la vie, symbole de beauté, et de fierté, de sagesse et de patience. A ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance…

A mes chers parents,

A mes chères sœurs

A mes nièces

A mes tantes et mes oncles

A mes cousins et cousines

A tous mes proches

A tous ceux que j'aurais oublié de citer mais qui existent au fond de mon cœur et de ma pensée.

A mes amies de promotion Chimie pharmaceutique 2019 pour tous les moments vécus a leur cotés.

Hadjer



A MA TRÈS CHÈRE MÈRE

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A MON TRÈS CHER PÈRE...

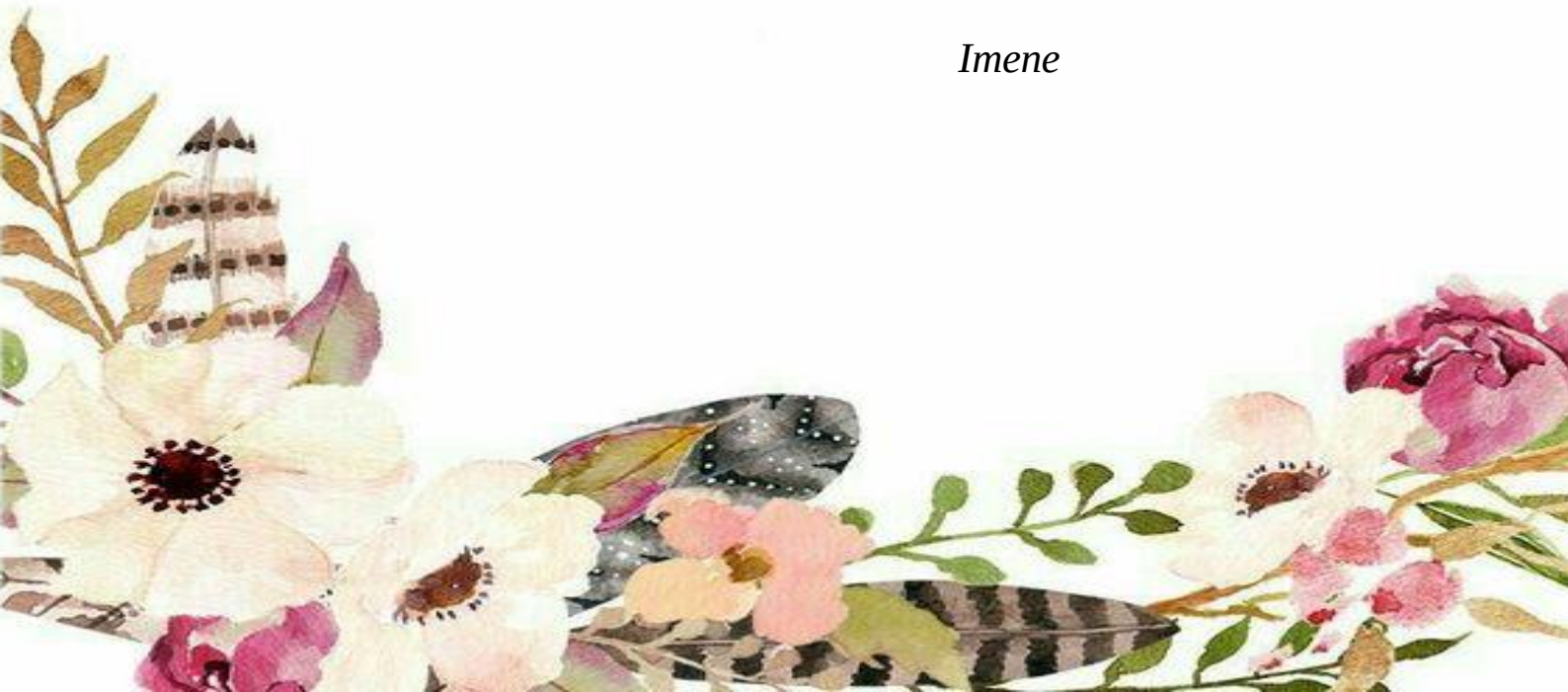
Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.
Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A MES TRÈS CHÈRES SOEURS...

Zahia, Lamia,Amel et Hadjer ...

A tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin en pensées et prière, Merci.

Imene



الملخص :

يهدف هذا العمل إلى تركيب مشتقات معدلة من صمغ الزانثان (GX) وهو عبارة عن متعدد السكريات أنيوني من اصل مكروبي قابل للذوبان في الماء. سيتم الحصول على هذه المشتقات الجديدة من تفاعل إيثير بين مجموعات الهيدروكسيل في سلسلة متعدد السكريات مع كلوريد الأوكتان تحت ظروف بسيطة بطريقتين(M1,M2) عن طريق تعديل تأثير درجة الحرارة والوقت. وقد درسنا تأثير النسبة المولية المتفاعل/البوليمر على درجة التعديل مع R يساوي 2و3. جميع النواتج المركبة خضعت لاختبارات فيزيوكميائية والمتمثلة في الأشعة تحت الحمراء ، نقطة الانصهار ، درجة الأستلة ، دراسة اللزوجة وقوة الاستحلاب.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن التعديل كان فعالا وفقًا لتحليل الأشعة تحت الحمراء. كما تظهر المستحلبات القائمة على المشتقات التي تم تصنيعها بواسطة M2 درجة عالية من الاستقرار. جميع النتائج التي تم الحصول عليها تجعلنا نستنتج أن مشتقات الكزنتان التي حصلنا عليها من M2 أعطى البوليمرات المعدلة بخصائص جديدة مهمة من المشتقات التي حصلنا عليها منM1 . وأن قوة الاستحلاب تزداد مع نسبةR .

الكلمات المفتاحية :متعدد السكريات ، صمغ الكزنتان، كلوريد الاوكتان ، مستحلب.

Résumé : Le présent travail a pour objectif de synthétiser des dérivés hydrophobiquement modifiés de la gomme xanthane (GX) qui est un exo-polysaccharide microbien anionique et hydrosoluble. Ces nouveaux dérivés seront obtenus à partir d'une réaction d'éthérification entre les groupements hydroxyles de la chaine polysaccharidique et le chlorure d'octane dans des conditions simples par deux méthodes (M1, M2) en modifiant l'impact de la température et du temps .L'effet du rapport molaire réactif/polymère (R) sur le degré de modification a été étudié, avec R égal à 2 et 3. Tous les produits synthétisés ont été alors soumis à des tests de caractérisation physico-chimique tels que l'analyse infrarouge, point de fusion, degré de desacétylation, une étude viscosimétrique et pouvoir émulsifiant. Les résultats obtenus ont confirmé la modification d'après l'analyse infrarouge. Les émulsions à base de dérivés synthétisées par la M2 présentent une stabilité importante. L'ensemble des résultats obtenus permettent de conclure que les dérivés de xanthane obtenus par la méthode M2 sont dotés de nouvelles propriétés amphiphiles plus importantes que les dérivés obtenus par la méthode M1 et que le pouvoir émulsifiant augmente avec le rapport R.

Mots clé : Polysaccharides, Gomme Xanthane, Chlorure d'octane, Emulsion.

Abstract: The objective of the present work is to synthesize hydrophobically modified derivatives of xanthan gum (GX), which is an anionic and water-soluble microbial exopolysaccharide. These new derivatives will be obtained from an etherification reaction between the hydroxyl groups of the polysaccharide chain and octane chloride under simple conditions by two methods (M1, M2) by modifying the impact of temperature and time. the effect of the reactive molar ratio/polymer (R) on the degree of modification was studied, with R equal to 2 and 3. All synthesized products were then subjected to physico-chemical characterization tests such as infrared analysis, melting point, degree of desacetylation, viscometric study and emulsifying power. The results confirmed the modification based on the infrared analysis. Emulsions based on derivatives synthesized by M2 have a high stability. All the results obtained lead to the conclusion that the xanthan derivatives obtained by the M2 method have new amphiphilic properties that are more important than those obtained by the M1 method and that the emulsifying power increases with the ratio R.

Keywords: Polysaccharides**,** Xanthan Gum, Octane chloride, Emulsion.

TABLE DES MATIERES

REMERCEMENTS

DEDICACES

RESUME

TABLE DES MATIRES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

SYMBOLES ET ABBREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE..... 01

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION..... 03
I.2. LES POLYSACCHARIDES 03
I.2.1. Généralités sur les polysaccharides 03
I.2.2. Constitution des polysaccharides 04
I.2.3. Propriétés des polysaccharides 05
I.2.4. Classification des polysaccharides 06
I.2.4.1.Selon leur composition en monomères..... 06
a- Homopolysaccharides..... 06
b-Hétéropolysaccharides..... 06
I.2.4.2. Selon l'origine 07
a- Polysaccharides d'origine animale 07
b- Polysaccharides d'origine végétale..... 07
c- Polysaccharides d'origine d'algale 07
d- Polysaccharides d'origine microbienne..... 07
I.2.2.3. Selon leur fonction biologique 08
a-Polysaccharides de réserve 08
b-Polysaccharides de structure 08
I.2.5. Applications des polysaccharides 08
I.3. LES POLYSACCHARIDES D'ORIGINE MICROBIENNE..... 08
I.3.1. Dextranes 08
I.3.2. Xanthane..... 09
I.3.2.1. Historique 09
I.3.2.2. définition 09
I.3.2.3. Fabrication 09
I.3.2.4.Structure moléculaire de la XG 10
I.3.2.5. Caractéristiques physicochimiques et rhéologiques de la XG 11
I.3.2.6. Applications de la XG 13
a- Domaine pharmaceutique 13
b- Domaine agroalimentaire 14

I.4. LES POLYSACCHARIDES HYDROPHOBIQUEMENT MODIFIES……..... 14
I.4.1. Réactions d'éthérification ……. 15
I.4.1.1. Procédé d'éthérification utilisant des dérivés halogénés …… 15
I.4.1.2. Procédé d'éthérification à l'aide de dérivés époxydes ……. 16
I.4.2. Réaction d'estérification ……... 17
I.4.2.1.Estérification à l'aide de dérivés d'acides carboxyliques hydrophobes ou halogénures d'alkyle……... 17
I.4.3.Modifications chimiques du Xanthane …… 18
I.5. EMULSIONS ……... 20
I.5.1. Définition d'une émulsion……. 20
I.5.2. Différents types d'émulsions ……. 20
I.5.3. Mécanisme de formation d'une émulsion …… 21
I.5.4. Contraintes lors de la fabrication des émulsions ……. 22
I.5.5.Rôle de l'agent de surface dans la fabrication et la stabilisation des émulsions …… 23
I.5.6. Phénomènes de déstabilisation d'une émulsion …… 24
I.5.7. Méthodes de formulation d'une émulsion …… 26
I.5.8. Procédés de fabrication des émulsions ……... 27
I.5.9. Caractérisation des émulsions ……. 28
I.5.10. Etude de la stabilité des émulsions …… 29
I.6. CONCLUSION ……. 30

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALE

II.1. INTRODUCTION …… 31
II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS UTILISES……... 31
II.2.1. Appareillage …… 31
II.2.2. Produits chimiques utilisés …… 33
II.2.2.1 Réactif utilisé……. 33
II.2.3. Biopolymère : Gomme xanthane…… 34
II.3. METHODES ……... 35
II.3.1. Principe …… 35
II.3.2. Modification chimique hydrophobe de la gomme xanthane……. 36
II.3.3. Caractérisation physico-chimique des dérivés de xanthane (GXm)……... 37
II.3.3.1. Identification par FTIR ……. 37
II.3.3.2. Degré d'acétyle du Xanthan natif et degré de désacetylation de ses dérivés 38
II.3.3.3. Point de fusion …….. 38
II.3.3.4. Mesure de la conductivité … ……..... 39
II.3.3.5. Mesure de la turbidité ……..... 40
II.3.3.6.Variation de la température en fonction de la conductivité ……..... 40
II.3.4. Etude viscosimétrique……. 40
II.3.5. pourvoir émulsifiant …….. 41
1. Préparation des émulsions ……..... 41
2. Caractérisation des émulsions ……..... 41
a. Aspect macroscopique …….. 41

b. Aspect microscopique ……..... 42
c. Etude de Stabilité……..... 42
II.4. CONCLUSION ……... 43

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION …….. 44
III.2. ANALYSE INFRAROUGE …… 44
III.3.DEGRE D'ACETYL DU XANTHAN NATIF ET DEGRE DEDESACETYLATION DE SES DERIVEES ……..... 46
III.4 POINT DE FUSION…….. 47
III.5. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ……..... 49
III.6. MESURE DE LA TURBIDITE ……..... 50
III.7.VARIATION DE LA TEMPERATURE EN FOCTION DE LA CONDUCTIVITE .....……..... 52
III.8.ETUDE VISCOSIMETRIQUE…….. 53
III.9. POUVOIR EMULSIFIANT……. 54
III.9.1. Aspect macroscopique …….. 55
III.9.2. Aspect microscopique …….. 55
III.9.3. Sens des émulsions …… 56
III.9.4. Etude de stabilité …… 57
III.9.4.1. Test de stabilité accélérée par centrifugation ……..... 57
III.9.4.2. Test de stabilité prolongée par la mesure de la turbidité……..... 58
III.10. CONCLUSION ……..... 58

CONCLUSION GENERALE……. 60

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I. 1: Interconversion entre les différentes formes d'une mutarotation libre du sucre par l'utilisation du glucose en tant que exemple..... 05

Figure I. 2: Conception artistique de l'espace occupé par la giration d'un polysaccharide linéaire et d'un polysaccharide ramifié de même poids moléculaire..... 06

Figure I. 3: Structure du Dextrane..... 09

Figure I. 4: Structure primaire d'un pentasaccharide de base de la XG..... 10

Figure I. 5: Structure secondaire : hélicoïdale du Xanthane (a) vue perpendiculaire (b) vue axiale..... 11

Figure I. 6: Origine moléculaire du comportement d'écoulement de la solution de la XG..... 12

Figure I. 7: Associations intramoléculaires à l'intérieur de la molécule de XG..... 12

Figure I. 8: Réaction d'éthérification de polysaccharides avec un halogénure d'alkyle, représenté ici par R-X, dans laquelle R est une chaîne alkyle longue, X est un halogénure..... 16

Figure I. 9: Réaction d'éthérification des polysaccharides avec l'époxyde d'alkyle (R-époxyde) et l'éther glycidylique d'alkyle (R-glycidyl éther)..... 17

Figure I. 10: Estérification de polysaccharides neutres avec des dérivés d'acides carboxyliques hydrophobes par (i) anhydride d'acyle ou (ii) halogénure d'acyle..... 18

Figure I. 11: Estérification des polysaccharides acides (c'est-à-dire de l'acide hyaluronique) avec des halogénures d'alkyle..... 18

Figure I. 12: Modification de la Xanthane par greffe d'Octylamine. 1) Ajout des agents activateurs EDAC et NHS. 2) Ajout d'Octylamine..... 19

Figure I. 13: Mécanisme de formation d'une liaison amide à partir d'une réaction induite par un carbodiimide..... 20

Figure I. 14: Différents types d'émulsions 21

Figure I. 15: Schéma résumant les besoins lors de la formulation d'une émulsion..... 22

Figure I. 16: Forces agissant a la surface et a l'interieur d'un liquide..... 23

Figure I. 17: Schéma simplifie d'un tensioactif..... 24

Figure I. 18: Répulsion électrostatique (A) et stérique (B) entre deux gouttelettes..... 24

Figure I. 19: Phénomènes de dégradation des émulsions..... 25

Figure I. 20: Système rotor – stator utilise pour l'muséification..... 27

Figure I. 21: Schéma descriptif du principe de la granulométrie laser..... 28

Figure I. 22: Courbe de distribution en fréquence de tailles de particules..... 29

Figure I. 23: Dispositif expérimental pour le Bottle Test 30

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALE

Figure II. 1 : Réaction d'éthérification du xanthane avec le chlorure d'octane..... 36

Figure II. 5:

Figure II. 2 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FTIR..... 37

Figure II. 3 : Appareil de mesure de point de fusion..... 39

Figure II. 4 : Schéma expliquant la stabilité d'une émulsion H/E avec et sans émulsifiant..... 41
Figure II. 5 : Contrôle microscopique des émulsions..... 42

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III. 1: : Spectre FTIR représentant l'absorbance en fonction du nombre d'onde pour GX et GXD 45
Figure III. 2: Spectres FTIR de XG native attaché avec GXm1R2 (A), GXm1R3 (B), GXm2R2 (C) et GXm2R3 (D)..... 46
Figure III. 3: Variation du degré d'acétylation et de désacétylation de la GX et ses dérivés..... 47
Figure III. 4: Températures de fusion de GX, et de ses dérivés..... 48
Figure III. 5: Variation de la conductivité électrique à 20°C en fonction de la concentration de GXm1R2 et GXm1R3..... 49
Figure III. 6: Variation de la conductivité électrique à 20°C en fonction de la concentration de GXm2R2 et GXm2R3..... 50
Figure III. 7: Variation de la turbidité en fonction de la concentration de la GXm1R2 et GXm1R3..... 51
Figure III. 8: Variation de la turbidité en fonction de la concentration de GXm2R2 et GXm2R3..... 51
Figure III. 9: Evolution de la conductivité spécifique en fonction de la température pour les quatre dérivés de la GX..... 52
Figure III. 10: variation de la viscosité apparente en fonction de la variation de la vitesse de rotation de la GX et ses dérivés..... 53
Figure III. 11: Aspect macroscopique de différentes émulsions à base de GX native et de ses dérivés..... 54
Figure III. 12: Micrographes des émulsions stabilisées par 1.5% de GX et des dérivés..... 55
Figure III. 13: les émulsions stabilisées par la GX et ses dérivés étudiés après centrifugation..... 57
Figure III. 14: Variation de la transmittance en fonction du temps pour les émulsions stabilisées par les dérivés étudiés..... 58

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALE

Tableau II. 1. Appareillage utilisé dans la synthèse..... 31
Tableau II. 2. Appareillage utilisé dans la caractérisation physico-chimique..... 32
Tableau II. 3. Produits et réactifs chimiques utilisés pendant la modification et caractérisation de la gomme xanthane..... 33
Tableau II. 4. Propriétés physico-chimiques de chlorure d'octane..... 34
Tableau II. 5. Propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane..... 35

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III. 1. Résultats des mesures de la température de fusion de GX et de ses dérivés..... 48
Tableau III. 2. Résultats des mesures de la conductivité à T= 16.6°C des émulsions de GX et de ses dérivés..... 57

SYMBOLES

ηc : Viscosité dynamique de la phase continue

$\varphi\varphi$: Phénol phtaléine

χ : la conductivité spécifique

ABBREVIATIONS

DA : Degré d'acétylation

DD : Degré de désacetylation

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DSC : Degré de substitution en acétate

EDAC : 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide

E/H : Eau dans huile

E/H/E : Eau dans huile dans eau

FTIR : Fourier Transformed Infra Redspectroscopy

GX : Gomme xanthane

GX D : Gomme xanthane désacétylée

GXm : Gomme xanthane modifiée

H/E : Huile dans l'eau

HLB : Hydrophilic/Lipophilic Balance

H/L/H : Huile dans l'eau dans l'huile

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

KOH : Hydroxyde de potassium

NaOH : Hydroxyde de sodium

NHS: N-hydroxysuccinimide

FDA: Food and Drug

PSP : Point de saturation en polymère

RMN : Résonance magnétique nucléaire

R : Rapports molaires polymère / réactif

RX : Halogénures d'alkyl

TBA : Tétrabutylammonium

TBAOH: Tetrabutylammonium

T_f : Température de fusion

USDA: United States Department of Agriculture

L'amélioration de la qualité de vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit les progrès techniques étant en général tributaires de la mise au point de nouveaux matériaux aux performances améliorées et mieux adaptées aux exigences de l'époque. Les polymères s'intègrent dans cette optique.

Les polymères naturels peuvent être généralement divisés en différentes catégories, y compris les polysaccharides, les protéines et les acides nucléiques. Où les polysaccharides sont des macromolécules complexes que l'on retrouve dans tous les règnes (végétal, animal et bactérien).Ces macromolécules sont composés d'enchaînements d'unités osidiques reliées par des liaisons glycosidiques [1][2]. Ces composés proviennent de sources renouvelables et abondantes. Les polysaccharides sont connus et exploités depuis de nombreuses années du fait de leur abondance, de leur non-toxicité, et de leur biodégradabilité[3].Ils ont pris une place importante dans le monde des polymères comme le prouve le nombre croissant des études les concernant et qui touchent à des applications de plus en plus diversifiées.

La majorité des polysaccharides employés dans l'industrie alimentaire sont d'origines végétales ou produits par des algues. Il est possible aussi de produire des polysaccharides par fermentation microbienne. Le xanthane produit par *Xanthosomas campestris* et le gellan produit par *Pseudomonas elodea* sont deux types de polysaccharides bactériens largement utilisés dans l'industrie alimentaire comme agents stabilisants et texturants. La stabilité de la production et de la régularité de la structure des polymères produits par des bactéries en font des bio-ingrédients de choix [4].

La gomme xanthane est un polysaccharide anionique complètement soluble dans l'eau chaude ou froide et qui s'hydrate rapidement une fois dispersée et facilite la rétention d'eau en produisant des solutions très visqueuses à faible concentration. De plus, ses solutions ont des viscosités uniformes dans un intervalle de températures allant de la congélation à presque l'ébullition et avec une stabilité thermique excellente [5].D'où l'intérêt d'étudier la gomme xanthane afin de répondre au questionnement principal à savoir « est ce que nous pouvons la modifier chimiquement et quelles sont les caractéristiques physico-chimiques des dérivés obtenus ? ».

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[5]. A l'heure actuelle, les polysaccharides amphiphiles trouvent de nombreuses applications dans l'industrie alimentaire, cosmétiques, la pétrochimie 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). Dans l'industrie chimique, des émulsions peuvent également intervenir transitoirement au cours d'un procédé, cependant, les émulsions sont le plus souvent des produits finaux pour une application directe. Les émulsions sont devenues d'un intérêt majeur pour les industriels car elles permettent de transporter, sous forme liquide et majoritairement aqueuse, des produits qui ne sont solubles que dans l'huile.

L'objectif principal de ce mémoire est la modification physico-chimique de la gomme xanthane au moyen d'une réaction d'éthérification entre les groupements hydroxyles de la chaine polysaccharidique et le chlorure d'octane dans des conditions simples. Différents dérivés du xanthane ont ainsi été préparés avec des degrés de modification variables. 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 grandes parties. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique à commencer par généralités sur les polysaccharides, puis les polysaccarides d'origine microbienne plus précisément la gomme Xanthane, ainsi que les méthodes de modification des polysaccharides et à la fin se termine par des concepts généraux sur les émulsions. Le deuxième chapitre décrit succinctement les protocoles de modification chimique du xanthane, ainsi que l'ensemble du matériel et équipement utilisé pour la synthèse et la caractérisation tels que : l'analyse infrarouge, la détermination du point de fusion, l'investigation du pouvoir émulsifiant. Enfin, le troisième chapitre, résultats et discussions renferme l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus à partir des tests physico-chimiques d'analyse, ainsi que l'interprétation et la discussion de chaque résultat.

Nous finirons ce travail par une conclusion générale et présenterons quelques perspectives.

I.1. INTRODUCTION

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde ou les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

Les polysaccharides sont largement répandus dans la nature et jouent un rôle important à tous les stades de la vie où il existe dans la nature de nombreuses variétés de polysaccharides répertoriées, auxquelles l'intérêt porté est proportionnel aux propriétés ou applications potentielles. Ces polysaccharides peuvent être d'origine végétale, c'est le cas de l'amidon, de la cellulose, des pectines ou des gommes. Ils peuvent également être issus des algues comme les alginates, les carraghénanes, l'agar ou les fucanes, ou encore être d'origine animale (héparine, chondroïtine), ou microbienne (Dextranes, Xanthanes).

La gomme Xanthane est un polysaccharide microbien possédant des propriétés particulières et un pouvoir stabilisant important, particulièrement lorsqu'on procède à une fonctionnalisation de sa structure pour le doter d'éventuelles propriétés émulsifiantes.

Ce premier chapitre a pour vocation de passer en revue l'ensemble des notions théoriques nécessaires et indispensables préalables à la réalisation du présent travail. A commencer par des généralités sur les polysaccharides, puis les polysaccarides d'origine microbienne plus précisément la gomme Xanthane, ainsi que les méthodes de modification des polysaccharides et à la fin se termine par des concepts généraux sur les émulsions.

I.2. LES POLYSACCHARIDES

I.2.1. Généralités sur les polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères biologiques constitués d'un ou plusieurs types de molécules monosaccharidiques. Les polysaccharides constitués de mêmes types d'oses sont nommés les glycanes. Chaque polysaccharide est caractérisé par un degré de polymérisation bien déterminé et un type de liaison entre les monomères. Le glucose, le fructose, le galactose sont parmi les monomères constitutifs. Il existe aussi du mannose, de l'arabinose, du xylose et du rhamnose. [6][7]

Les polysaccharides sont présents chez tous les êtres vivants, dans les végétaux comme l'amidon, la cellulose, les hémicelluloses et les pectines; dans les animaux comme le

glycogène et l'acide hyaluronique, la chitine existe aussi chez les insectes et les crustacés; et dans les microorganismes (bactéries, champignons, algues) comme le xanthane, β-glucanes, les carraghénanes [8].

Les sources de polysaccharides végétaux sont multiples. Ainsi, on distingue les polysaccharides de structure (cellulose, pectines), les polysaccharides de réserve (amidon), les gommes et les exsudats comme (gomme arabique), et enfin les mucilages. Ces deux dernières classes ou catégories, sont des mélanges de polysaccharides hétérogènes qui forment en contact de l'eau des gels. Elles sont très proches et difficilement dissociables [4][10].

I.2.2. Constitution des polysaccharides

Les polysaccharides sont composés d'une série d'unités de construction ayant une structure hétérocyclique, qui a un atome d'oxygène et plusieurs atomes de carbone sur le cycle. Les unités de construction, les unités glycosyles, resteraient naturellement sous forme de chaînes ouvertes et de chaînes fermées (anneaux). Les formes à chaînes ouvertes des unités glycosyles sont très flexibles, étant capables de tourner autour de chacune des liaisons C-C simples. Pour les formes cycliques, en fonction du point d'attaque et du nombre d'atomes sur le cycle, les unités glycosyles peuvent être classées en quatre groupes : Anneaux à sept membres, anneaux à six membres, anneaux à cinq membres et anneaux à quatre membres. Les unités de construction répétitives les plus courantes des polysaccharides naturels sont les cycles à six chaînons, tandis que les cycles à cinq chaînons peuvent être trouvés dans les acides nucléiques et certains polysaccharides microbiens. D'autre part, les anneaux à sept et quatre membres sont très rares et jouent un rôle mineur mais important dans les systèmes biologiques [10].

Les formes à chaines fermées des unités glycosyles génèrent un anneau avec un nouveau centre chiral à C-1, et donnent lieu à deux possibilités, qui sont appelées avec un préfixe α ou β [11] . L'équilibre entre les différentes formes, connues sous le nom de mutarotation des sucres, est illustré sur la figure I.1. En plus de la mutarotation, les monomères du sucre sont également asymétriques. Ils existent dans des images miroirs non superposables, ou énantiomères, connus sous le nom de L- ou D-sucres.[10]

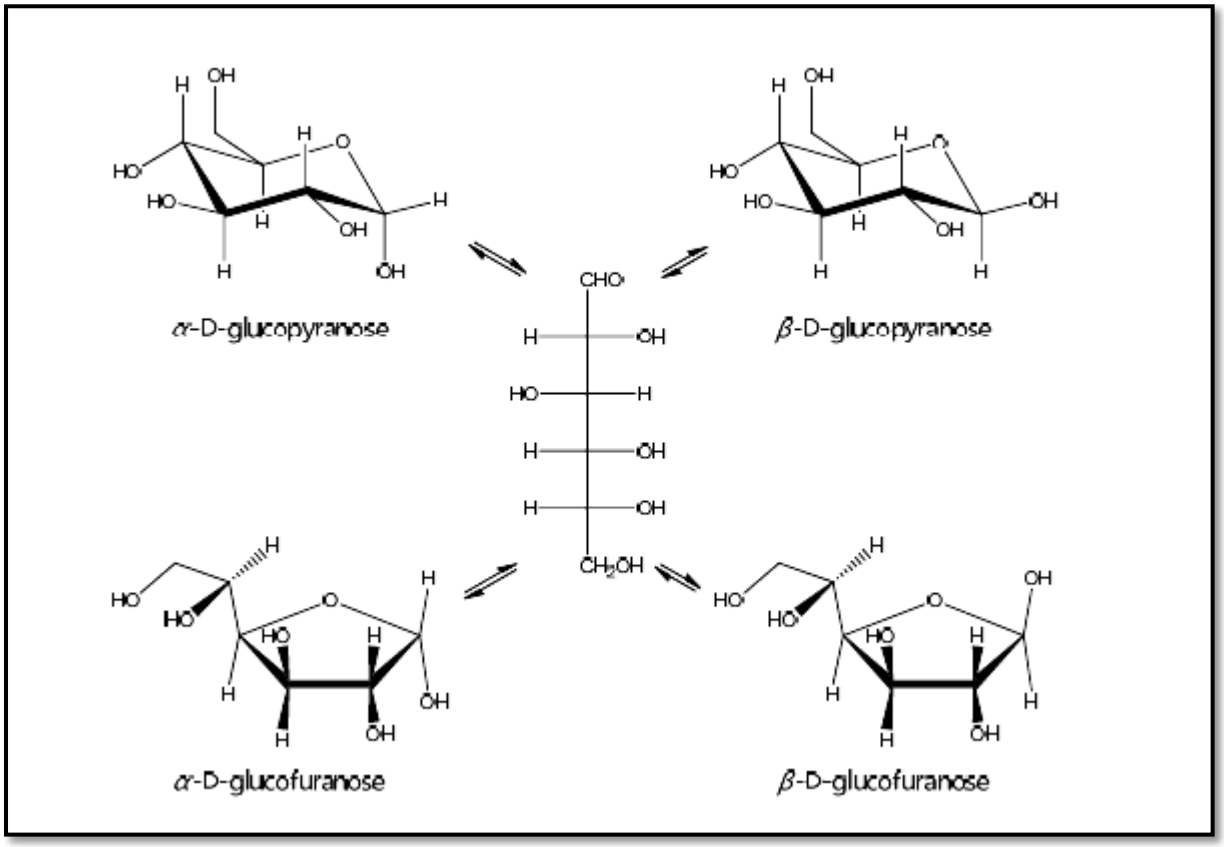


Figure I. 1: Interconversion entre les différentes formes d'une mutarotation libre du sucre par l'utilisation du glucose en tant que exemple. [10]

I.2.3. Propriétés des polysaccharides

Il est généralement admis que les solutions contenant des polysaccharides linéaires dissous ont une viscosité plus élevée que celles contenant des polysaccharides ramifiés dissous du même nombre d'unités. Une conception visuelle de l'espace occupé par la giration d'un polysaccharide à structure linéaire ou ramifiée est illustrée par la figure I.2, où une sphère plus grande englobe une chaîne moléculaire de polysaccharide linéaire étendue en forme de tige.

La viscosité de la solution est attribuée aux collisions entre cette molécule de polysaccharide étendu et les molécules adjacentes. Au contraire, un polysaccharide à haute ramification (en forme de buisson) en rotation et de même poids moléculaire balaie une sphère beaucoup plus petite et entraîne des collisions moins fréquentes, ce qui entraîne une viscosité plus faible de l'échantillon. [12]

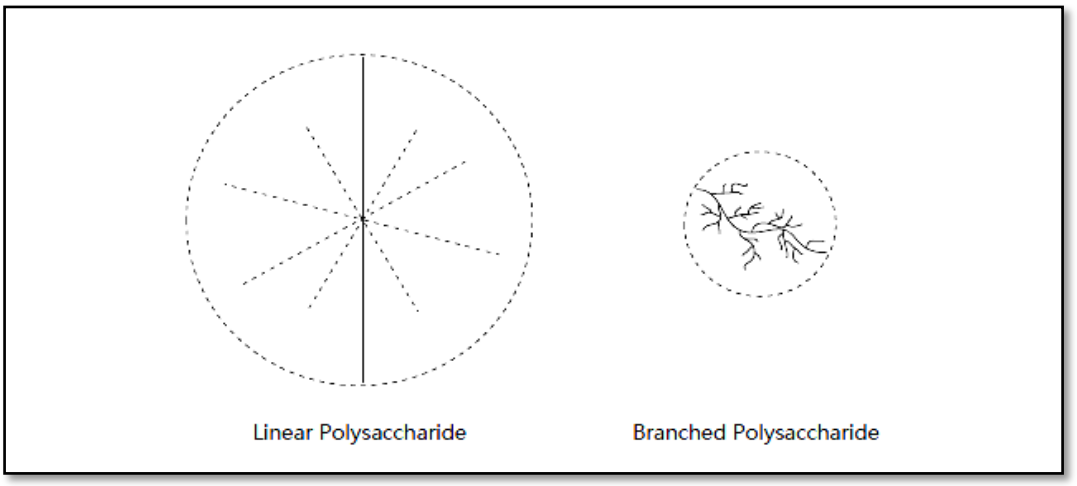


Figure I. 2 : Conception artistique de l'espace occupé par la giration d'un polysaccharide linéaire et d'un polysaccharide ramifié de même poids moléculaire [12]

I.2.4. Classification des polysaccharides

Les polysaccharides peuvent être classés sur la base de leur composition en monomères ou selon leur origine. On peut aussi, très commodément, les classer d'après leurs fonctions biologiques.

I.2.4.1.Selon leur composition en monomères

a- Homopolysaccharides

Ne comportent qu'un seul type de monosaccharides (homogène) [13] :

- Les glucanes sont des monomères de D-glucose
- Les galactanes sont des monomères de D-galactose
- Les xylanes sont des monomères de D-xylose
- Les chitosanes sont des monomères de D-glucosamine.

b-Hétéropolysaccharides

C'est des polysaccharides hétérogènes .Ce groupe de composés est mal défini car, d'une part, certains polysaccharides mixtes ne sont sans doute que des mélanges de polysaccharides Homogènes non séparés et d'autre part, il fait transition avec les mucopolysaccharides par association à des fractions protéique ; Ces substances essentiellement végétales entrent dans la composition des gommes et des mucilages et participent à la constitution des enveloppes cellulaires bactériennes et des capsules.

- Galactose + arabinose = galactoarabane
- Xylose + arabinose =hémicellulose [13].

I.2.4.2. Selon l'origine

a- Polysaccharides d'origine animale

Les polysaccharides animaux appartiennent à la famille des glycosaminoglycane et sont issus des protéoglycanes. Ces polymères sont soit impliqués dans la structure des tissus conjonctifs soit dans des mécanismes de communication cellulaires via leur propriétés fonctionnelles (héparine et héparane sulfate) [14] .

b- Polysaccharides d'origine végétale

Les parois des cellules végétales sont principalement composées de polysaccharides, de protéines et de lignine. Les polysaccharides sont de loin les composants les plus abondants et peuvent être divisés en trois groupes distincts de polysaccharides : cellulose, hémicellulose et pectine. De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer l'organisation de ces composants dans la paroi cellulaire, décrivant souvent un noyau de cellulose rigide fortement réticulé et parsemé d'hémicellulose et de polysaccharides de pectine, formant une matrice complexe [15][16].

c- Polysaccharides d'origine d'algale

Les polysaccharides extraits des algues sont omniprésents dans la vie quotidienne. Ils constituent l'ensemble des phycocolloïdes qu'on retrouve dans la plupart des produits alimentaires industriels. Ils interviennent comme agents structurants des solutions aqueuses et représentent à eux seuls environ 40% des hydrocolloïdes produits dans le monde. Ils sont répartis en trois grands groups : les carraghenanes, les agars et les alginates [17].

d- Polysaccharides d'origine microbienne

- **Polysaccharides fongiques :** Les polysaccharides produits par des champignons représentent un pourcentage majeur de la biomasse fongique (jusqu' à environ 75%). Ces biopolymères assurent un rôle de soutien ou forment une gaine protectrice autour du mycélium. Le principal représentant de ces polymères fongiques est la chitine [7].

-Polysaccharides bactériens : Les bactéries synthétisent plusieurs types de polysaccharides qui peuvent être classés en trois grands groupes selon leur localisation dans la cellule : le premier groupe rassemble les polysaccharides du cytosol, ils servent de source de carbone et d'énergie à la cellule ; le second groupe concerne les constituants de la paroi tels que les

acides téichoïques et les peptidoglycanes ; le troisième groupe qui réunit les polysaccharides élaborés par la cellule est secrétés dans le milieu [7].

I.2.4.3. Selon leur fonction biologique

a-Polysaccharides de réserve

Les polysaccharides de réserve sont des ressources caloriques. Le plus connu d'entre eux est l'amidon (aussi appelé dans certains cas fécule), qui n'est synthétisé que par les plantes. [8]

b-Polysaccharides de structure

Les polysaccharides de structure qui constituent la paroi des cellules végétales, sont très stables et très rigides et ne sont pas assimilables par l'être humain. Ils jouent cependant un rôle important dans l'alimentation humaine : ce sont les fibres alimentaires, dont les plus connues sont la cellulose et la pectine [8].

I.2.5. Applications des polysaccharides

Aujourd'hui, les polysaccharides sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire comme épaississants et stabilisants, parce qu'ils sont largement disponibles, généralement peu coûteux et non toxiques. Des exemples de polysaccharides commerciaux pour les applications alimentaires sont la gomme xanthane, la gomme de guar, gomme arabique, etc. En outre, leur utilisation dans des applications non alimentaires dépend des propriétés spéciales uniques qu'ils offrent, souvent à des coûts inférieurs à ceux des polymères synthétiques. Par exemple, la cellulose a été largement utilisée dans la fabrication du papier, textiles, films et nouveaux biomatériaux [18]; la gomme xanthane peut être utilisée pour la fabrication de cosmétiques et l'amélioration de la récupération du pétrole [19].

I.3. LES POLYSACCHARIDES D'ORIGINE MICROBIENNE

I.3.1. Dextranes

Les dextranes sont des polymères de glucose de longues chaînes .Ils sont composés de chaînes principales qui ne contiennent que des unités D-glucopyranose répétées avec des liens α (1→6). Ils peuvent avoir des branches de chaîne latérale qui impliquent d'autres liens différents α (1→2) ; α (1→3) ou α (1→4). Ces polymères sont produits par des souches appartenant aux genres Lactobacilles, Leuco nostoc, Streptococcus et Wei sella (**Figure.I.3**) [20].

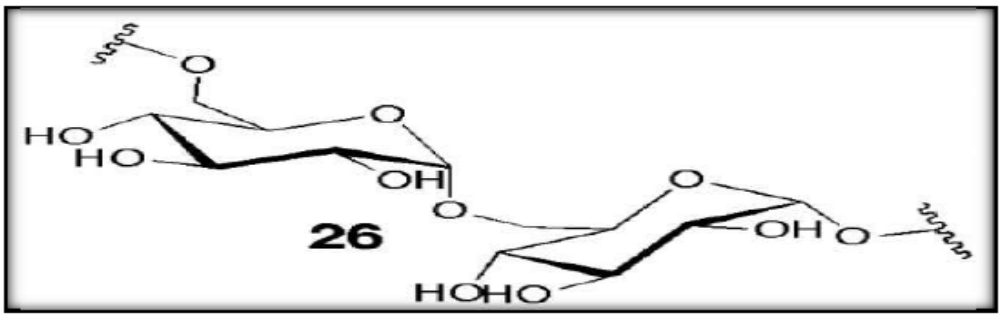


Figure I. 3: Structure du Dextrane [8].

I.3.2. Xanthane

I.3.2.1. Historique

La gomme Xanthane (XG) a été découverte dans les années 1950 au ‘’National Center for Agricultural Utilization’’ (anciennement Northern Regional Research Center) du « United States Department of Agriculture (USDA) ». La première production industrielle de XG a eu lieu en 1960, suivie de la commercialisation du produit en 1964 [21]. Il s'agit du deuxième polysaccharide microbien, après le dextran (début des années 1940), qui a été commercialisé industriellement. La XG est non toxique, non sensibilisant et ne cause aucune irritation des yeux ou de la peau. Il a également été approuvé par la ‘’Food and Drug ‘’ (FDA) des États-Unis en 1969 [22].

I.3.2.2. définition

La gomme Xanthane est un polysaccharide extracellulaire sécrété par le micro-organisme *Xanthomonas campestris*. C’est un polymère hydrophile soluble dans l'eau froide et forme des solutions qui présentent un écoulement très pseudoplastique. Sa viscosité a une excellente stabilité sur une large plage de pH et de températur. Le xanthane est également résistant à la dégradation enzymatique. [23]

I.3.2.3. Fabrication

La bactérie *Xanthomonas campestris* produit le polysaccharide à la surface de la paroi cellulaire pendant son cycle de vie normal par un processus enzymatique complexe.

Commercialement, le Xanthane est produit à partir d'une culture pure de la bactérie par un procédé de fermentation aérobie submergée. Les souches sont cultivées dans un milieu bien aéré contenant du glucose, une source d'azote et divers oligo-éléments. Afin de fournir les semences pour l'étape finale de fermentation. Le processus d'accumulation de l'inoculum se déroule en plusieurs étapes. A la fin de la fermentation, le bouillon est pasteurisé pour tuer la bactérie et la gomme Xanthane est récupérée par précipitation avec de l'alcool isopropylique

ou de l'éthanol. Enfin, le produit est séché, moulu et emballé. [23]

I.3.2.4.Structure moléculaire de la XG

La structure primaire de la XG est composée d'une chaîne principale d'unités de β-D-glucose relié par des liaisons (1→4) sur laquelle une chaîne latérale (D-mannose, D-acide glucuronique, D-mannose) apparaît à chaque deux unité de glucose (**Figure I.4**). Environ la moitié des mannoses terminaux portent un groupement pyruvate alors que les mannoses reliés à la chaîne principale portent un groupement acétyle. Les acides glucuroniques et pyruviques sont ionisables et donc responsables de la nature anionique du Xanthane. La structure secondaire de la XG a été étudiée par la diffraction des rayons X démontrant que la XG adopte une structure hélicoïdale d'une longueur de 4.7 nm. Les chaînes latérales s'alignent et se déploient autour de la chaîne principale, contribuant à la stabilisation de la structure hélicoïdale du XG. [24]

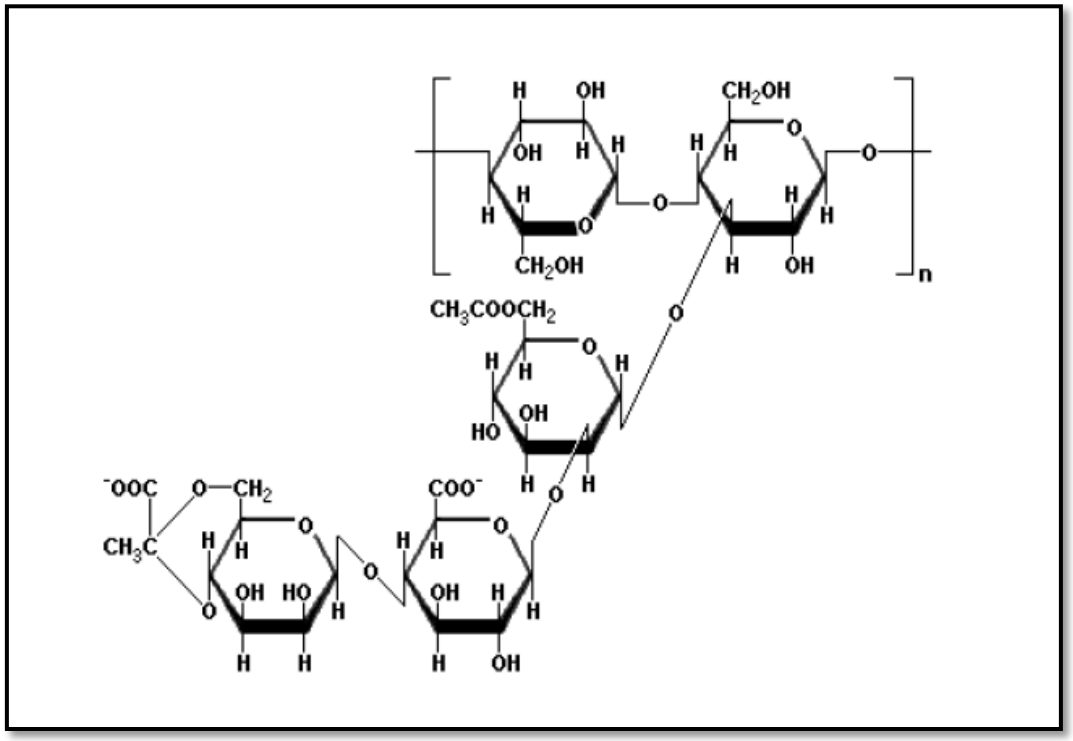


Figure I. 4: Structure primaire d'un pentasaccharide de base de la XG. [25]

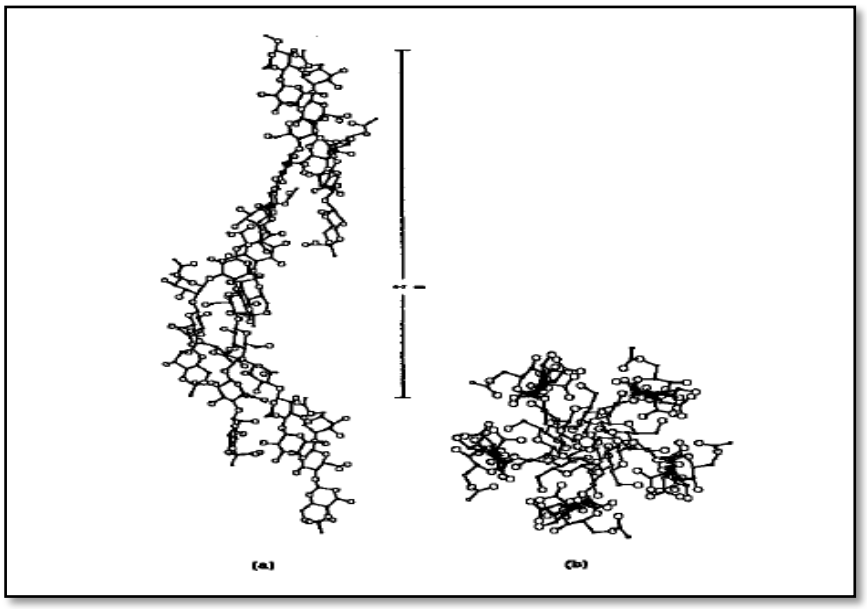


Figure I. 5: Structure secondaire : hélicoïdale du Xanthane (a) vue perpendiculaire (b) vue axiale. [24]

I.3.2.5. Caractéristiques physicochimiques et rhéologiques de la XG

La XG est un polysaccharide anionique possédant un poids moléculaire variant entre 2-20 x 10^6 Da. La distribution du poids moléculaire de la XG dépend de l'association entre les chaînes de XG et aussi des conditions utilisées lors de sa production par la fermentation [26]. La conformation adoptée par la molécule de XG influence ses diverses propriétés physico-chimiques. Lorsque la XG est sous la forme d'hélice, les chaînes latérales se trouvent rapprochées de la chaîne de glucose alors que sous la forme désordonnée, les chaînes latérales sont éloignées de la chaîne principale. [27] . Sa conformation subit une transition de la forme d'hélice (ordonnée) à pelote (désordonnée) à de faibles forces ioniques ($<10^{-3}$ M NaCl) ou lors d'un chauffage au-delà d'une température nommée température de transition (Tm).

Les propriétés rhéologiques de la XG en solution peuvent être expliquées par la structure et la conformation adoptée. La XG produit des solutions très visqueuses à faible concentration grâce aux interactions entre les chaînes de XG par les liaisons hydrogène [28]. La figure **(**I.6), représente le comportement d'écoulement d'une solution de XG. Ce comportement se divise en trois zones correspondant à la zone newtonienne aux faibles vitesses de cisaillement suivie par la zone pseudoplastique et finalement la deuxième zone newtonienne aux hautes vitesses de cisaillement. Ce comportement est dû à l'association intermoléculaire des chaînes de XG. Aux faibles vitesses de cisaillement, la dissociation est plus faible que l'association résultant en un état d'enchevêtrement des chaînes de XG, ce qui donne donc une viscosité

élevée et constante. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, la dissociation devient plus rapide que l'association résultant en une chute rapide de la viscosité. À des hautes vitesses de cisaillement l'enchevêtrement des chaînes est complètement défait et aucune dissociation ou association ne s'est passé, résultant d'une valeur de viscosité faible et constante. [23]

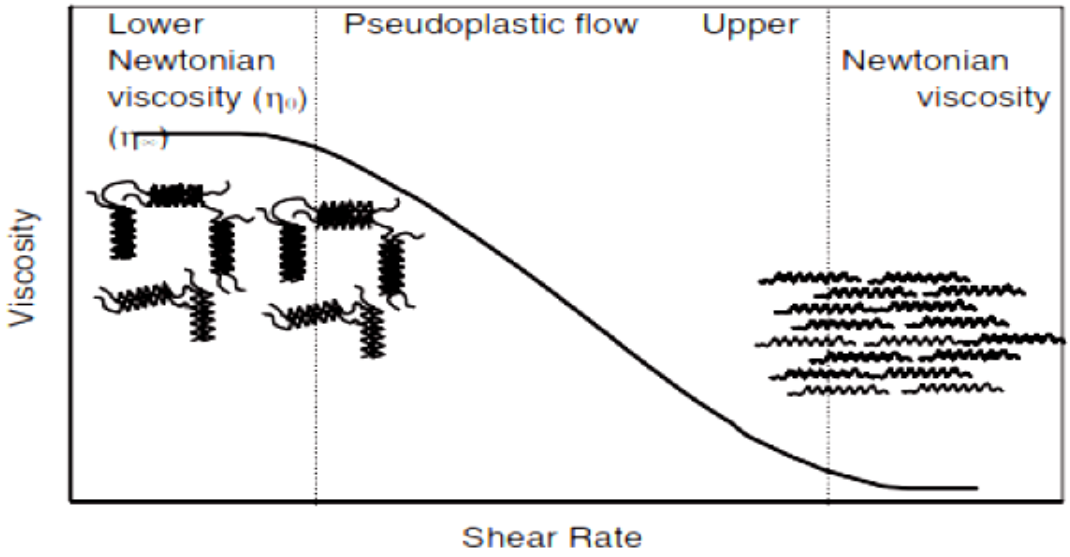


Figure I. 6: Origine moléculaire du comportement d'écoulement de la solution de la XG [23]

L'origine moléculaire des propriétés d'écoulement de la solution de XG a été proposée par Tako et al [29] Selon ces auteurs, les associations intramoléculaires de la XG impliquent des liaisons hydrogène entre un groupe hydroxyle alternatif en C-3 et l'atome d'oxygène hémi-acétal adjacent des résidus D-glucose et l'interaction van der Waals entre le groupe méthyle du résidu d'acétyle et l'atome d'oxygène adjacent à l'hémi-acétal du résidu D-glucose (**Figure I.7**).

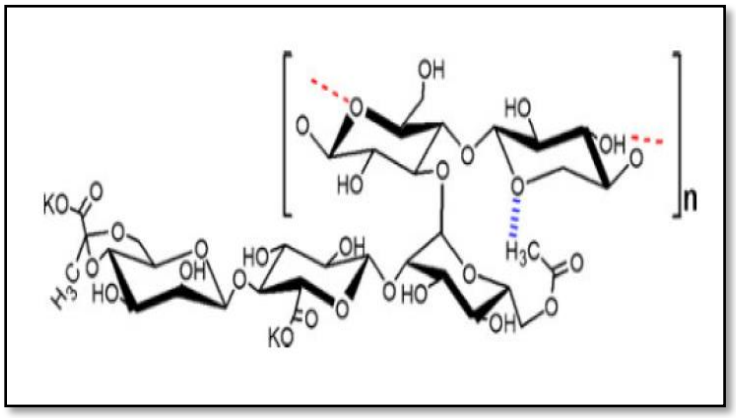


Figure I. 7: Associations intramoléculaires à l'intérieur de la molécule de XG.

La ligne pointillée représente les liens hydrogène et la ligne brisée présente les interactions van der Waals [29].

La viscosité de la solution de XG dépend aussi de la température, de la concentration en XG, de la force ionique et du pH [26]. La solution de XG présente une stabilité remarquable lors d'un chauffage. Bien que sa viscosité diminue lors du chauffage, elle récupère rapidement sa valeur après refroidissement. Cette propriété est liée à la transition de la conformation de XG par la température de l'état ordonné à l'état désordonné lors du chauffage et de l'état désordonné à l'état ordonné lors du refroidissement. [30]

La viscosité de la solution de la XG est très stable sur une large gamme de pH, ce qui montre la stabilité de l'état d'enchevêtrement des chaînes de XG. De pH 10 à pH 4, le comportement de cisaillement de XG n'est pas changé [23]. Il est important de noter que les propriétés rhéologiques de la XG dépendent aussi de son historique thermique, les traitements subis pendant et après la fermentation, pendant la séparation, le séchage ou la réhydratation par exemple. [31]

I.3.2.6. Applications de la XG :

Les biomatériaux à base de XG ont été largement utilisés dans un large éventail d'applications telles que les aliments et leur emballage [32][33]. les cosmétiques [26][34], les peintures à base d'eau [34] les traitements de l'eau[35][36], les impressions par injection [37], l'industrie pétrolière [37], les articles de toilette[34], la récupération du pétrole [26], les matériaux de construction [38], l'administration de médicaments [39][40] ..etc, en raison de ses propriétés rhéologiques supérieures, comme la capacité de former une solution très visqueuse à de faibles concentrations et à sa pseudo-plasticité élevée [41].

Ces propriétés supérieures du XG ont permis de l'utiliser pour des applications biomédicales (p. ex. l'administration de médicaments et le génie tissulaire) en plus des applications industrielles [37].

a) **Domaine pharmaceutique :**

La gomme Xanthane est largement employée en pharmaceutique en tant qu'excipient entrant dans la formulation de différentes formes galéniques. Dans les formes orales, la gomme Xanthane a été utilisée comme agent de suspension dans des suspension à libération prolongée et dans les matrices à libération prolongée [42] . La seule limitation de la XG est la vitesse de dissolution lente qui peut être améliorée par certains moyens physiques. [43] Le processus de dissolution de XG implique des étapes [44] :

- 1 : pénétration du solvant dans XG pour le gonflement et -2 : XG se dissout dans la phase solvant. De plus, le XG sous forme d'hydrocolloïdes peut former des " yeux de poisson " [43] pendant la dissolution lorsque les particules XG commencent à s'hydrater. En bref, une couche gélatineuse de XG partiellement hydraté se forme à l'extérieur de la particule de la XG et ne peut quitter rapidement la surface de la particule. Ceci empêche l'eau de pénétrer jusqu'à la dissolution complète des particules par hydratation complète. [45]

Dans les formes ophtalmiques le Xanthane a permis de prolonger la libération de molécules actives, permettant ainsi d'améliorer leur efficacité thérapeutique [46], en prolongeant le temps de rétention de ces formes sur la muqueuse cornéenne [47] . La gomme Xanthane peut être également utilisée dans les formes vaginales [48]ou topiques [49] afin d'améliorer le pouvoir de bioadhésion ou encore en tant qu'un agent cryoprotecteur dans les procédés de lyophilisation**.** [50]

b) Domaine agroalimentaire

Dans le domaine agroalimentaire, la gomme Xanthane assure essentiellement un rôle stabilisant ou dispersant, où il est utilisé seul ou en mélange avec d'autres polymères tels que la gomme guar ou les dérivés cellulosiques. Le xanthane combiné avec de la méthylcellulose et de la carboxyméthylcellulose fonctionne bien dans les produits laitiers congelés et en combinaison avec de la carboxyméthylcellulose pour yaourts préparés par acidification directe. [37]

I.4. LES POLYSACCHARIDES HYDROPHOBIQUEMENT MODIFIES

Il a été démontré que les polysaccharides associatifs modifiés par voie hydrophobe ont des propriétés rhéologiques inhabituelles et une solubilité élevée dans les solutions aqueuses. Ceci s'explique par les interactions intermoléculaires et intramoléculaires entre les groupes hydrophobes [51]. En raison de ces propriétés uniques, les polysaccharides hydrosolubles modifiés hydrophobiquement ont diverses applications, telles que les agents épaississants et les modificateurs de viscosité dans les aliments, l'administration de médicaments et la récupération assistée du pétrole. Au cours des trois dernières décennies, ces polysaccharides modifiés ont fait l'objet d'études approfondies. [52]

Les polymères hydrophobes associatifs peuvent contenir des motifs hydrophobes répartis de manière aléatoire sur toute la chaîne du polymère (copolymère statistique), de manière organisée (copolymère séquencé), ou greffés sur la chaîne principale (copolymère greffé).

La modification chimique de plusieurs polysaccharides, tels que la cellulose, l'alginate, le pullulan et le chitosan, a déjà été étudiée. En général, les polysaccharides modifiés ont été

utilisés pour l'administration de médicaments et dans des applications biomédicales. De plus, la plupart des polysaccharides modifiés étudiés précédemment ont une structure simple. Les polysaccharides plus avancés, comme le Xanthane, n'ont pas été étudiés dans la même mesure. [53][54][55][51][56]

Pour les polysaccharides associatifs modifiés hydrophobiquement, la viscosité intrinsèque sera généralement inférieure à celle des polysaccharides non modifiés. Toutefois, il est démontré qu'au-delà d'une concentration critique, la viscosité intrinsèque d'un polysaccharide modifié peut dépasser la viscosité du polysaccharide non modifié [56] . L'augmentation de la viscosité peut s'expliquer par des interactions de réticulation entre les chaînes polymères.

Certains polysaccharides à modification hydrophobe ont une faible viscosité, même à des concentrations élevées de polymères. Ce phénomène s'explique par l'agrégation intramoléculaire d'un nombre important de groupes latéraux hydrophobes, de sorte que le rayon hydrodynamique est maintenu faible, donc la viscosité de la solution est faible. [53]

I.4.1. Réactions d'éthérification

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

I.4.1.1. Procédé d'éthérification utilisant des dérivés halogénés

La stratégie la plus courante pour greffer de longues chaînes alkyles sur des polysaccharides est l'éthérification. Cette réaction permet d'accéder facilement à une variété de matériaux d'origine biologique ayant des propriétés intéressantes, les réactifs d'éthérification sont généralement plus faciles à manipuler que les réactifs utilisés pour la modification via les liaisons ester ou uréthane et la liaison éther résultante est généralement plus résistante aux réactions ultérieures. [57][58]

L'éthérification des polysaccharides par substitution nucléophile irréversible par des halogénures aliphatiques est illustrée à la figure I**.8**. Généralement, le polysaccharide est d'abord mélangé avec un alcalin fort, par exemple de l'hydroxyde de sodium aqueux sous atmosphère d'azote, puis ce polysaccharide alcalin est mis à réagir avec un agent éthérifiant (halogénure d'alkyle), pour former des alkyléthers.[59]

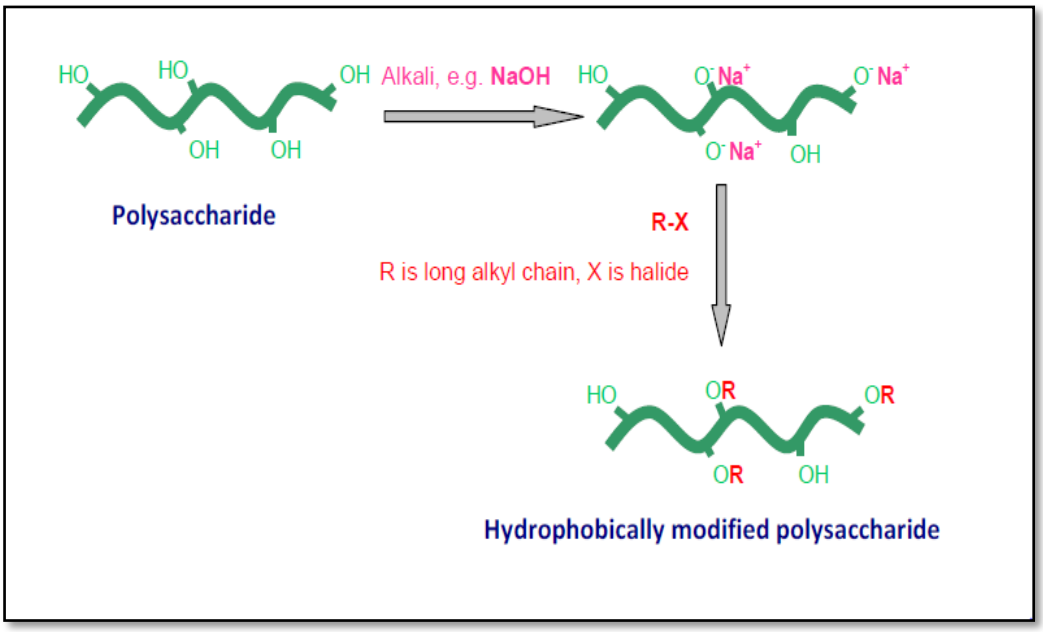


Figure I. 8: Réaction d'éthérification de polysaccharides avec un halogénure d'alkyle, représenté ici par R-X, dans laquelle R est une chaîne alkyle longue, X est un halogénure. [59]

I.4.1.2. Procédé d'éthérification à l'aide de dérivés époxydes

Les dérivés d'époxyde sont les principaux intermédiaires utilisés pour la synthèse de polysaccharides hydrophobiquement modifiés par liaison éther.

Deux types de dérivés époxydiques ont été étudiés : l'alkylépoxyde et l'alkylglycidyléther (2-alkyloxyméthyloxirannes). Les termes "époxyde d'alkyle" ou "éther d'alkylglycidyle" sont abrégés en "R-époxyde" ou "éther de R-glycidyle". (Figure I.9)

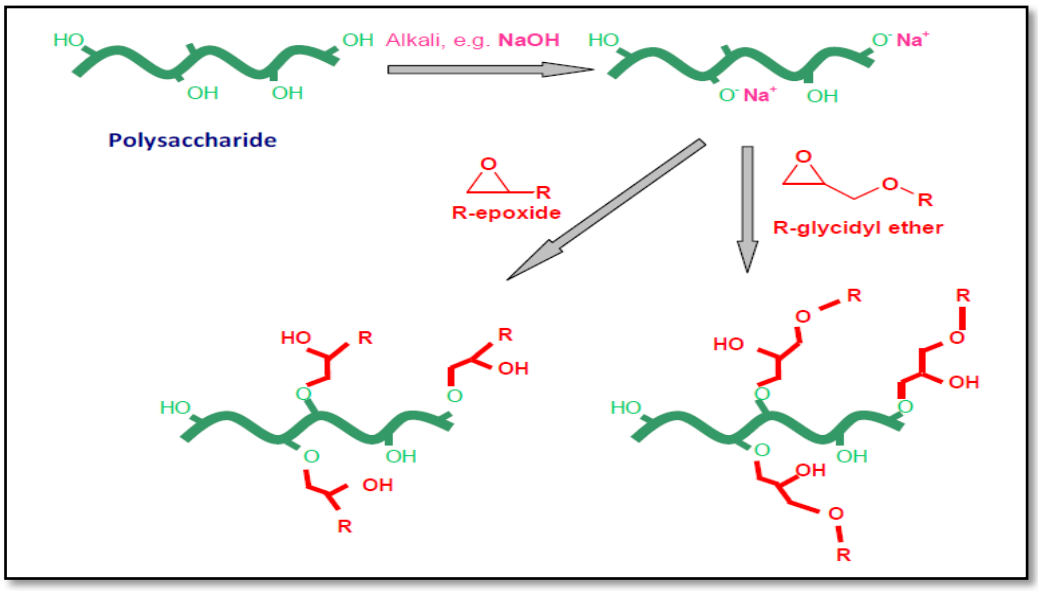


Figure I. 9: Réaction d'éthérification des polysaccharides avec l'époxyde d'alkyle (R-époxyde) et l'éther glycidylique d'alkyle (R-glycidyl éther). [59]

L'ouverture du cycle des époxydes nécessite un catalyseur pour réaliser l'addition nucléophile. Généralement, le polysaccharide est d'abord mélangé avec une base alcaline, telle que NaOH, KOH, NaH, ou de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH), sous une atmosphère d'azote, et l'agent éthérifiant (alkyl époxyde ou alkyl glycidyl éther) est ensuite ajouté au milieu réactionnel pour former les alkyl éthers [59]

I.4.2. Réaction d'estérification

I.4.2.1. Estérification à l'aide de dérivés d'acides carboxyliques hydrophobes ou halogénures d'alkyle

Des réactions d'estérification ont également été utilisées pour préparer des dérivés alkylés de polysaccharides. Celles-ci consistent à faire réagir soit un polysaccharide neutre avec un anhydride d'acyle (**Figure I.10(i)**) ou un halogénure d'acyle (**Figure I.10 (ii)**), soit un polysaccharide acide (c'est-à-dire de l'acide hyaluronique) avec un halogénure d'alkyle (**Figure I.12**). Dans tous les cas, les réactions sont effectuées dans un solvant organique tel que le DMSO ou le DMF. Par conséquent, afin de rendre le polysaccharide acide soluble dans le DMSO ou le DMF, il est préalablement transformé en sel de tétrabutylammonium (TBA) pour protéger les groupes acides carboxyliques hautement anioniques et pour rompre les liaisons hydrogène inter/intramoléculaires (**Figure I.11**). [59]

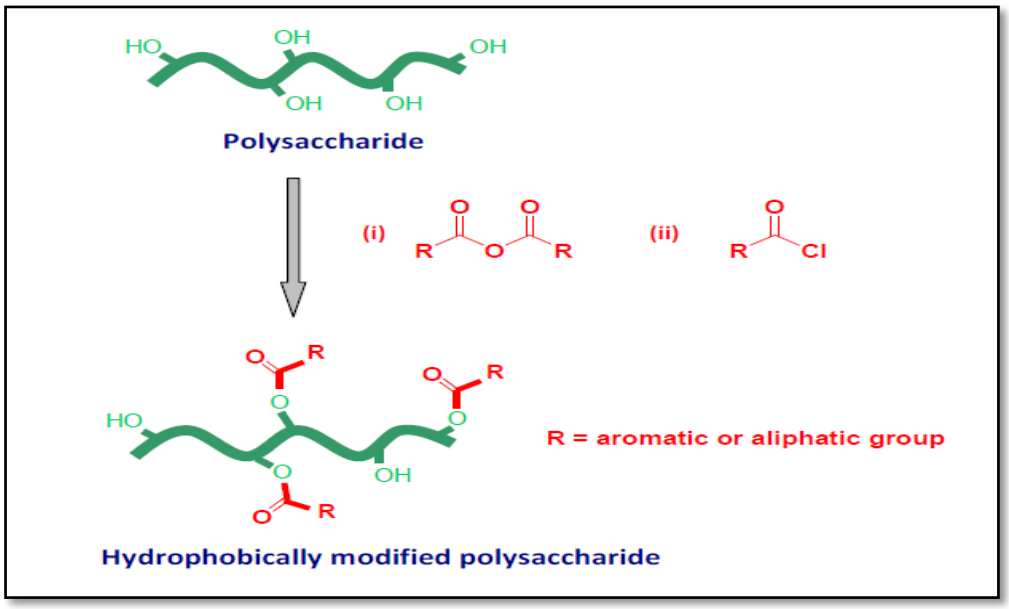


Figure I. 10: Estérification de polysaccharides neutres avec des dérivés d'acides carboxyliques hydrophobes par (i) anhydride d'acyle ou (ii) halogénure d'acyle.[59]

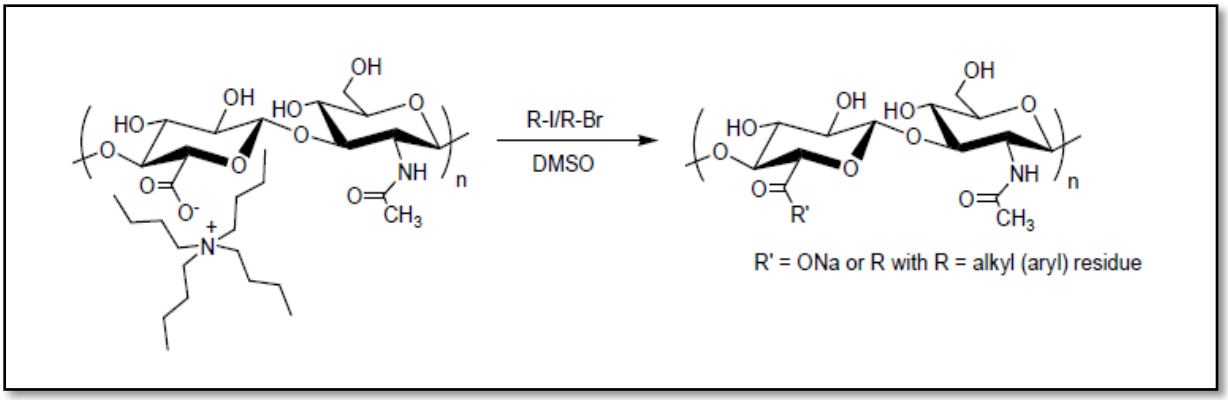


Figure I. 11: Estérification des polysaccharides acides (c'est-à-dire de l'acide hyaluronique) avec des halogénures d'alkyle. [59]

I.4.3. Modifications chimiques du Xanthane

Les modifications hydrophobes du Xanthane sont rares dans la littérature, et la plupart des exemples décrivent la modification pour obtenir des dérivés de Xanthane et d'hydrogels de Xanthane pour l'administration de médicaments [60][61][52], ou pour l'encapsulation de cellules. [62]

Une des modifications les plus courantes est le greffage de l'octylamine (Figure I.12) sur les groupes acides carboxyliques du Xanthane en utilisant un carbodiimide comme agent de couplage, pour la formation de liaisons amides. Par modification chimique de la Xanthane, la conformation hélicoïdale double brin rigide ne doit idéalement pas être modifié, puisque la

conformation hélicoïdale dépend des liaisons hydrogène de les groupes acides carboxyliques [63][52]. Les groupes Amides possèdent la même capacité à former des liaisons hydrogène que les groupes acide carboxylique. Les propriétés du Xanthane ne sont donc affectées que par la présence de chaînes alkyles.

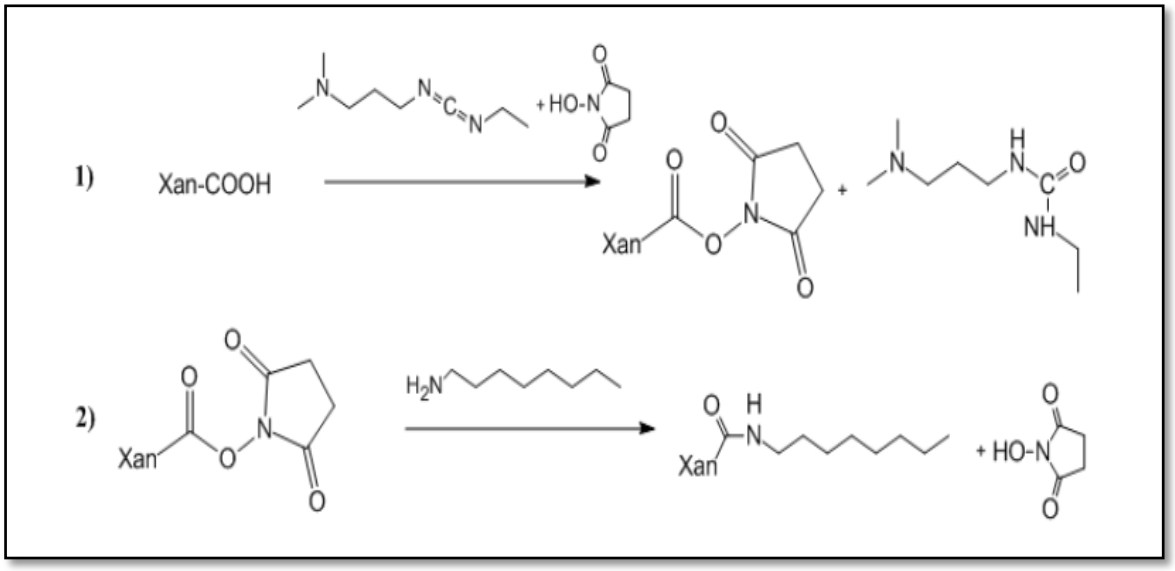


Figure I. 12: Modification de la Xanthane par greffe d'Octylamine. 1) Ajout des agents activateurs EDAC et NHS. 2) Ajout d'Octylamine. [59]

La méthode la plus courante pour la formation de liaisons amide est la méthode carbodiimide. Le mécanisme réactionnel de formation d'une liaison amide à partir d'une réaction à médiation par un cabrodiimide est illustré à la figure I.13.

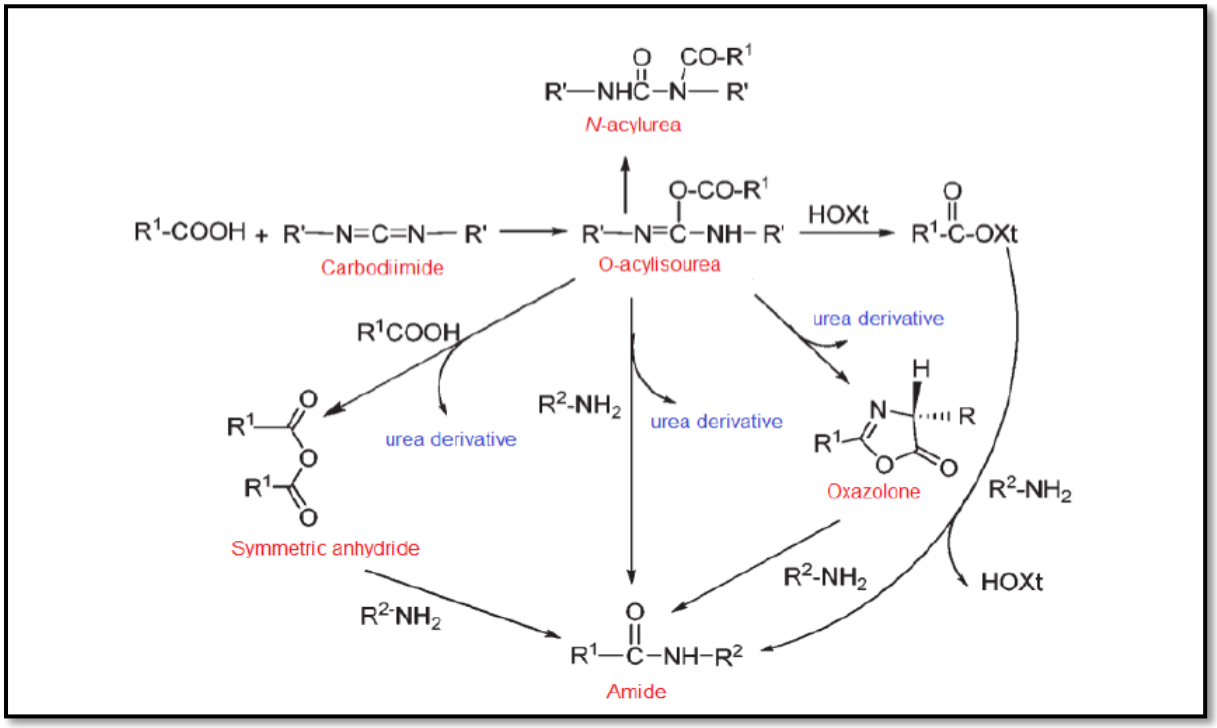


Figure I. 13: Mécanisme de formation d'une liaison amide à partir d'une réaction induite par un carbodiimide. [64]

I.5. EMULSIONS

I.5.1. Définition d'une émulsion

Une émulsion est un système hétérogène constitué d'au moins un liquide non miscible intimement dispersé dans un autre sous forme de gouttelettes, dont le diamètre, en général, dépasse 0,1 µm [65] . C'est un système thermodynamiquement instable qui nécessite la présence d'un agent a l'interface (tensioactif, particules solides, polymères, macromolécules biologiques) pour obtenir une relative stabilité dans le temps, et un moyen mécanique de dispersion pour obtenir de fines gouttelettes.

I.5.2. Différents types d'émulsions

Il existe différents types d'émulsions [66] , comme illustre dans la figure I.14 :

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

- **Les émulsions multiples** sont constituées d'une émulsion simple dispersée dans une phase continue. Elles peuvent donc être de type H/E/H ou de type E/H/E.

- **Les émulsions mixtes** sont des émulsions dont la phase dispersée est constituée de gouttelettes de composes liquides différents par leur composition ou par leur concentration. Ces émulsions peuvent être de type E1+E2/H ou H1+H2/E.

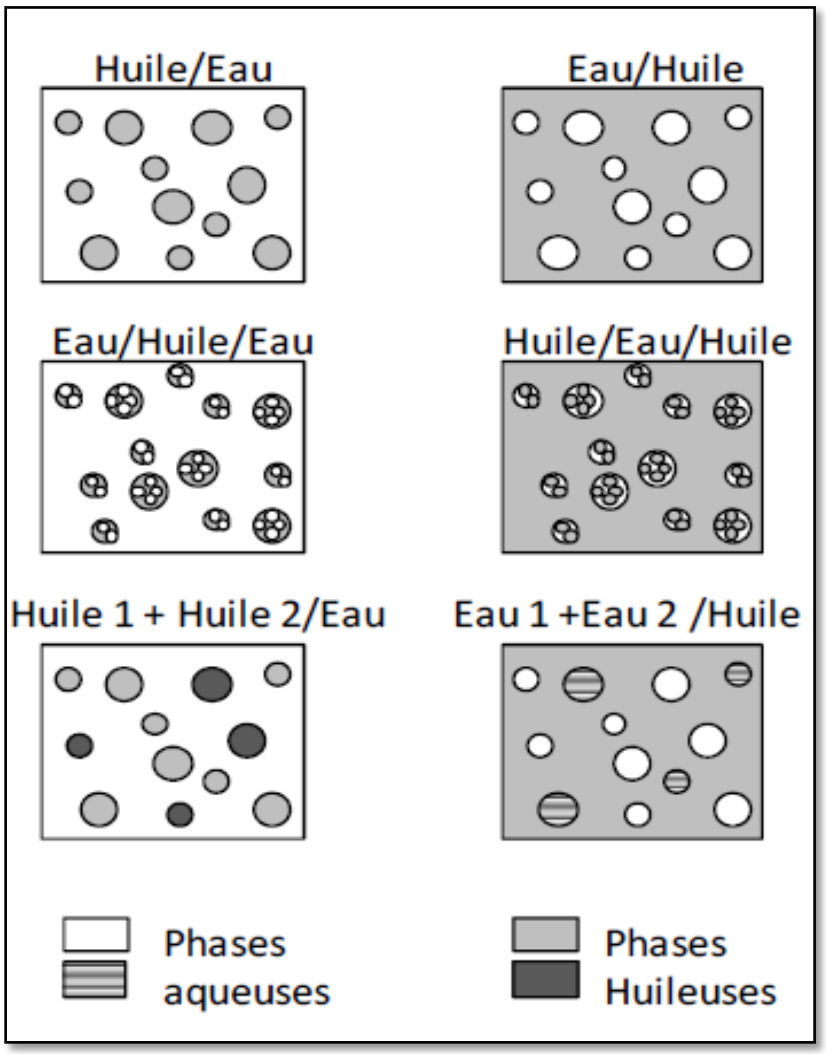


Figure I. 14 : Différents types d'émulsions [66]

I.5.3. Mécanisme de formation d'une émulsion

Le diagramme de la figure I.15 résume les contraintes lorsque l'on veut produire une émulsion. L'objet d'une émulsifiassions est de créer une interface entre deux liquides immiscibles et d'augmenter l'aire de cette interface. Une métastabilité de cette aire interfaciale peut être obtenue par la présence d'agents de surfaces. Pour réaliser la dispersion,

il faut vaincre les forces qui s'opposent a la fragmentation du liquide a disperser en gouttelettes. Pour cela, de l'énergie doit être apportée, et cette énergie est fournie par un équipement d'émulsifiction. La présence d'un agent de surface permet de diminuer l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire interfaciale. La tendance naturelle de cette émulsion sera de se déstabiliser pour se séparer en redonnant les deux liquides initiaux séparés, avec un minimum d'aire interfaciale. Cette déstabilisation peut être ralentie ou inhibée en optimisant les quantités de chaque produit constituant l'émulsion (liquide A – agent de surface – liquide B), et le procédé utilise pour l'émulsifiassions. [67]

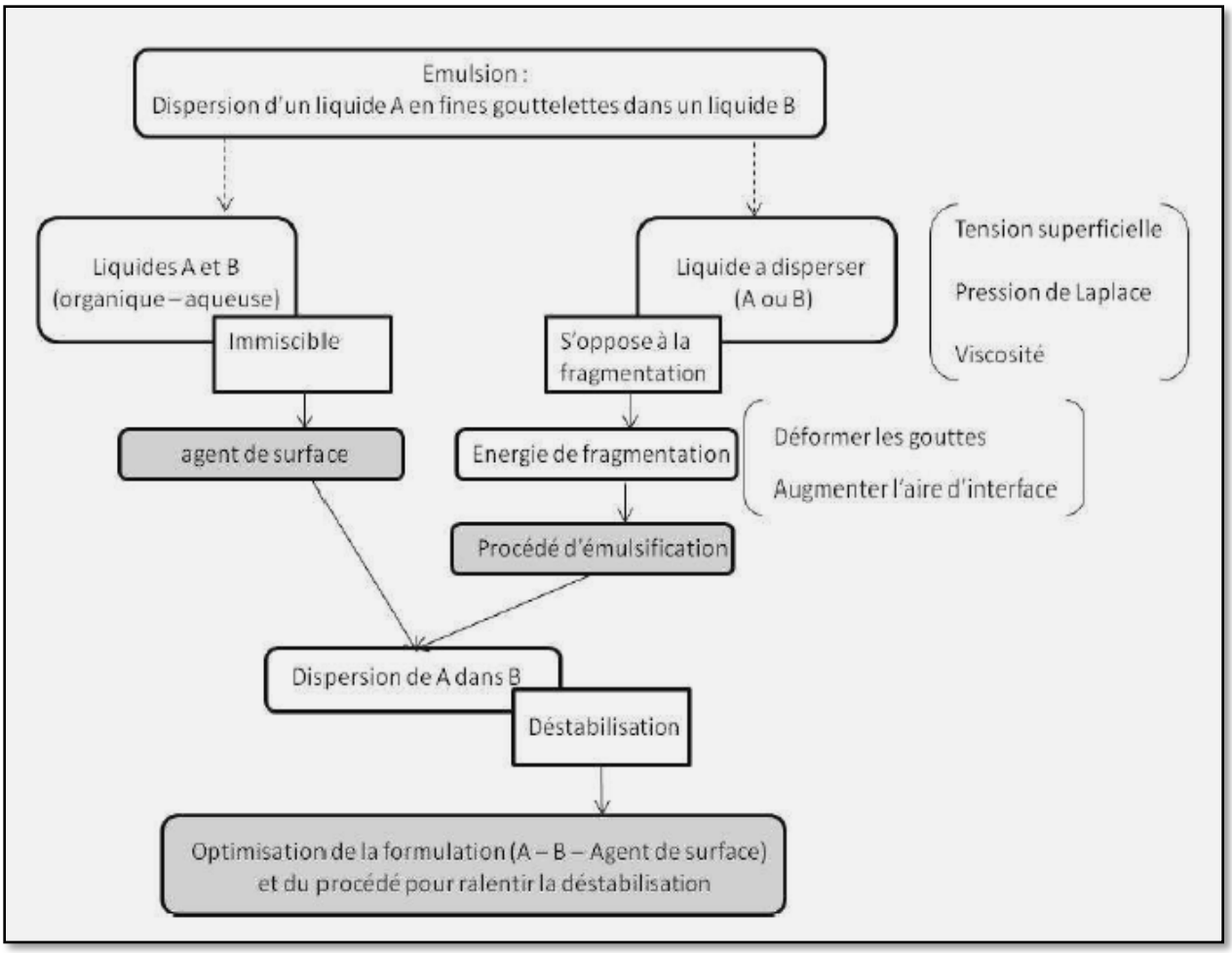


Figure I. 15: Schéma résumant les besoins lors de la formulation d'une émulsion.[67]

I.5.4. Contraintes lors de la fabrication des émulsions

L'immiscibilité provient de la différence de la nature des interactions majoritairement responsables de la cohésion de chacune des phases (phase aqueuse et phase huileuse). La cohésion dans la phase huileuse est due uniquement aux forces de dispersion. En revanche, la phase aqueuse est constituée de molécules fortement associées (comme des interactions

acide-base de Lewis). La présence d'un agent possédant des affinités pour la phase aqueuse et pour la phase organique est nécessaire pour permettre une relative stabilité du système forme par la dispersion de l'une des phases dans l'autre. Cet agent peut être un tensioactif, un polymère, des particules solides, ou des macromolécules biologiques. Il existe plusieurs paramètres qui s'opposent a la fragmentation du liquide [68] : la tension interfaciale entre les deux liquides, la viscosité du liquide a disperser et la viscosité interfaciale.

La tension interfaciale (notée s en N/m) représente l'énergie nécessaire au fractionnement de l'interface formée par la phase aqueuse et la phase organique, par unité de surface. Cette tension interfaciale peut être expliquée comme suit [65] : le liquide peut être considéré comme un matériau formé par un agglomérat d'atomes (molécules) qui sont soumis a des interactions attractives entre elles (Figure I.16). En surface, les molécules ne sont que partiellement entourées par d'autres molécules identiques, et sont par conséquent soumis à un déséquilibre des forces d'attraction. Ce déséquilibre a pour effet l'attraction des molécules situées en surface vers l'intérieur du liquide, selon une direction perpendiculaire a la surface. Le fractionnement de l'agglomérat nécessite l'apport d'une énergie pour vaincre les forces d'attraction. Le fractionnement engendrera deux surfaces entre le liquide et le milieu environnant. L'énergie nécessaire au fractionnement est appelé « énergie de surface ». [67]

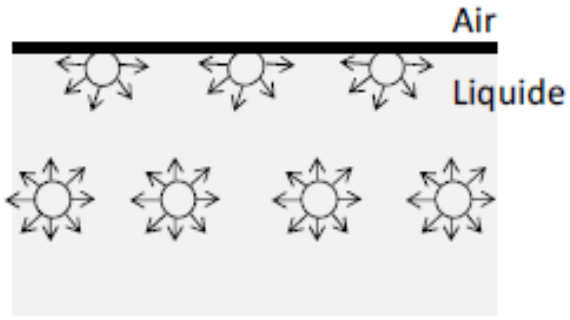


Figure I. 16: Forces agissant a la surface et a l'interieur d'un liquide[65]

I.5.5. Rôle de l'agent de surface dans la fabrication et la stabilisation des émulsions

Les agents de surface facilitent la fragmentation de la phase à disperser en abaissant la tension interfaciale entre deux liquides, ce qui permet d'abaisser l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire interfaciale. Ces composés tensioactifs, possédent une partie hydrophile et une partie lipophile (Figure. I.17). Ce caractère amphiphile leur permet de s'adsorber à l'interface formée par une phase polaire et une phase apolaire.

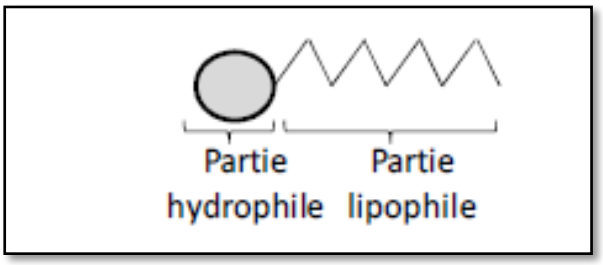


Figure I. 17: Schéma simplifie d'un tensioactif.[67]

La réduction de la tension interfaciale permet de ralentir le processus de séparation de phase. Une fois que la dispersion de la phase interne sous forme de fines gouttelettes a été réalisée, l'agent de surface va permettre une stabilité relative dans le temps de l'émulsion en agissant soit comme une barrière physique (répulsion stérique) (Figure I .18– A) soit comme une barrière électrostatique entre les gouttes dispersées (Figure I. 18 – B), afin de les empêcher de fusionner.

Cette barrière ralentit la coalescence des gouttes. [67]

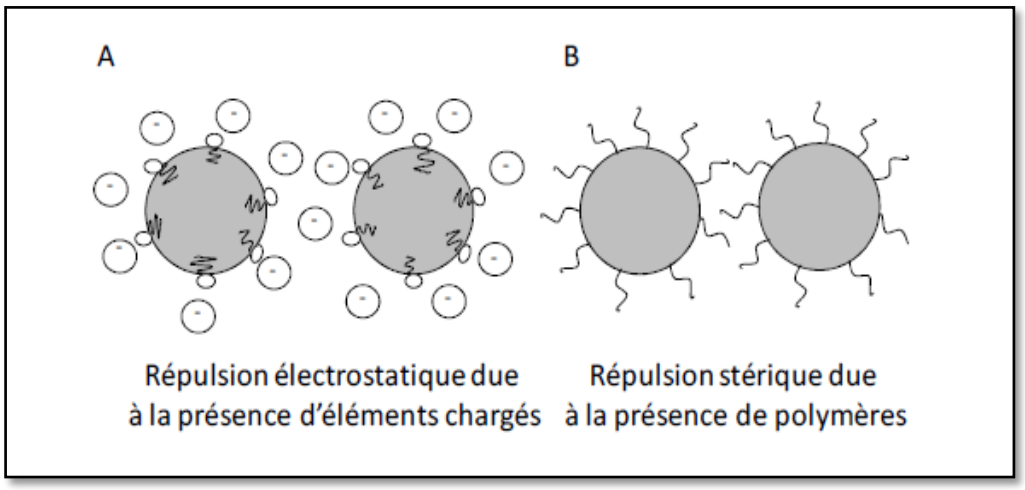


Figure I. 18 : Répulsion électrostatique (A) et stérique (B) entre deux gouttelettes.[67]

I.5.6. Phénomènes de déstabilisation d'une émulsion

L'évolution dans le temps des émulsions peut se faire par des phénomènes réversibles ou irréversibles, selon l'efficacité de la formulation. Différents facteurs sont à l' origine de la déstabilisation, tels que les propriétés physicochimiques de chacune des phases (masse volumique, viscosité), l'efficacité de l'agent de surface pour établir les barrières physique ou électrostatique et les performances du procédé pour produire des gouttes de petites tailles

comme nous le verrons par la suite. La figure I.19 résume les différents phénomènes de déstabilisation d'une émulsion.

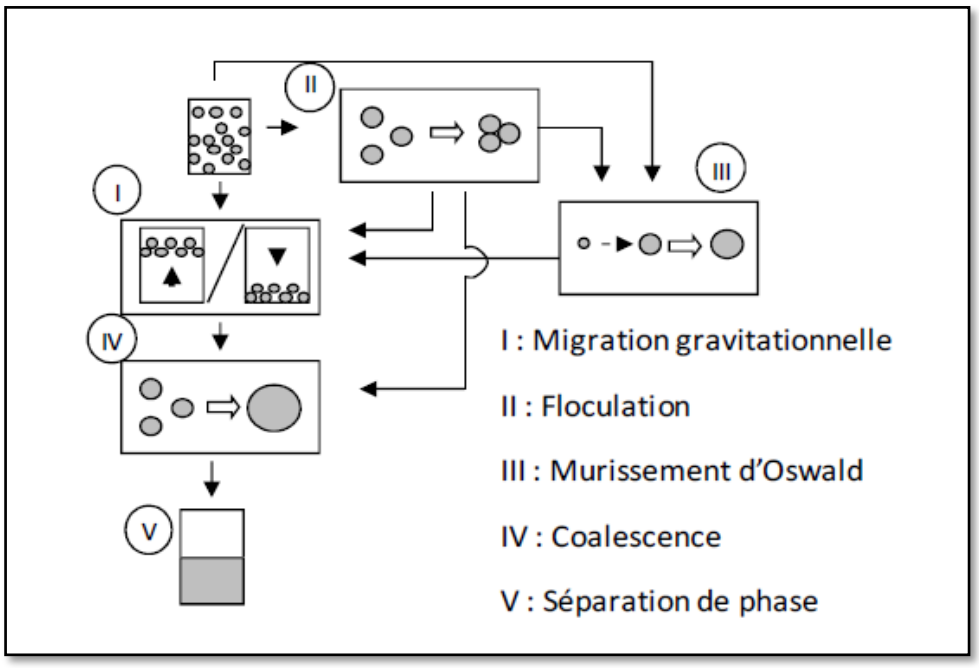


Figure I. 19: Phénomènes de dégradation des émulsions.[67]

La migration gravitationnelle est une déstabilisation réversible qui résulte de la migration vers le haut (crémage) ou vers le bas (sédimentation) des gouttelettes dispersées, due à la différence de densité par rapport a la phase continue. C'est une déstabilisation réversible car une agitation énergique peut redonner à l'émulsion son état originel. Cette migration gravitationnelle se produit en général lorsque la différence de densité entre la phase continue et la phase dispersée est au dessus de 0,1.

La floculation des gouttes est un rapprochement intervenant lorsque la force d'attraction de van der Waals entre les gouttes est supérieure a la force de répulsion (floculation par interaction de Lifshitz – van der Waals). Cette attraction entraine une agrégation des gouttes. Les gouttelettes floculées se comportent alors comme une seule grosse goutte qui possède une vitesse de migration gravitationnelle plus élevée par rapport à une goutte plus petite.

Le mûrissement d'Ostwald résulte d'un transfert de matière entre les gouttelettes à travers la phase continue. Ce mécanisme est généré par une solubilité non nulle de la phase dispersée, dans la phase continue et par la différence de pression de Laplace existant dans les gouttes, et qui est inversement proportionnelle à la taille des gouttes. La pression de Laplace est plus élevée sur les gouttes de plus petite taille par rapport aux grandes. L'existence de cette surpression implique que le potentiel chimique dans les petites gouttes est plus élevé que dans

les grosses gouttes. Les gouttes aux rayons plus petits seront plus solubles que les grosses gouttes, d'où le transfert de matière vers ces plus grosses gouttes. Les petites gouttes se vident au profit des plus grosses, et la granulométrie est modifiée puisque les classes de faible taille disparaissent. Ce phénomène peut être inhibé soit en produisant des émulsions contenant des gouttelettes monodisperses, soit en érigeant une barrière physique a ce transfert par une répulsion électrostatique formée par l'agent de surface utilisé.

L'inversion de phase est un phénomène par lequel la phase dispersée devient la phase continue. Ce phénomène peut avoir différentes origines, telles que l'ajout d'un tensioactif ou un changement de température.

La coalescence est le processus par lequel deux gouttes vont fusionner et former une seule goutte plus grosse. La coalescence aboutit à la séparation finale de la phase aqueuse et de la phase huileuse.[67]

I.5.7. Méthodes de formulation d'une émulsion

Il existe des approches rationnelles pour formuler des émulsions. Les phases continues et les phases dispersées sont souvent choisies pour leurs propriétés actives (en pharmacie, phytopharmacie, cosmétique, alimentaire). En revanche les agents de surfaces sont sélectionnés pour leur efficacité dans la stabilisation de l'émulsion à formuler. Des méthodes scientifiques permettent de renseigner sur l'agent de surface « idéal » pour la stabilisation d'une formulation.

C'est le cas par exemple de la méthode HLB (*Hydrophilic/Lipophilic Balance*) introduite par Griffin [69] et développée par la suite dans d'autres travaux de recherches [70][71][72]. C'est une méthode basée sur une classification des tensioactifs par hydrophilie croissante, selon leur structure moléculaire, et sur l'utilisation de règles simples de calcul des propriétés de mélange des tensioactifs.

D'après cette méthode, pour une formule donnée (Phase A + Phase B + tensioactif), il existe une valeur de HLB optimale pour laquelle le système présente une stabilité. Pour déterminer cette valeur, une série de formulation contenant des mélanges de deux tensioactifs de valeurs de HLB différentes est réalisée. Les mélanges sont réalisés de façon à obtenir différentes valeurs finales de HLB selon l'équation.I ci-après :

$$HLBmélange = \frac{m1}{\mathrm{m1+m2}}\ HLB1 + \frac{m2}{m1+m2} HLB2 \qquad \text{(I.1)}$$

Où, m_1 et m2 correspondent respectivement aux masses en (Kg) du tensioactif 1 et du tensioactif 2 dans la formulation. HLB_1 est la HLB du tensioactif 1 et HLB_2 est la HLB du tensioactif 2.

La valeur de HLB du mélange donnant la meilleure stabilité est la HLB optimale pour la formulation. Par la suite, un tensioactif différent, possédant une HLB égale a cette HLB optimale pourra être utilisée pour stabiliser la formulation. [67]

I.5.8. Procédés de fabrication des émulsions

Il existe différents moyens utilisés pour la fabrication des émulsions, tels que les systèmes rotor – stator [73], les homogénéisateurs à pression [74][75][76][77] les microfluidiseurs [78], l'ultrason [79] la membrane microporeuse [80][81]. Dans la littérature, plusieurs travaux ont comparé leurs efficacités dans l'obtention de gouttelettes fines et d'émulsions stables. Pour nos travaux, nous avons utilisé le système rotor – stator.

Le système rotor – stator est constitué d'un stator comportant des orifices fins et d'un rotor tournant a grande vitesse a l'intérieur (Figure I.20). Le produit a émulsifier subit un fort cisaillement entre les lames du rotor et du stator et est expulsé à travers les orifices du stator.[67]

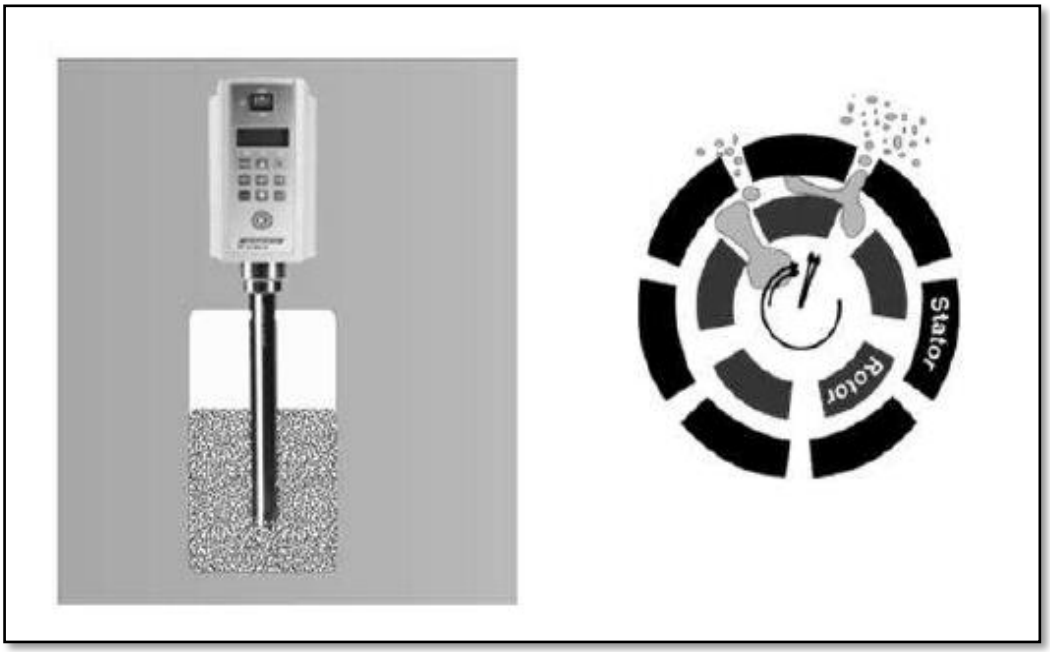


Figure I. 20: Système rotor – stator utilise pour l'muséification. [67]

I.5.9. Caractérisation des émulsions

Différentes méthodes sont utilisées dans la littérature pour caractériser les émulsions. Les informations recherchées sont liées à la qualité de l'émulsion (orientation, granulométrie, stabilité) et aux propriétés souhaitées dans le cadre de son utilisation (rhéologie, propriétés organoleptiques, fonctionnelles par la présence de principes actifs).

L'orientation de l'émulsion peut être déterminée par des tests de dilution, des tests de colorimétrie ou encore par la mesure de la conductivité électrique. [82]

La taille moyenne des gouttelettes et la distribution de la taille des gouttes peut être mesurée par microscopie ou en utilisant la méthode de diffraction de la lumière à l'aide d'un granulomètrie à laser [83]. Le principe de la granulométrie laser est basé sur la diffraction de la lumière d'après l'approximation de Fraunhofer et la Théorie de Mie [84][85]. La mesure repose sur les hypothèses que les particules ou les gouttes dispersées sont sphériques, non poreuses et opaques, avec un diamètre supérieur à la longueur d'onde du laser, suffisamment éloignées entre elles, et qui diffractent la lumière avec la même efficacité. Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction. L'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction est fonction de la taille des particules. Le laser passe à travers la cellule d'analyse (Figure I.21). Chaque gouttelette diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur, et cette image de diffraction est transformée par un modèle optique et des procédures mathématiques. Le résultat de l'analyse sera obtenu sous forme d'une courbe qui représente une distribution de la taille des particules en volume[67] (Figure I.22).

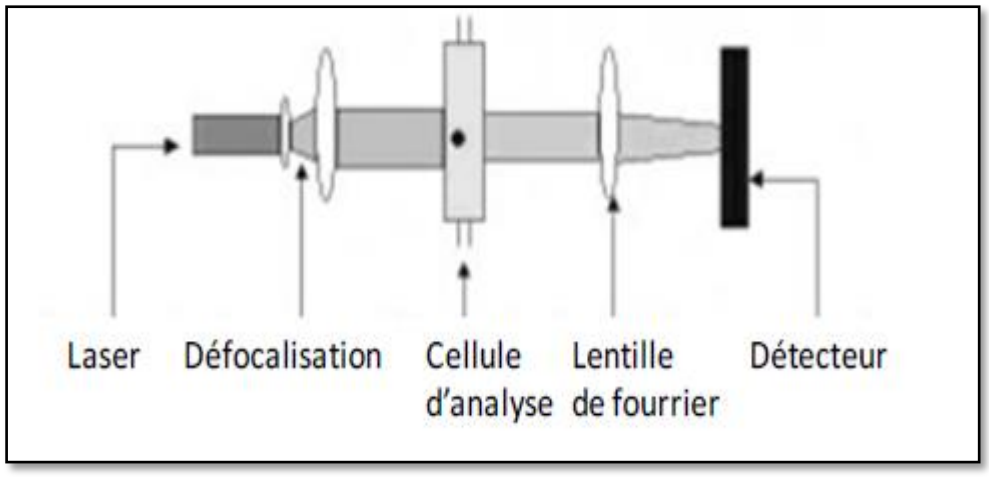


Figure I. 21: Schéma descriptif du principe de la granulométrie laser.[67]

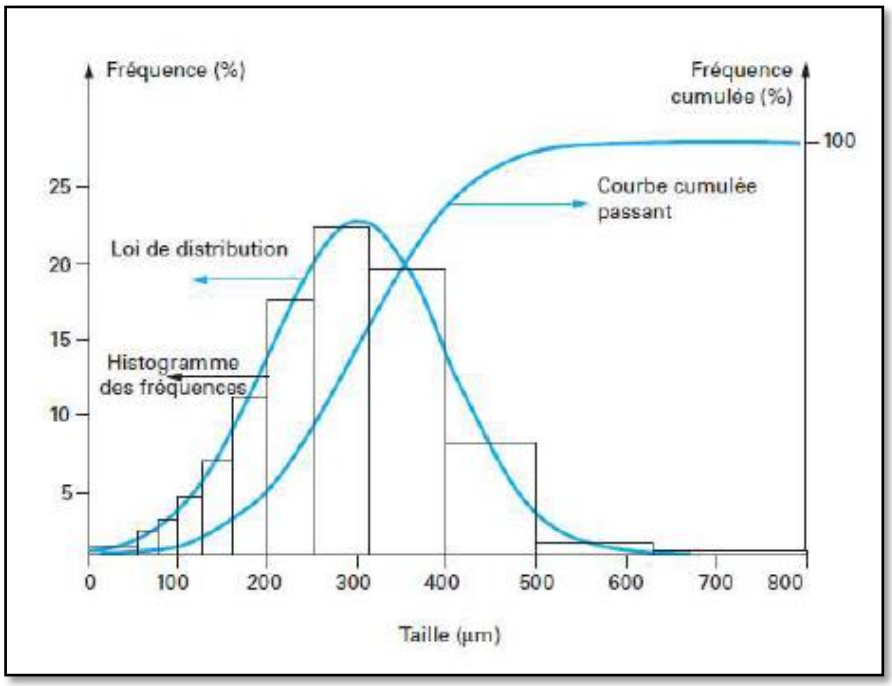


Figure I. 22: Courbe de distribution en fréquence de tailles de particules. [67]

I.5.10. Etude de la stabilité des émulsions :

La stabilité des émulsions peut être étudiée en soumettant les émulsions à un vieillissement naturel ou à un vieillissement accéléré. Le vieillissement naturel consiste à placer les échantillons à température ambiante, ou à une température contrôlée proche de la température ambiante. Le vieillissement accéléré consiste le plus souvent à soumettre les émulsions à des températures élevées, ou à des cycles de congélation et de fusion. Les températures élevées augmentant le mouvement brownien qui induit des chocs entre les gouttelettes. Une amplification des chocs intergouttelettes accélère leur fusion et la déstabilisation de l'émulsion. La congélation d'une émulsion induit également une fragilisation du film interfacial entourant les gouttes. En effet, la cristallisation se produisant à l'intérieur et a l'extérieur des gouttes entraine une modification de la distance séparant les gouttelettes et des propriétés du film interfaciale. Un film interfacial robuste peut résister à la rupture, malgré la pression qu'il subit du fait de la cristallisation. En revanche, les films interfaciaux moins résistants se rompront, conduisant à la coalescence des gouttes. Cette technique a été utilisée par d'anciens auteurs[86][87][88] .

La stabilité des émulsions est évaluée par le taux de séparation de phase ou/et par l'évolution de la distribution de la taille des gouttes survenant a l'issue du vieillissement. La mesure de la séparation de phase est réalisée a l'aide d'un *bottle test*, qui consiste a mesurer le volume de chaque phase séparée à l'issue du vieillissement pendant une durée déterminée, à

une température donnée de l'émulsion stockée dans des tubes transparents à graduations [89][90]. La séparation de phase peut conduire à l'apparition de 3 phases (Figure I.23) : une phase huileuse surnageante dans la partie supérieure de l'échantillon, une phase restant émulsionnée au milieu, et une phase aqueuse sédimentée obtenue par la coalescence des gouttelettes, au fond du tube.

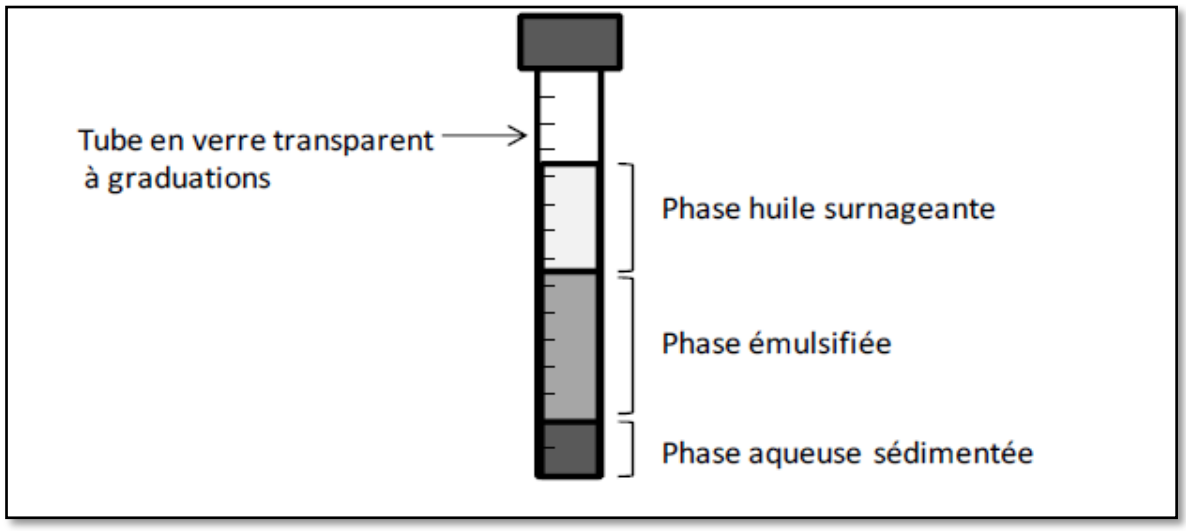


Figure I. 23: Dispositif expérimental pour le Bottle Test.[67]

La détermination de l'évolution de la distribution de la taille des gouttes peut se faire par analyse granulométrique ou par analyse DSC.

I.6. CONCLUSION

La très grande variété des systèmes polymères a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. Ils peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne ou animale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides, ou encore modifiés.

Le présent chapitre a permis de passer en revue la majorité des notions théoriques essentielles de façon exhaustive et claire, à commencer par le polymère utilisé (le xanthane) et son importance dans l'industrie pharmaceutique ainsi que les polymères hydrophobiquement modifiés, sans oublier les émulsions et leurs propriétés.

II.1. INTRODUCTION :

Ce chapitre décrit les protocoles de modification développés afin de greffer des chainons alkyle hydrophobes sur le xanthane. Les principales techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans cette étude y sont aussi détaillés, notamment : la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), le degré de désacétylation, le point de fusion, la conductivité et la détermination de la CAC par turbidité ainsi que le pouvoir émulsifiant. Ainsi on cite les différents appareils et produits utilisés au cours de modification et caractérisations du xanthane modifié.

La majeure partie pratique de ce mémoire a été réalisée au niveau du laboratoire de biologie de la faculté des sciences de Médéa sauf quelques caractérisations qui ont été réalisées au sein du laboratoire de contrôle qualité de la filiale ANTIBIOTICAL du groupe SAIDAL de Médéa.

II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS UTILISES

II.2.1. Appareillage

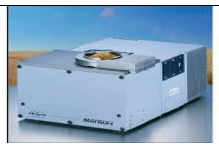
Les tableaux (II.1, II.2) ci–dessous, regroupent les différents appareils utilisés dans la partie pratique.

Tableau II. 1. Appareillage utilisé dans la synthèse.

Appareillage	Marque	Image
• **Agitateur magnétique et mécanique**	• Kmo2 electronic	
• **Balance analytique**	• Mettler Toledo MS2204S	
• **Etuve**	• Memmert	

• **Homogénéiseur**	• Ultraturrax IKA Instruments	

Tableau II. 2. Appareillage utilisé dans la caractérisation physico-chimique.

Appareillage	Marque	Image
• **PH-mètre**	• Methrom 827 pH Lab	
• **Spectrophotomètre infrarouge**	• Bruker, Allemagne	
• **conductimètre**	• Mettler Toledo	
• **Spectrophotomètre UV-Vis**	• Lambda25 Perkin Elmer	
• **viscosimètre**	• HAAKE, Visco-Tester VT5	
• **Microscope optique**	• Olympus	

• **Centrifugeuse**	• Hettich Zentrifugen	

II.2.2. Produits chimiques utilisés

Le tableau ci-dessous présente les différents produits et réactifs utilisés au cours de modification de gomme xanthane et pendant la caractérisation de ses dérivés.

Tableau II. 3. Produits et réactifs chimiques utilisés pendant la modification et caractérisation de la gomme xanthane.

	PRODUITS CHIMIQUES
MODIFICATION	Hydroxide sodium
	Chlorured'octane
	Ethanol
	Acideacétique
CARACTERISATION	Huile de nigelle
	Chlorured'hydrogène
	Hydroxide sodium

II.2.2.1 Réactif utilisé

Le réactif (chlorure d'octane) employé dans cette étude est fourni par *Sigma-Aldrich.* Les caractéristiques de ce produit sont résumées sur le tableau II.4.

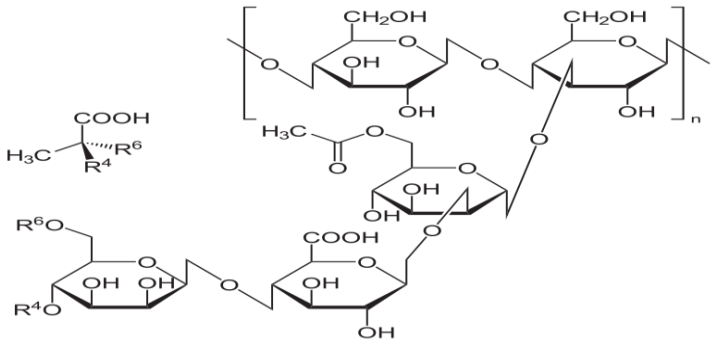
Tableau II. 4. Propriétés physico-chimiques de chlorure d'octane**.**

Chlorure d'octane	
Structure	
Marque	*Sigma-Aldrich*
Identification	
Nom IUPAC	1-chlorooctane
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_8H_{17}Cl$
Masse molaire	148,53 $g \cdot mol^{-1}$
Propriétés physiques	
Etat physique	Liquide
Couleur	Liquide incolore
Point d'ébullition	181.5°C

II.2.3. Biopolymère : Gomme xanthane

Les caractéristiques du polysaccharide utilisé dans cette étude sont résumées sur le tableau II.5.

Tableau II. 5. Propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane**.**

Gomme xanthane	
	
Identification	
Synonymes	Keltrol Gomme de maïs
Apparence	Poudre blanchâtre inodore et insipide
N°E	E415
Propriétés chimiques	
Formules brute	$C_{35}H_{49}O_{29}$
Masse molaire	933,7462 ± 0,0401 g/mol C 45,02 %, H 5,29 %, O 49,69 %
Propriétés physiques	
Solubilité	Soluble dans l'eau et insoluble dans l'éthanol.

II.3. METHODES

II.3.1. Principe

La modification chimique du xanthane se déroule selon un mécanisme de substitution nucléophile qui consiste en une réaction d'éthérification par la méthode de Williamson entre les fonctions hydroxyles de la gomme xanthane (GX) et le chlorure d'octane ($C_8H_{17}Cl$), le processus de modification chimique du xanthane nécessite que ce dernier soit préalablement alcalinisé par un traitement basique avec du NaOH, selon la réaction suivante :

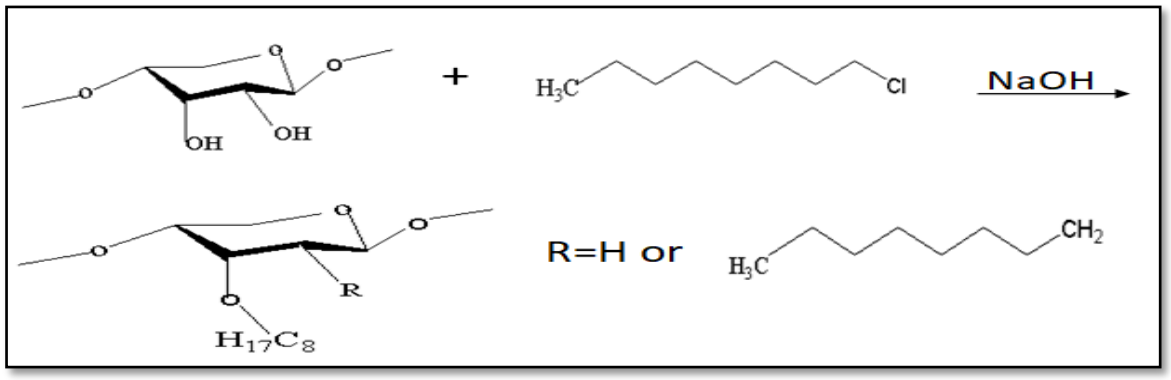


Figure II. 1 : Réaction d'éthérification du xanthane avec le chlorure d'octane.

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

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

Xanthane-O^-, Na^+ + Cl-C_8H_{17} → Xanthane-O- C_8H_{17} + NaCl…...…… (II.2)

II.3.2. Modification chimique hydrophobe de la gomme xanthane

Cette partie présente succinctement les protocoles de modification développés pour greffer des groupements d'octyle sur le xanthane à partir de deux méthodes différents qui sont décrit ci-dessous :

Méthode 1 :

- Disperser une quantité de gomme xanthane dans de l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution complète de la gomme xanthane et y ajouter une solution concentrée de NaOH.
- Ajouter graduellement la quantité du réactif correspondant aux rapports réactif/polymère de 2 et 3 (R=2 et 3) et chauffer le mélange.
- Verser le mélange produit dans une solution hydroalcoolique et neutraliser le pH de la solution puis récupérer le produit par filtration sous vide et le relaver par l'éthanol.
- Sécher le dans l'étuve à 70°C pendant 24h et broyer le par mortier.

Méthode 2 :

- Disperserune quantité de GX native dans une solution glacée de NaOH sous agitation.
- A température ordinaire, ajouter graduellement la quantité nécessaire du réactif correspondant au rapport (R=2 et 3) sous agitation en continu.

- Faire élever la température du mélange réactionnel lentement et la maintenir pendant 1 heure à la température constante.
- Précipiter la solution obtenue dans une solution hydroalcooliqueet neutraliser le PH par l'acide acétique.
- Filtrer le produit en le lavant plusieurs fois par l'éthanol et finalement placer le dans l'étuve pour se sécher pendant 24h à 70°C.

II.3.3. Caractérisation physico-chimique des dérivés de xanthane (GXm) :

II.3.3.1. Identification par FTIR :

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon[30].

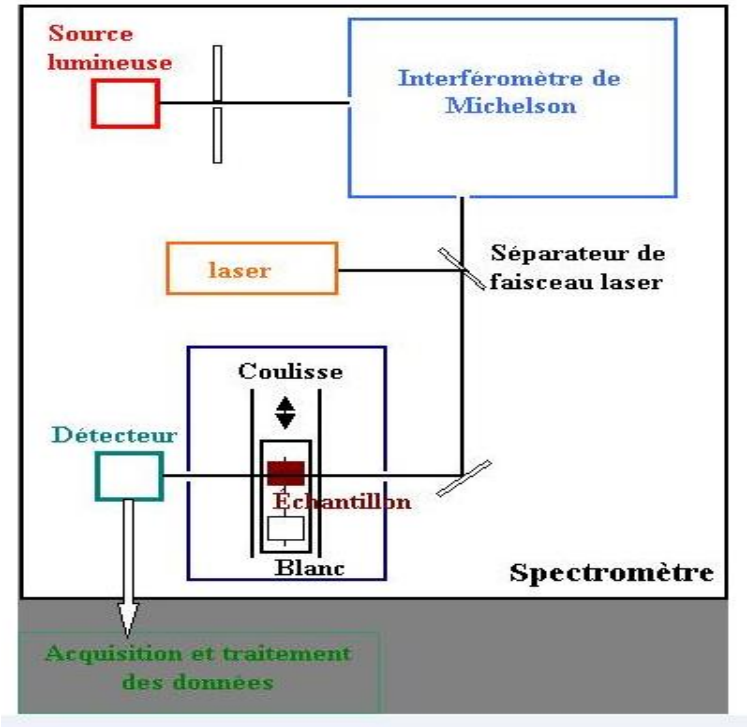


Figure II. 2 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FTIR [92]

Mode opératoire :

Disposer une petite quantité de l'échantillon à analyser sur le dispositif de mesure. Le spectre d'absorption infrarouge obtenue après la disposition de l'échantillon a été enregistré dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000cm^{-1}, avec une résolution de 4cm^{-1} et un nombre de scans égale à 10.

II.3.3.2. Degré d'acétyle du Xanthan natif et degré de désacetylation de ses dérivés

Le degré d'acétylation (DA) est le pourcentage d'unités acétylées par rapport au nombre d'unités totales, il peut être déterminé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou par un titrage par une base forte.

Les taux d'acétyle du xanthane natif et des xanthanes modifiés ont été déterminés à l'aide d'une méthode de titrage colorimétrique. En bref, on dissout 0,1 g de xanthane natif ou modifié dans 7,9 ml d'eau distillée, après agitation pendant 30 minutes, 1,58 ml de NaOH (1 M) est rajouté. Le récipient est fermé et agité pendant 2h à température ambiante. Par la suite, l'échantillon est titré avec H_2SO_4 (1M) en utilisant un indicateur coloré la phénolphtaléine ($\varphi\varphi$). [93]

II.3.3.3. Point de fusion

C'est la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide sous la pression atmosphérique. Cette valeur, notée T_f est caractéristique d'un composé et permet d'en vérifier sa pureté, la présence d'impuretés dans le composé entraînant une diminution de la température de fusion.



Figure II. 3 : Appareil de mesure de point de fusion.

Protocole expérimentale

- Faire introduire la poudre de la gomme xanthane et ses dérivés dans le tube capillaire de l'appareil de mesure un par un.
- placer le tube dans l'appareil de mesure du point de fusion et laisser la température s'élever jusqu'à la transformation de poudre en liquide. C'est le point de fusion.

II.3.3.4. Mesure de la conductivité

La conductivité d'une solution exprime la capacité des ions à transporter le courant électrique. Ce passage du courant électrique s'effectue par la migration des ions dans un champ électrique produit par un courant alternatif [94].

Pour cela :

- Préparer une solution aqueuse de 1% à base de dérivés du xanthane.
- Faire de dilution à raison de 0.01% et laisser les solutions se reposer.
- Lire la conductivité en fonction des concentrations en effectuant la lecture trois fois pour chaque mesure et tracer la courbe.

II.3.3.5. Mesure de la turbidité

La turbidité désigne la teneur d'un fluide en matière qui le trouble. Elle est généralement causée par des matières en suspension et des particules colloïdales qui absorbent, diffusent et/ou réfléchissent la lumière.

Mode opératoire :

- Préparer une solution aqueuse de 1% à base des dérivés synthétisés et la diluer pour obtenir des solutions de différentes concentrations.
- Laisser les solutions se reposer pendant 24h puis, mesurer la densité optique de chacune d'elles par dans un spectrophotomètre UV- visible en fixant la longueur d'onde à 600nm [95]

II.3.3.6. Variation de la température en fonction de la conductivité

- Préparer une solution aqueuse des dérivés de la gomme xanthane.
- Puis placer dans un réfrigérateur à 5°C pendant 24h où elle devient sous forme de solide hydraté.
- A l'aide du bain thermostaté et un conductimètre, le suivi de l'augmentation progressive de la température en fonction de la variation de la conductivité spécifique correspondant permet d'enregistrer la variation de χ en fonction de la température à des intervalles réguliers.

II.3.4. Etude viscosimétrique

La viscosité apparente en fonction de la vitesse de rotation pour les solutions en polymères préparées de concentration 1.5% a été mesurée à différentes vitesses de rotation (1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 20, 30, 50, 60, 100 et 200 tr/mn) en utilisant le mobile : SP.5.

II.3.5. pourvoir émulsifiant

Le pouvoir émulsifiant permet d'évaluer la capacité des nouveaux composés synthétisés à stabiliser une émulsion huile dans l'eau (H/E) :

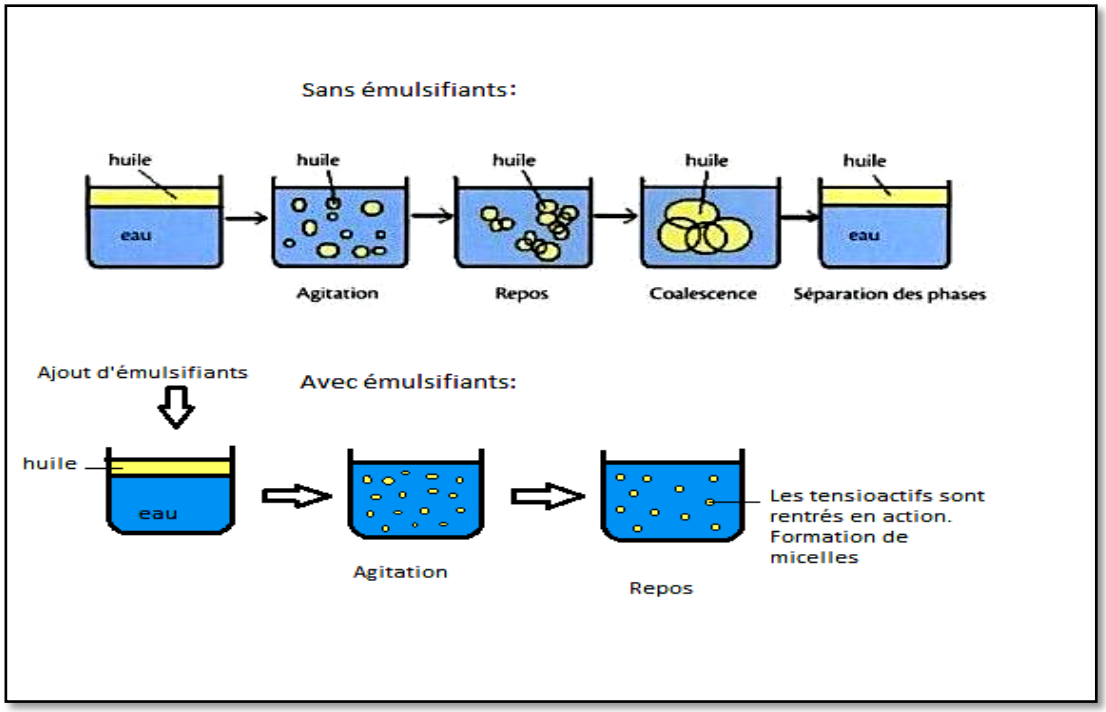


Figure II. 4 : Schéma expliquant la stabilité d'une émulsion H/E avec et sans émulsifiant [104]

1.Préparation des émulsions

Pour préparer 100g d'émulsion :

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

ii. Préparer la phase huileuse : Peser 20 gr d'huile de paraffine et mettre dans un Becher.

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

iv. Verser la phase huileuse sur la phase aqueuse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Homogénéiser avec un ultraturrax à 10000tr/mn pendant 5mn et laisser reposer 24h.

Ce mode opératoire est répété pour GXm01-R2, GXm01-R3, GXm02-R2 et GXm02-R3.

2. Caractérisation des émulsions

a. Aspect macroscopique : L'aspect, l'homogénéité et la consistance des émulsions ont été évalués immédiatement après préparation et 24h plus tard.

b. Aspect microscopique : La microscopie optique est une technique pertinente pour l'étude des systèmes colloïdaux dont la taille est supérieure à 200 nm, Une goutte d'émulsion est déposée sur une lame en verre et recouverte d'une lamelle, puis soumise au contrôle microscopique.

Cette technique permet d'évaluer de manière qualitative la morphologie des globules gras et des gouttelettes d'huiles, d'identifier certaines instabilités comme la coalescence ou l'inversion de phase.

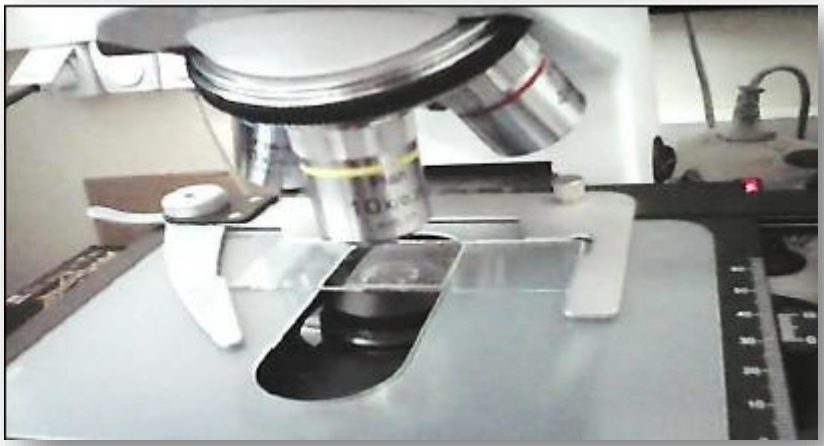


Figure II. 5: Contrôle microscopique des émulsions.

c. Etude de Stabilité

- **Test de centrifugation :** Le test de centrifugation est basé sur le principe de l'utilisation de la force centrifuge pour séparer deux ou plusieurs substances de densités variées par exemple, deux liquides différents, ou un liquide et un solide. C'est un outil utile pour évaluer la stabilité des émulsions**.**

  Un volume de 14ml d'émulsion est introduit dans un tube de centrifugeuse et est soumis à une vitesse de 2000tr/mn pendant 10mn à plusieurs reprises consécutives.

- **Détermination de la Transmittance : Analyse UV :** Ce test est réalisé par UV-Visible pour étudier la stabilité de l'émulsion où, un volume d'émulsion est introduit

dans une cellule en quartz puis soumis à une mesure de transmittance dans un spectrophotomètre UV-Vis aux longueurs d'ondes de 400 et 600nm. Les mesures sont effectuées toutes les 5mn pendant 30mn, puis toutes les 24h pendant 7 jours.

II.4. CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons présenté le matériel et les produits utilisés pour la synthèse des dérivés de xanthane ainsi que le procédé de synthèse et les tests de caractérisation physicochimiques. Il recense également les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ces travaux, en décrivant à chaque fois le principe de la méthode et les conditions expérimentales.

Les effets de la méthode de chauffage et la fraction de réactif sur l'efficacité de la modification ont été étudiés et les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 3 de ce mémoire.

III.1. INTRODUCTION

La modification chimique de la gomme xanthane par le chlorure d'octane a conduit à l'obtention de plusieurs dérivés hydrophobes du xanthane.

Tous ces dérivés ont été soumis à différents contrôles physico-chimiques tels que la spectroscopie FTIR, la conductivité, la viscosité, la mesure de point de fusion ainsi que le test rhéologique et le pouvoir émulsifiant. Ces résultats ont été comparés par rapport à la gomme xanthane native.

Ce chapitre comporte une discussion globale de l'ensemble des résultats obtenus dans ce projet, leur importance dans le domaine des études sur le xanthane.

III.2. ANALYSE INFRAROUGE

Comme mentionné dans le chapitre II, L'analyse FTIR a été menée sur la gomme xanthane native (GX), la gomme xanthane désacétylée (GXD) et les différents dérivés obtenus dexanthane.

Au début, il est nécessaire de rappeler que la gomme désacétylée a été obtenue par un simple traitement basique de la gomme native avec une solution aqueuse de NaOH, Plus spécifiquement, deux protocoles ont été effectués : une méthode (M1) à haute température 80 °C et une méthode (M2) à des températures graduellement variables entre 0 et 70 °C.

Le spectre FT-IR de la région aux alentours de 4000-400 cm^{-1} (où les modifications étaient plus importantes) de XG et GXD, est illustré par la figure III.1 ci-dessous, qui représente les spectres infrarouges en absorbance. Sur ces spectres on remarque que la GX présente des pics caractéristiques, notamment à 1042.07 cm^{-1}et à 1245.03 cm^{-1}correspondant respectivement à la fonction éther et la fonction acétal, en plus du pic à 1408.05cm^{-1} relatif à la fonction carboxyle et celui à1602.13 cm^{-1}des carbonyles correspondant au groupe pyruvate ainsi que le pic à 1717.60 cm^{-1}caractéristique de la fonction ester CH_2OCOCH_3 du groupement acétyle. Les pics à 2858 et 3300 cm^{-1}correspondant respectivement aux liaisons -CH2 et -OH. Ces résultats sont en accord avec les travaux rapportées [37][97].

Pour GXD : on observe la disparition des pics des acétals à 1245.03 cm^{-1} et acétates à 1717.60cm^{-1} ainsi que le rétrécissement du pic de la fonction carbonyle à 1602.13cm^{-1}ce qui confirme la désacétylation du xanthane.

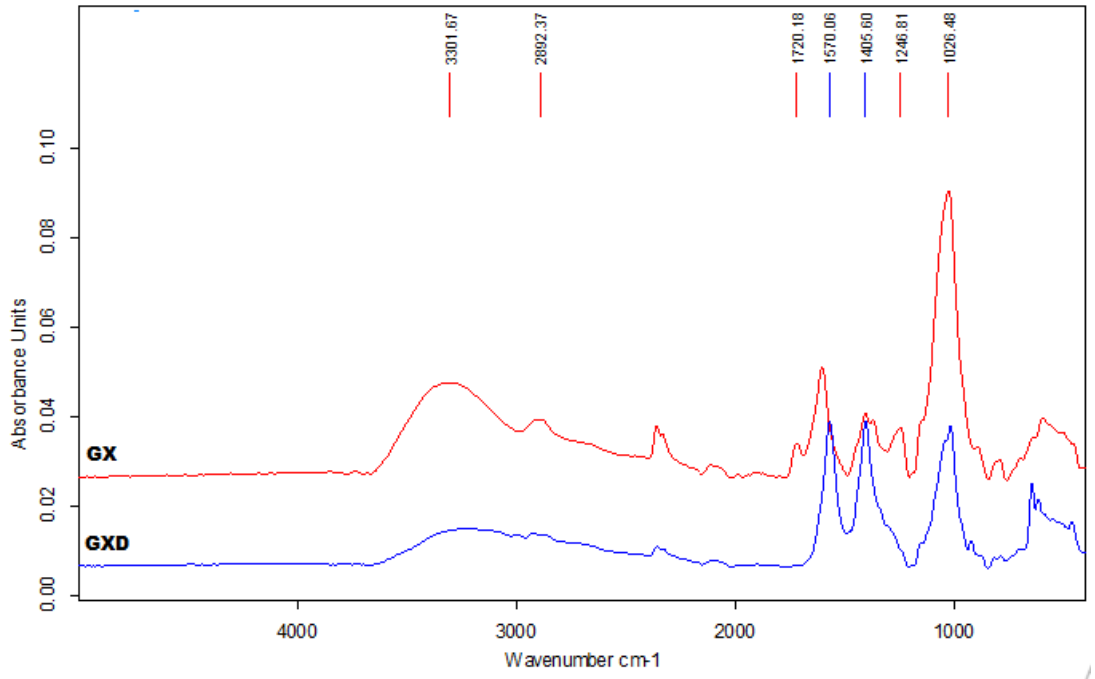


Figure III. 1 : Spectre FTIR représentant l'absorbance en fonction du nombre d'onde pour GX et GXD

La figure III.2 ci-après, représente les spectres infrarouges en absorbance, du xanthane natif et ses différents dérivés, En particulier, on s'intéresse à montrer, autant que possible, les différences entre la GX native et ses dérivés obtenus.

Premièrement, il est claire de remarquer la disparition du pic à 1717.60 cm^{-1} sur les spectres des quatre dérivés GXm1R2, GXm1R3, GXm2R2 et GXm2R3, due à la désacétylation causée par le traitement basique et cela a déjà été confirmé précédemment.

On observe également sur le même spectre l'apparition de nouvelles bandes pour tous les dérivés à 2858.73 et 2928.75 cm^{-1} correspondant à l'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H des groupements CH_2etCH_3 et aussi l'apparition du pic 1569. 93 cm^{-1}correspondant à la chaine linéaire carbonée, c'est l'élongation de la liaison C-C.

Enfin,on constate une augmentation dans l'intensité du pic à 1013.03 cm^{-1}caractéristique de la liaison éther par rapport aux dérivés désacethylés, en plus de l'apparition d'un nouveau pic aux alentours de 730 cm^{-1}correspondant à l'élongation de la liaison C-H de la chaine de CH_2 supérieure à 4. [98]

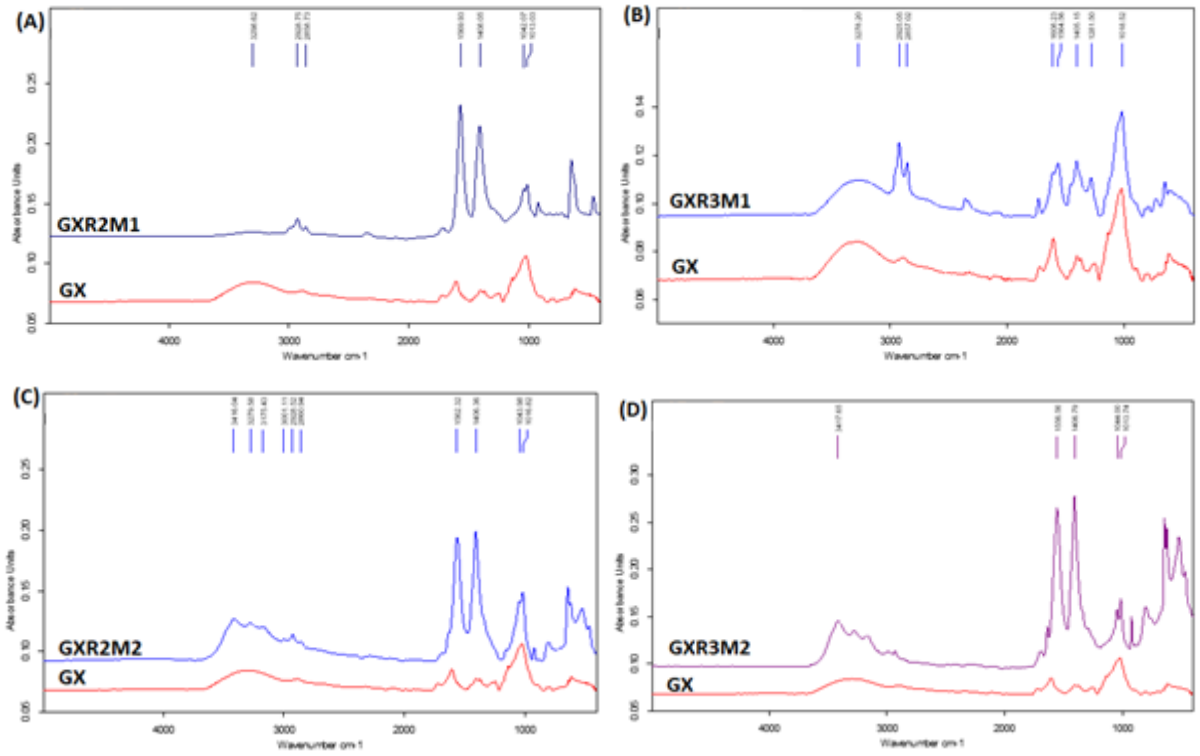


Figure III. 2 : Spectres FTIR de XG native attaché avec GXm1R2 (A), GXm1R3 (B), GXm2R2 (C) et GXm2R3 (D)

On remarque également que le degré de modification augmente avec le rapport molaire (Réactif/Polymère) et aussi que la méthode 2 donne un meilleur résultat que la première méthode.

III.3. DEGRE D'ACETYL DU XANTHAN NATIF ET DEGRE DE DESACETYLATION DE SES DERIVEES :

La détermination quantitative des groupes acétyle du xanthane natif et de ses dérivés chimiquement modifiés, a été réalisée par analyse colorimétrique et le degré de désacétylation a été calculé par une simple équation, les résultats obtenus sont présenté dans la figure III.3 suivante :

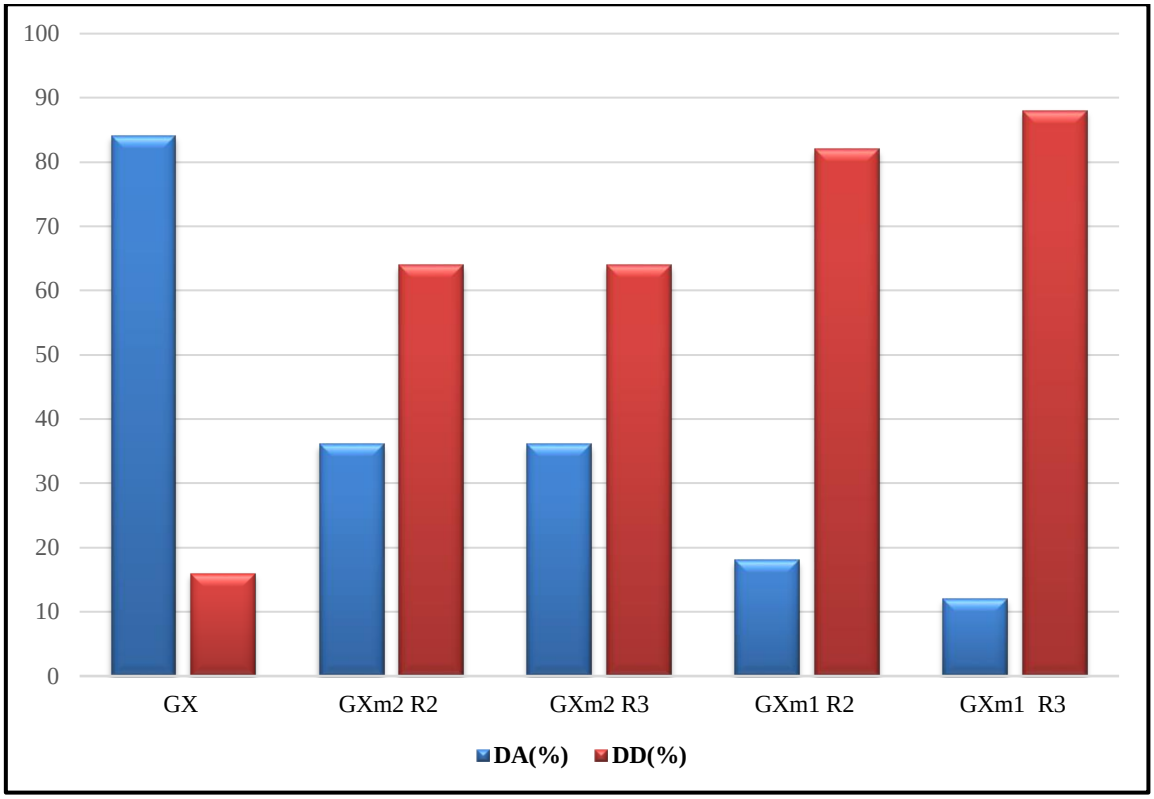


Figure III. 3 : Variation du degré d'acétylation et de désacétylation de la GX et ses dérivés.

L'analyse de la teneur en acétyle a montré que le degré d'acétylation(DA) se situe aux environs de 85 %pour GX, 38% pour les échantillons de la m2 et est inférieur à 20% pour les dérivés de la GXm1.

Lors de l'utilisation d'hydroxyde de sodium, au cours de la modification chimique de la GX native, la teneur en acétyle a été réduite ce qui montre que le degré désacétylation (DD) de ses dérivés est entre 60% et 85%, car l'utilisation de cet alcali a donné une réduction des groupes acétyle de la chaîne biopolymère.

La grande différence dans le degré de désacétylation entre les deux méthodes doit être due à la variation du temps de la réaction de modification qui est de (6h) pour la méthode M1 et de presque (3h) pour la méthode M2, où on trouve que les DD de GXm2R2et GXm2R3, présentent des valeurs inferieures par rapport aux autres dérivés (GXm1R2 et GXm1R3).

III.4 POINT DE FUSION

Le tableau (III.1) comporte les résultats de mesure de la température de fusion de la gomme xanthane et de ses dérivés.

Tableau III. 1 : Résultats des mesures de la température de fusion de GX et de ses dérivés.

Point de fusion	**GX**	**GXm1R2**	**GXm2R2**	**GXm1R3**	**GXm2R3**
T_f (°C)	**208.6**	**191.8**	**191.2**	**188.9**	**187.3**

On remarque que le xanthane et ses deux dérivés présentent des températures de fusion différentes. Où les dérivés de même degré de substitution molaire(DSM) ont presque la même température de fusion (Figure III.4). Les températures de fusion de la gomme xanthane modifiée sont certes inférieures à celle de la gomme xanthane native mais restent dans le même ordre de grandeur, cela peut être expliqué comme suit :

- Le greffage des nouveaux groupements hydrophobes sur la chaine de GX. La petite différence remarquable dans la température de fusion en foncti
- on du rapport R entre les deux dérivés de la GX, R2 et R3 ($\mathbf{T}_f$ GXR3 <$\mathbf{T}_f$ GXR2) est due à la variation de leurs DSM.
- La présence d'une petite proportion d'impuretés, car la température de fusion d'une espèce chimique n'est respectée que si cette dernière se présente sous forme d'un corps pur mais la présence d'autres espèces chimiques la modifie et a tendance à la faire baisser (selon la Loi de Raoult) [99].

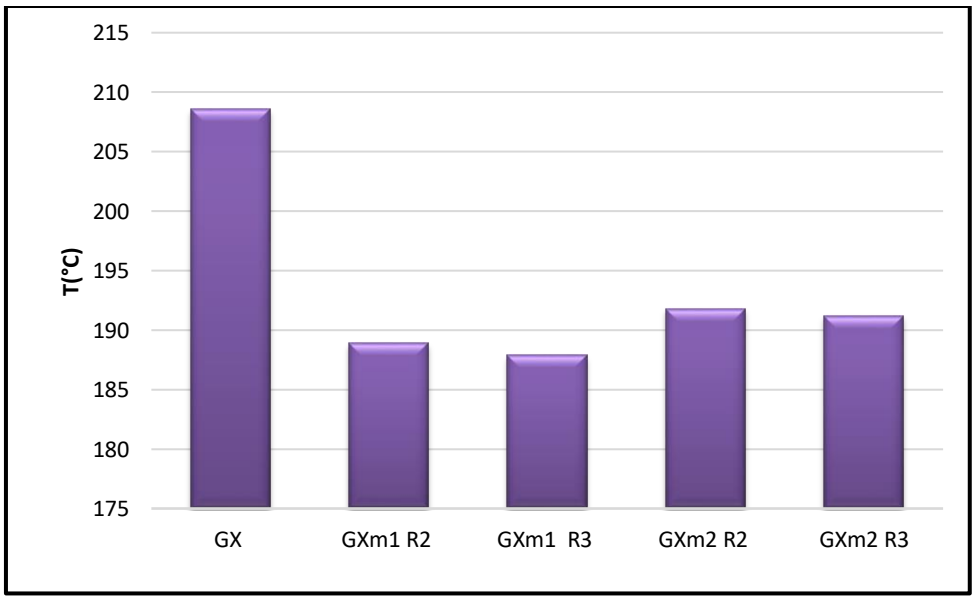


Figure III. 4 : Températures de fusion de GX, et de ses dérivés.

III.5. MESURE DE LA CONDUCTIVITE

Les figures (III.5 et III.6) montrent la variation de la conductivité électrique des dérivés de la GX à différentes concentrations à 20°C. Les courbes révèlent que la conductivité électrique est proportionnelle à la concentration de chaque dérivé de la GX. Ainsi, l'augmentation de la conductivité en fonction de la concentration de la GX modifiée observé ne peut être expliquée que par une augmentation du nombre de contre-ions libres dans la solution.[96]

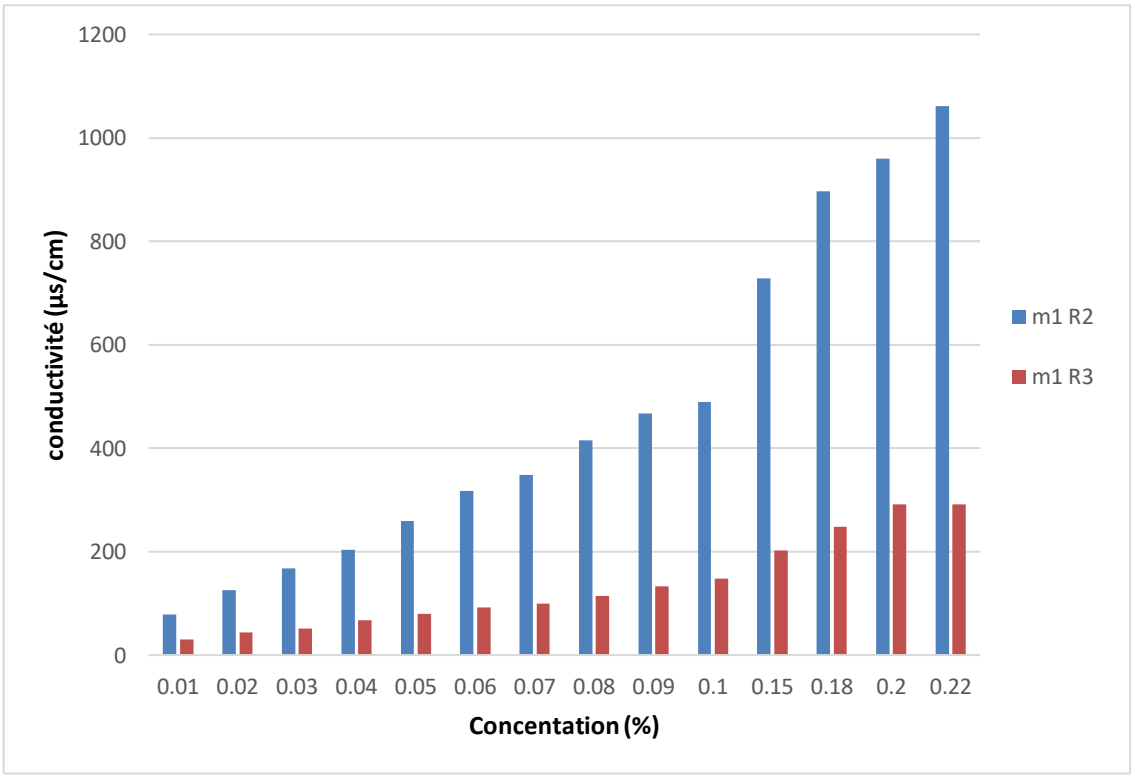


Figure III.5. Variation de la conductivité électrique à 20°C en fonction de la concentration deGXm1R2 et GXm1R3.

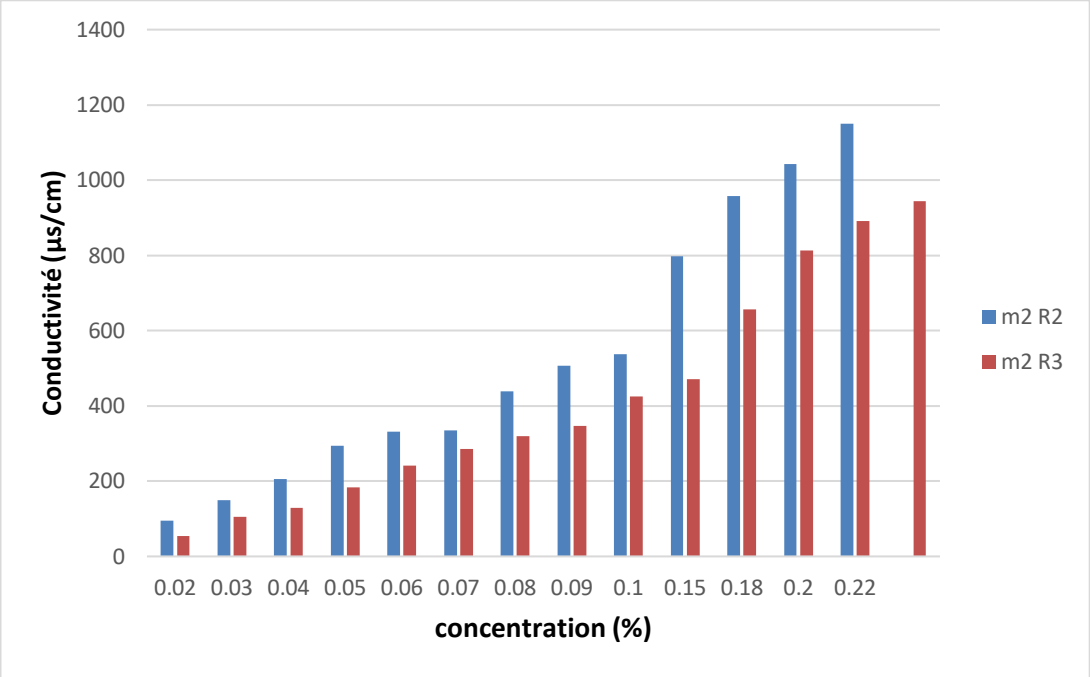


Figure III.6. Variation de la conductivité électrique à 20°C en fonction de la concentration de GXm2R2etGXm2R3.

III.6. MESURE DE LA TURBIDITE

Il faut d'abord savoir que la turbidité est généralement causée par des matières en suspension et des particules colloïdales qui absorbent, diffusent et/ou réfléchissent la lumière, en effet, la turbidité varie selon l'intensité d'un trouble dans le milieu.

Les figures (III.7et III.8) représentent la variation de la turbidité en fonction de la concentration des dérivés de la GX.

On remarque que lors de l'augmentation de la concentration de chaque dérivé de la GX, la turbidité de la solution augmente. Les valeurs de la turbidité augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration de la GX modifiée dans l'intervalle de concentration étudié.

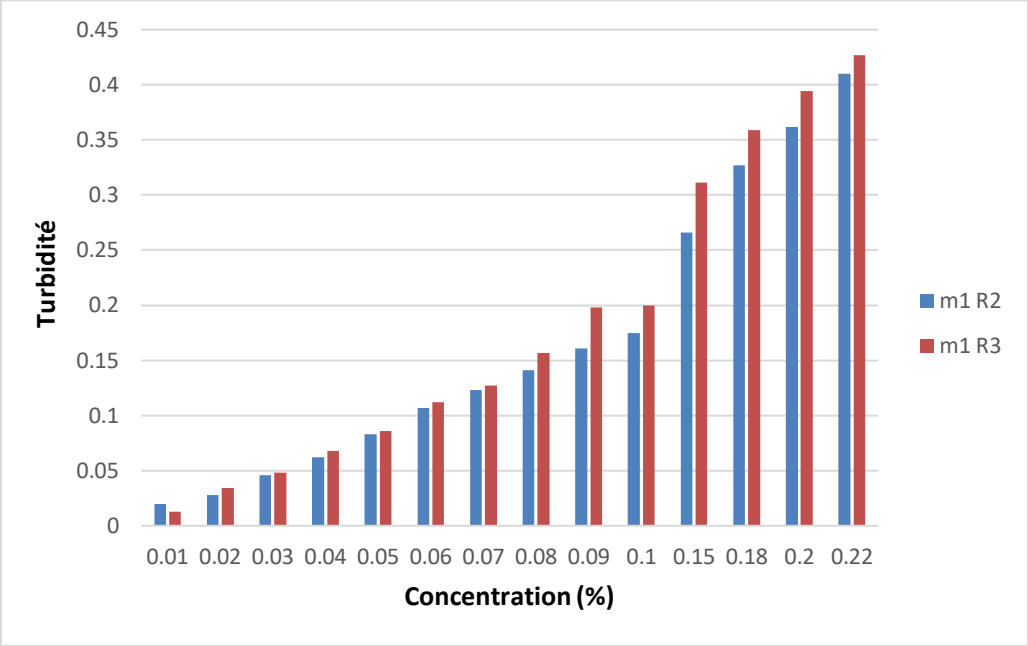


Figure III.7. Variation de la turbidité en fonction de la concentration de la GXm1R2et GXm1R3.

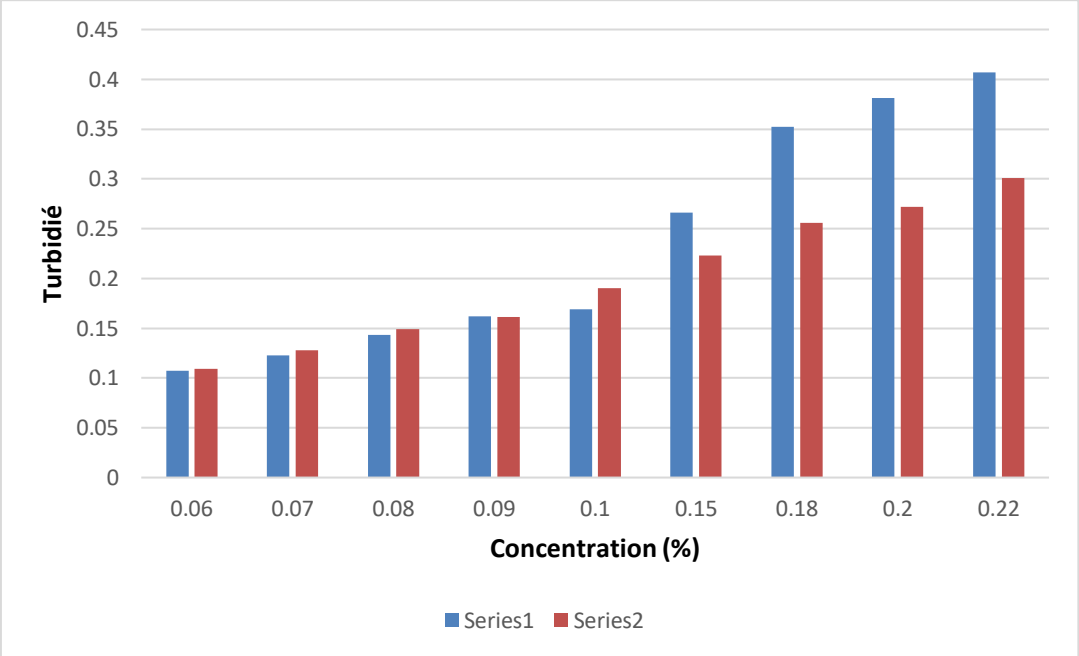


Figure III.8.Variation de la turbidité en fonction de la concentration de GXm2R2et GXm2R3.

III.7. VARIATION DE LA CONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La figure III.9 présente la variation de la conductivité spécifique en fonction de la température des différents dérivés de la GX (GXm1R2, GXm1R3, GXm2R3et GXm2R3).

Les courbes sont formées de deux parties : la partie de basse température qui correspond à une solution saturée contenant uniquement des espèces monomères, oùla conductivité augmente linéairement en fonction de la température. La partie à température plus élevée caractérisée par une faible évolution de la conductivité d'où l'effet de la tepérature sur la conductivité apparait clairement à des faibles températures.

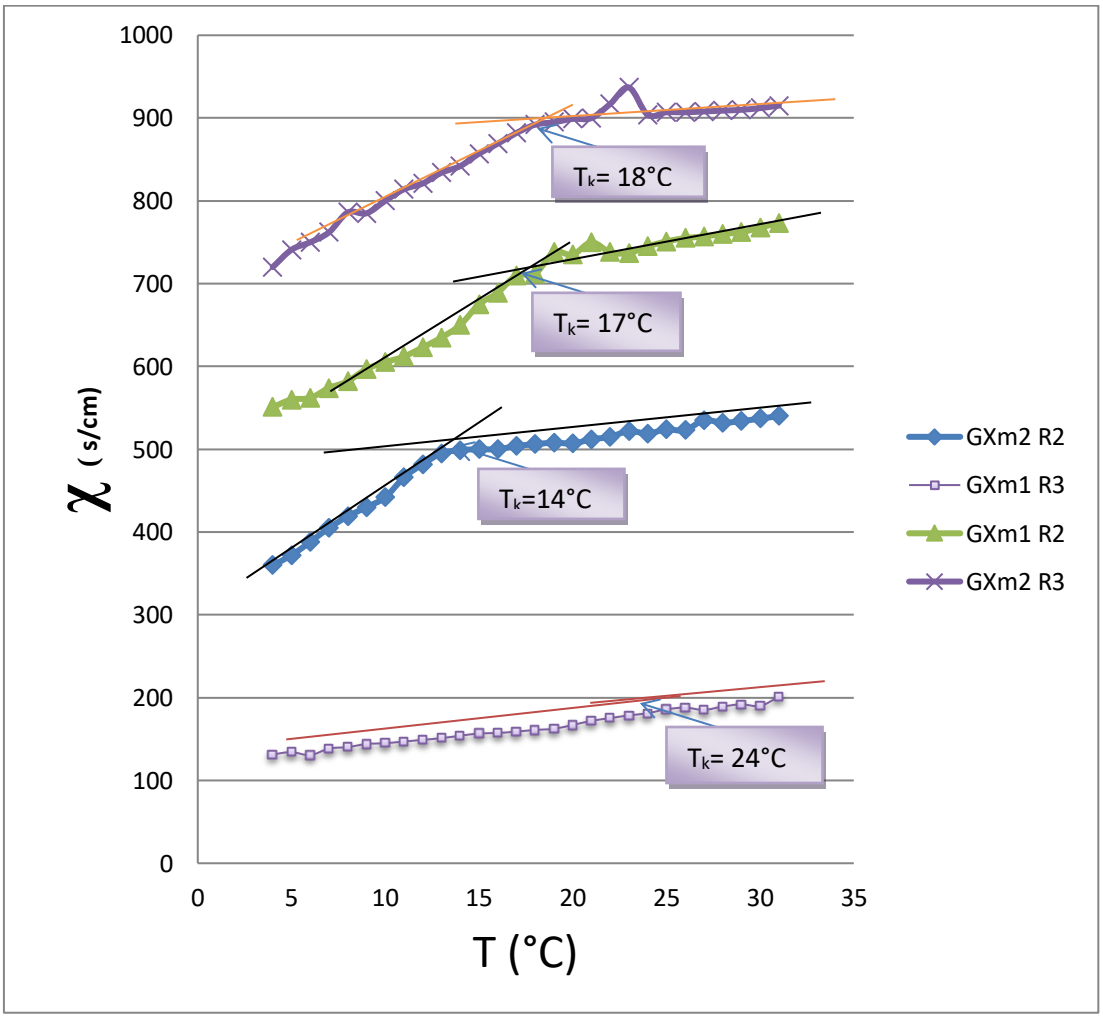


Figure III. 5: Evolution de la conductivité spécifique en fonction de la température pour les quatre dérivés de la GX.

III.8.ETUDE VISCOSIMETRIQUE

Les courbes d'écoulement des solutions en polymères préparées de concentration 1.5% décrivant la variation de la viscosité apparente en fonction de la variation de la vitesse de cisaillement (rotation) sont représentées sur la figure III.10.

On remarque clairement que tous les échantillons montrent une viscosité très élevée à faible taux de cisaillement et un caractère d'amincissement au cisaillement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Ce comportement est typique des fluides viscoélastiques de caractère rhéofluidifiant.

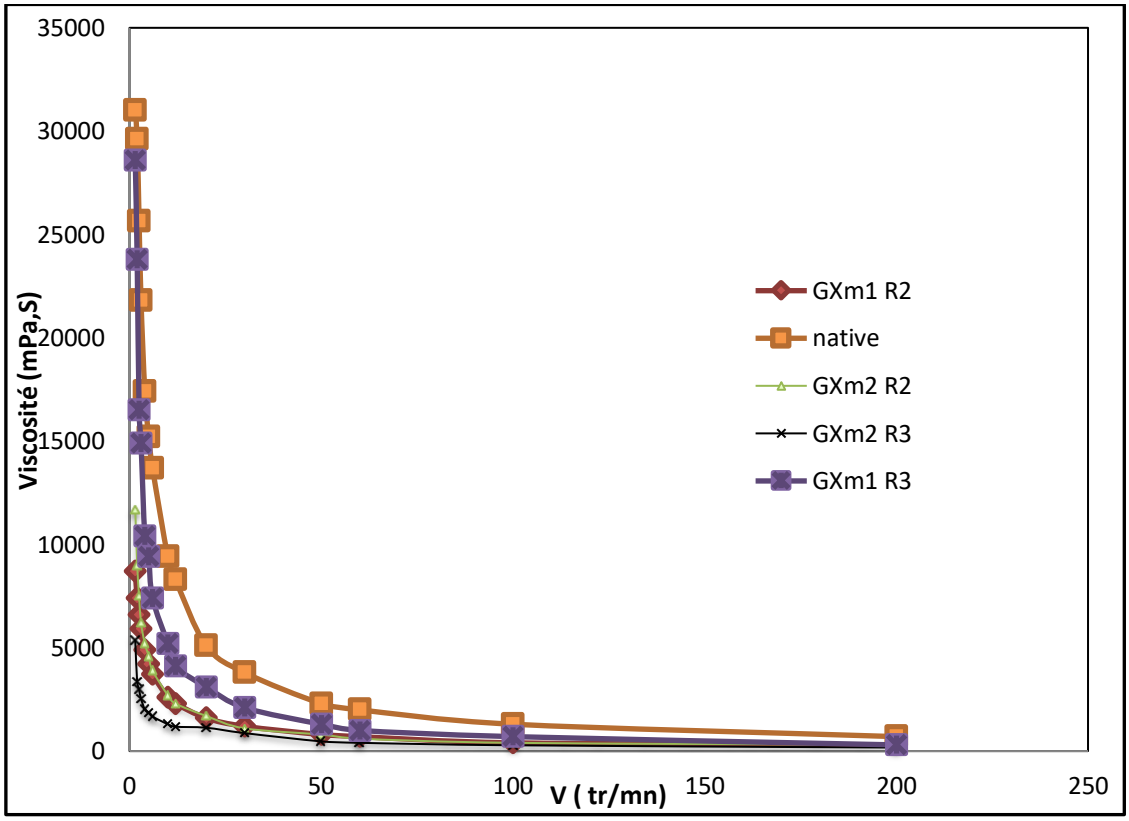


Figure III. 6 : variation de la viscosité apparente en fonction de la variation de la vitesse de rotation de la GX et ses dérivés.

Cette diminution peut être interprétée par larupture des interactions hydrophobes sous l'effet du cisaillement et par l'alignement des chaines dansle sens de l'écoulement[100][101]. Le caractèrerhéofluidifiant est d'autant plus marqué que la longueurdes greffons hydrophobes est importante.

On observe aussi sur ces graphes, que la viscosité de ses dérivés prends des valeurs peu inferieurs en comparant avec la GX native cela peut être interprété par DD de ses dérivés au

cours de leurs modification, en plus laGXm1R3a des valeurs supérieures par rapport aux autres échantillons car le renforcement du comportement rhéofluidifiant peut égalementêtre obtenu en augmentantla densité de greffage ouencore la longueur des séquences hydrophobes au sein des chaines[101][102].

III.9. POUVOIR EMULSIFIANT

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

III.9.1. Aspect macroscopique

Toutes les émulsions préparées sont observées visuellement ; ainsi les principales caractéristiques organoleptiques évaluées sont : l'aspect, l'homogénéité et la couleur.

Les émulsions préparées présentent toutes un aspect crémeux, homogène et plus au moins visqueux avec une couleur blanche (Figure III.11).



Figure III. 7 : Aspect macroscopique de différentes émulsions à base de GX native et de ses dérivés.

III.9.2. Aspect microscopique

La figure III.12, représente les résultats de l'étude microscopique des émulsions préparées à base de 1.5% en polymère, où l'on observe que les émulsions à base dedérivésGXm2R2 et GXm2R3 présentent des aspects microscopiques comparables et meilleurs que les émulsions stabilisées par GX native.

On remarque aussi que les émulsions à base des dérivés sont GXm1R2 et GXm1R3 est un peu différent par rapport à l'émulsion de base de GX native.

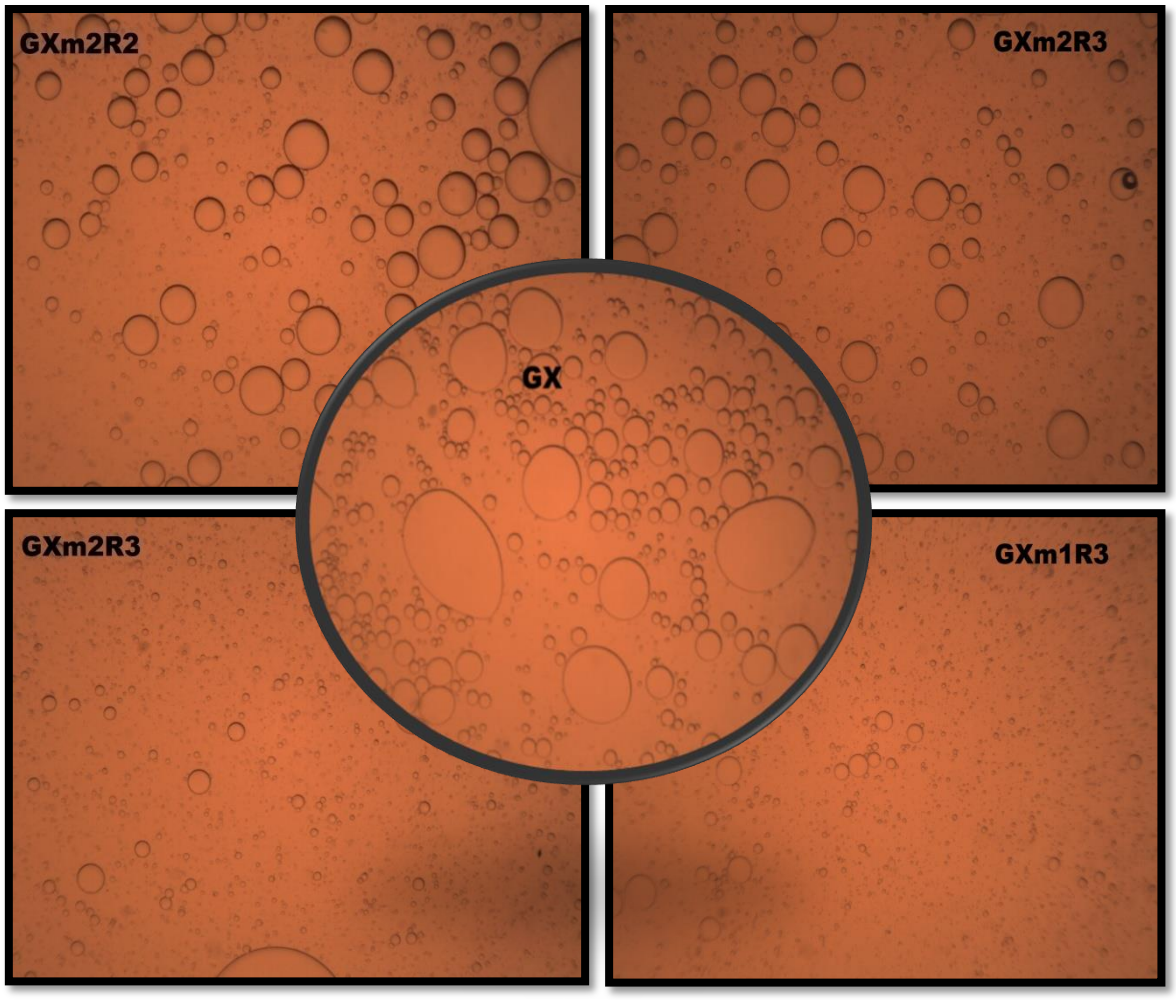


Figure III. 8 : Micrographes des émulsions stabilisées par 1.5% de GX et des dérivé (×10)

III.9.3. Sens des émulsions

Pour lever toute ambiguïté sur le sens d'une émulsion, il convient de réaliser une mesure de conductivité dans un petit dispositif spécifique (la conductivité d'une phase huileuse est inférieure à 10^{-2} µS/cm, alors qu'elle dépasse 10 µS/cm pour une phase externe aqueuse) [103].

Toutes les émulsions obtenues à bases de dérivés GX, GXm1R2, GXm1R3, GXm2R2, GXm2R3 sont de type Huile dans l'eau (H/E), comme en témoignent les résultats de mesure de la conductivité représentés dans le tableau III.2, ci-dessous.

La valeur trop élevée de la conductivité de l'émulsion à base de GX native peut être interprétée par une instabilité de l'émulsion exprimée par un phénomène de coalescence dont la valeur de la conductivité est attribuée à la phase continue (aqueuse).

On remarque également que plus le degré de modification augmente et plus la conductivité augmente, probablement due à leur caractère amphiphile croissant où les macromolécules peuvent s'inter-associer et former des agrégats expulsant la partie hydrophile dans le milieu aqueux.

Tableau III. 2. Résultats des mesures de la conductivité à T= 16.6°C des émulsions de GX et de ses dérivés.

Echantillons	GX	GXm1R2	GXm1R3	GXm2R2	GXm2R3
Conductivité (µS/cm)	544	2.90	11.25	4.42	6.50

.

III.9.4. Etude de stabilité

III.9.4.1. Test de stabilité accélérée par centrifugation

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

La figure III.13présente les émulsions stabilisées par les différents polysaccharides étudiés après le test de centrifugation. On voit donc clairement que les émulsions à base de GXm2R2 et GXm2R3 présentent une stabilité plus importante que l'émulsion stabilisé par GX. Et les émulsions à base de dérivés GXm1R2 et GXm1R3 sont moins stables où elles ont présenté une séparation de phase.

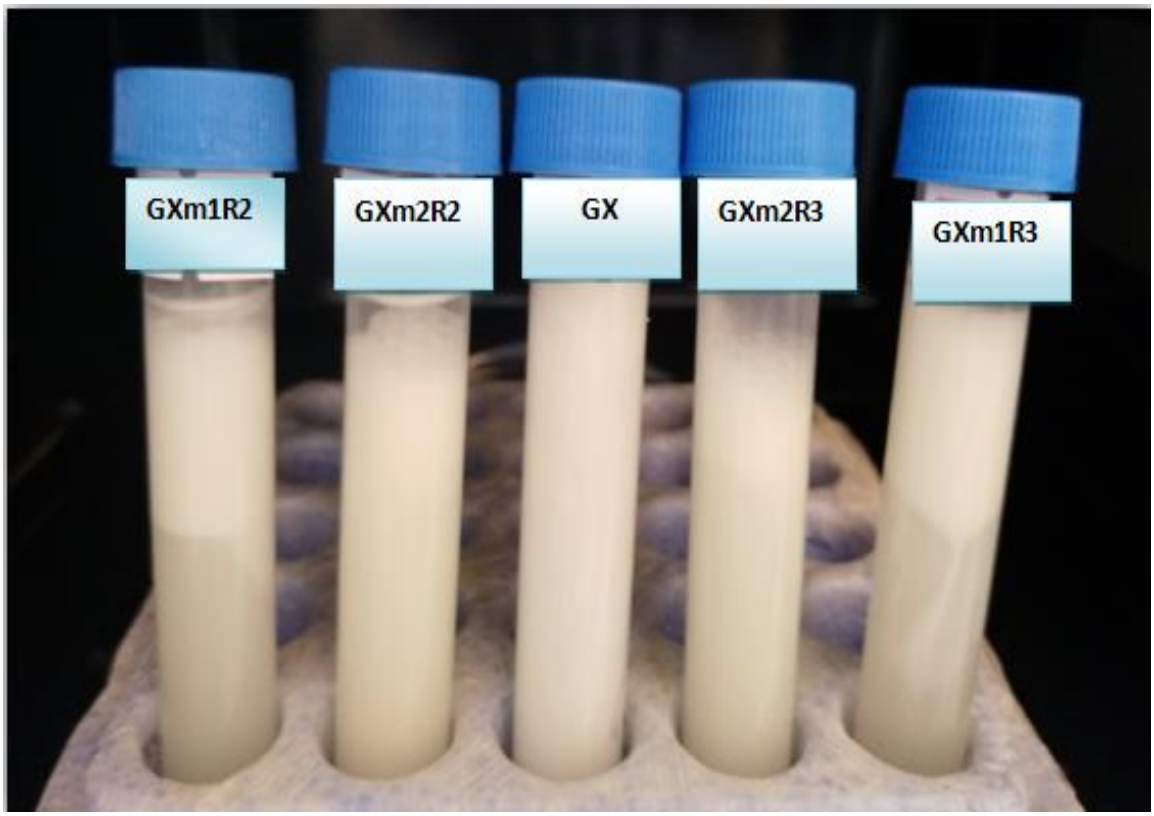


Figure III. 9 : les émulsions stabilisées par la GX et ses dérivés étudiés après centrifugation.

III.9.4.2. Test de stabilité prolongée par la mesure de la turbidité

Ce test est réalisé par UV-Visible pour étudier la stabilité prolongée de l'émulsion où les valeurs de ce test sont représentées dans la figure III.14.

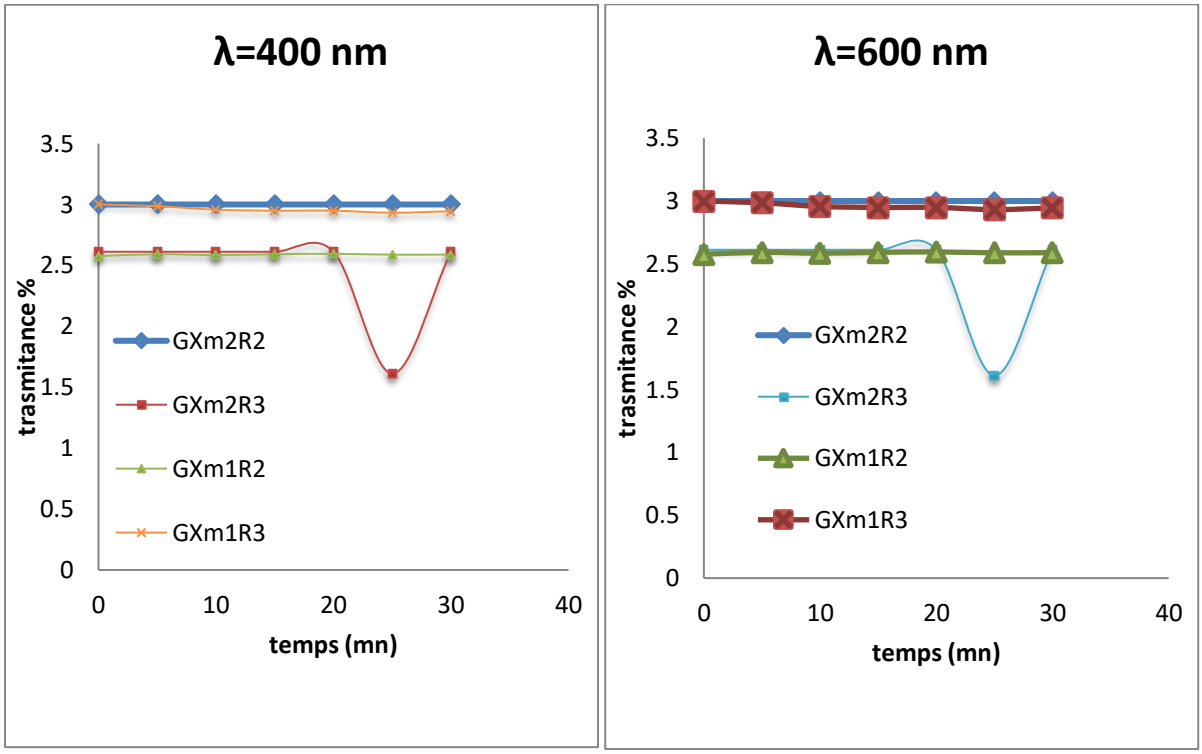


Figure III. 10 : Variation de la transmittance en fonction du temps pour les émulsions stabilisées par les dérivés étudiés.

Les résultats obtenus pour la transmittance n'ont montré aucune variation de ce paramètre en fonction du temps pour les émulsions stabilisées GXm2R2 et GXm2R3. Cependant on remarque des variations pour les émulsions à base de dérivés GXm1R2 et GXm1R3. et même remarque a été enregistré vue que les mesures ont été effectuées toutes les 24h pendant 7 jours.

Il est donc clair d'après les tests effectués que les nouveaux dérivés obtenus par la modification chimique de la GX par la méthodeM2, ont un meilleur effet stabilisant que leurs analogues obtenus par la méthode M1.

III.10. CONCLUSION

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

La modification chimique de la gomme xanthane a été confirmée pour les deux méthodes et les résultats des différents tests physico-chimiques ont montré que la modification par la méthode2 a conduit à un meilleur taux de greffage des chainons hydrophobes. La méthode

M2 est une méthode simple, efficace qui a conduit à l'obtention de nouveaux dérivés de xanthane dotés d'un effet stabilisant appréciable.

L'objectif de ce travail était la modification chimiquede la gomme xanthane qui est un polysaccharide hydrophile largement utilisé dans de nombreux domaines tels que l'agroalimentaire, la cosmétique et la pétrochimie en tant qu'agent viscosifiant, gélifiant, texturant ou encore stabilisant en phase aqueuse. Ses propriétés en solution dépendent notamment de la nature et de la structure chimique des chaînes de ce polysaccharide et peuvent être contrôlées ou améliorées par modification chimique. Dans ce but, on s'est choisi de procéder par deux méthodes pour modifier hydrophobiquement la gomme xanthane (GX) au moyen d'une réaction d'éthérification de williamson en milieu basique.

Les dérivés de la GX issues de cette modification ont tous été soumis à une analyse par FTIR, point de fusion, température de krafft, degré desacetylation, la determination de la CAC et une étude viscosimétrique ainsi qu'une investigation de leur pouvoir émulsifiant par centrifugation etles émulsions formulées à base de ces mêmes biopolymères modifiés ont aussi été soumises à une étude de stabilité.

Tout d'abord, l'analyse FTIR a montré que les dérivés obtenus présentent des pics caractéristiques correspondant à la chaine linéaire carbonée et à l'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H des groupements CH_2et CH_3 avec des intensités importantes.

La détermination quantitative des groupes acétyle du xanthane natif et de ses dérivés chimiquement modifiés, a montrée que les DD de GXm2R2et GXm2R3, présentent des valeurs inférieures par rapport aux autres dérivés (GXm1R2 et GXm1R3).

Les températures de fusion de la GX et de ses dérivés sont différentes. Où les dérivés de même degré de substitution molaire(DSM) ont presque la même T_f.

Les T_f de ces dérivés sont certes inférieures à celle de la GX mais restent dans le même ordre de grandeur. Cela peut être expliqué soit par le greffage des nouveaux groupements hydrophobes sur la chaine de GX ou la présence d'une petite proportion d'impuretés.

Le suivi de la variation de la conductivité et la turbidité de en fonction de la concentration de ces dérivés nous a permis de déterminer la concentration d'agrégation critique CAC qui correspond à une discontinuité plus ou moins nette dans les courbes observées lors des mesures. Toutefois, tout changement du comportement d'une propriété donnée ne correspond pas forcément à une CAC mais peut représenter un point de saturation en polymères PSP.

L'intersection des parties linéaires des courbes de l'évolution de la conductivité spécifique en fonction de la température pour les quatre dérivés de la GX permet de déduire la valeur de Température de krafft qui confirme la formation de la phase micellaire de chaque dérivé en solution.

La viscosité diminue lorsque la vitesse de rotation augmente. Ce comportement est typique des fluides viscoélastiques de caractère rhéofluidifiant.

Ainsi que l'étude de stabilité accélérée par centrifugation des émulsions stabilisées par les différents polysaccharides étudiés a clairement démontré que les émulsions à base de GXm2R2 et GXm2R3 présentent une stabilité plus importante que celles des émulsions stabilisées par les autres dérivés.

La synthèse des dérivés de xanthane obtenus par la M2 a donné de nouveaux polymères modifiés dotés de nouvelles propriétés nettement plus importantes que les dérivés obtenus par la M1.

Les résultats obtenus sont encourageants. Ce travail mérite d'être poursuivi et complété par d'autres tests physico-chimiques tels que l'analyse par spectroscopie de résonnance magnétique du proton pour la détermination précise du degré de substitution (H^1-RMN) ainsi qu'une étude rhéologique approfondie.

[1] **Sinquin C et Colliec-jouault S.** (2014). Les polysaccharides marines et leurs application dans le domaine de la santé. Vol : 50(9). P : 2964-2970.

[2] **Bruneton J.** (2009). Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales. 4éme Ed : Lavoisier. p 45.

[3] **Chouana T.** (2017). Caractérisation structurale et activités biologiques des Polysaccharides d'Astragalus gombo bunge thèses de doctorat. Université Kasdi Merbah d'Ouargla. p 1.

[4] **Stephen A. M., Chumus S. C**., (1995).- Food polysaccharides and their alications. In Food Science and Technology, vol. 67: 377-440. .

[5] **Eric D.**, (1994), Le gellane : Influence de l'hydrodynamique du fermenteur sur sa production, ses caractéristique physico-chimique et ses possibbilité d'application dans les fluides de forage. Thèse de doctorat en Génie des Procédes de l'institut national polytechnique de Lorraine.

[6] **Ayala G G., Malinconico M.,et Laurienzo P.**, (2008). Marine derived polysaccharides for biomedical a lications: chemical modification a roaches. Molecules, vol.13: 2069-2106. .

[7] **Ignat C. M.,** (2012). Compatibilité et co-structuration dans des systèmes contenant des scléroprotéines et des polysaccharides.Thèse de doctorat en Chimie des polymers, l'université de PAU et des Pays de l'Adour. p79.

[8] **Ruff Y.,** (2008). Biopolymeres Dynamiques : Oligo- Et Polysaccharides, p. 308.

[9] **Warrand J.,** (2004). Etude structurale et propriétés en solution des polysaccharides constitutifs de mucilage de lin (Linumusitassimum). Thèse de Doctorat, Université de Picardie jules verne, p.238.

[10] **Lapasin, R.; Pricl, S**.,(1995). Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications, 1st ed; Chapman & Hall: Cornwall, pp 267–307.

[11] **Pérez, S.; Kouwijzer, M.; Mazeau, K.; Engelsen, S. B.,**(1996). Modeling Polysaccharides: Present Status & Challenges, pp 307–321. .

[12] **Whistler, R. L.**,(1993). 'Introduction to Industrial Gums' in Industrial Gum: Polysaccharides and Their Derivatives, 3rd ed; Whistler, R. L. and BeMiller, J. N., Ed.; Academic Press, Inc.: San Diego, pp 1–19.

[13] **Moussard**, (2006). Biochimie et biologie moleculaire. UE1 première année des études de santé, Boecla. pp57-60.

[14] **Delattre C.,** (2005). Stratégie d'obtention d'oligosaccharides anioniques par dégradation enzymatique de gluconate. Thèse de doctorat. Science Biochimie Génie Enzymatique. Université de Picardie Jules Verne. France. pp 4-11.

[15] **Andersson, R., Westerlund, E., & Åman, P.**, (2006). Cell-Wall Polysaccharides: Structural, Chemical, and Analytical Aspects. In A.-C. Eliasson (Ed.), Carbohydrates in Food (2 ed., pp. 129-166). Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC. .

[16] **Keegstra, K.** (2010). Plant Cell Walls. Plant Physiology, p 483-486.

[17] **Reis D., vian B., Bajou C.**, (2006). Biochimie alimentaire. Le monde des fibres. Éd : Belin. p305.

[18] **Chang C., He M., Zhou J., Zhang L.,(**2011). 'Swelling Behaviors of Ph- and Salt-Responsive Cellulose-Based Hydrogels' Macromolecules, 44, 1642–1648.

[19] **Kabir C. S., Stanislav J. F.,**(1980).'Effectiveness of Polymer Floods in Oil Recovery' Polymer, 21, 564–568.

[20] **Nacher V. M., Ballesteros N, Canales A, Rodriguez S., Perez S., Prieto A, Aznar R., Lopez P., (**2015). Dextrans produced by lactic acid bacteria exhibit antiviral and immunomodulatory activity against salmonid viruses. Carbohydrates.

[21] **Margaritis, A., Zajic, J. E.**, (1978). Mixing, mass transfer, and scale-up of polysaccharide fermentations. Biotechnology and Bioengineering, 20(7), 939-1001.

[22] **Kennedy F., BradshawJ.,** (1984). Production, properties and applications of xanthan. Progress in Industrial Microbiology, 19: 319-371.

[23] **Sworn G.,** (2009). "Xanthan gum," Handb. Hydrocoll.Ed :2, pp. 186–203.

[24] **Moorhouse, R., Walkinshaw D., Arnott S.,** (1977). Xanthan Gum-Molecular Conformation and Interactions. in: Extracellular Microbial Polysaccharides, Vol. 45, American Chemical Society. Washington, D.C., pp.90-102.

[25] http://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohydrates2.html

[26] **Garcıa-Ochoa F., Santos E., Casas A., Gomez E.,** (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. Biotechnology Advances, 18(7), 549-579.

[27] **Pelletier E., Viebke C., Meadows J., Williams A.** (2001). A rheological study of the order-disorder conformational transition of xanthan gum. Biopolymers, 59(5), 339-346..

[28] **Southwick, G., Jamieson, M., Blackwell J.,** (1981). Quasi-elastic light scattering studies of semidilute xanthan solutions. Macromolecules, 14(6), 1728-1732.

[29] **Tako M., Teruya T., Tamaki Y., Ohkawa K.,** (2010). Co-gelation mechanism of xanthan and galactomannan. Colloid Polymer Science, 288(10), 1161-1166.

[30] **Paoletti S., Smidsrod O., Grasdalen H.,** (1984) Thermodynamic stability of the ordered conformation of carrageenau polyelectrolytes,Biopolymers23,1771-1794.

[31] **Morris V.,** (2006). Bacterial Polysaccharides. in: Food Polysaccharides and Their Applications, CRC Press. Boca Raton, pp.413-454.

[32] **Fareez I., Lim S., Mishra K., Ramasamy K.,** (2015). Chitosan coated alginate–xanthan gum bead enhanced pH and thermotolerance of lactobacillus plantarum, international journal of biological macromolecules, , 72, 1419-1428.

[33] **Hazirah N., Isa N., Sarbon M.,** (2016). Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. Food Packaging and Shelf Life, 9, 55-63.

[34] **Palaniraj A., Jayaraman V.,** (2011). Production, recovery and applications of

xanthan gum by Xanthomonas campestris. Journal of Food Engineering, 106(1), 1-12.

[35] **Mittal H., Parashar V., Mishra B., Mishra K.,** (2014). Fe3O4 MNPs and gum xanthan based hydrogels nanocomposites for the efficient capture of malachite green from aqueous solution. Chemical Engineering Journal,255, 471-482.

[36] **Mittal H., Kumar V., Ray S.,** (2016). Adsorption of methyl violet from aqueous solution using gum xanthan/Fe 3 O 4 based nanocomposite hydrogel. International Journal of Biological Macromolecules, 89, 1-11.

[37] **Faria S., Petkowicz L., Morais L., Terrones H.,Resende M., França P., Cardoso L.,** (2011). Characterization of xanthan gum produced from sugar cane broth. Carbohydrate Polymers, 86(2). 469–476.

[38] **Chang I., Im J., Prasidhi K., Cho C.,** (2015). Effects of Xanthan gum biopolymer on soil strengthening. Construction and Building Materials, pp 65-72. .

[39] **Jian H., Zhu L., Zhang W., Sun D., Jiang J.,** (2012). Galactomannan (from Gleditsia sinensis Lam.) and xanthan gum matrix tablets for controlled delivery of theophylline: In vitro drug release and swelling behavior. Carbohydrate Polymers, 87(3), 2176. .

[40] **Shalviri A., Liu Q., Abdekhodaie J., Wu Y.,** (2010). Novel modified starch–xanthan gum hydrogels for controlled drug delivery: Synthesis and characterization. Carbohydrate Polymers, 79(4), 898-907. .

[41] **Rosalam S., England R.,** (2006). Review of xanthan gum production from unmodified starches by Xanthomonas comprestris sp. Enzyme and Microbial Technology, 39(2), 197-207.

[42] **Billa N., Kah-Hay Y., Mohamed Ali K., Alias O.,** (2000). Gamma scinti graphic study of the gastrointestinal transit and in vivo dissolution of a controlled release diclofenac sodium formulation in xanthan gum matrices. International Journal of Pharmac.

[43] **Sandford A., Baird J., Cottrell W.,** (1981). Xanthan gum with improved dispersibility, In: Solution Properties of Polysaccharides, ACS Symposium Series, Vol. 150, pp.31-41, San Diego

[44] **Van Krevelen W.,** (1976). Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chem. Structure. Elsevier Scientific Publications.

[45] **Su L., Ji K., Lan Z., Dong Q.,** (2003). Chemical modification of xanthan gum to increase dissolution rate. Carbohydrate Polymers, 53(4), 497-499.

[46] **Hoepfner M., Herbert P., Reng A., Schmidt C.,** (2002). Encyclopedia of excipients for pharmaceuticals, cosmetics and related areas (5th ed.). Aulendorf: Edito Cantor Verlag.

[47] **Ceulemans J., Vinckier I., Ludwig A.,** (2002). The use of xanthan gum in anophthalmic liquid dosage form: rheological characterization of the interactionwithmucin. Journal of Pharmaceutical Sciences, 91(4), 1117–1127.

[48] **Vermani K., Garg S.,Zaneveld J.,** (2002). Assemblies for in vitro measurementofbioadhesive strength and retention characteristics in simulated

vaginalenvironment. Drug Development and IndustrialPharmacy, 28(9), 1133–1146.

[49] **Chen H., Chang X., Du D., Li J., Xu H., Yang X.,** (2006). Microemulsion-basedhydrogel formulation of ibuprofen for topical delivery. International Journal of Pharmaceutics, 315(1-2), 52–58.

[50] **Patel N., Craddock L., Staniforth N., Tobyn M., Welham M.,** (2001).Spray-dried insulin particles retain biological activity in rapid in-vitro assay.Journal of Pharmacy and Pharmacology, 53(10), 1415–1418.

[51] **Esquenet C., Buhler E.,** (2001). Phase behavior of associating polyelectrolyte polysaccharides. L'aggregation process in dilute solution. Macromolecules, 34(15) ,5287-5294.

[52] **Roy A., Comesse S., Grisel M., Hucher N., Souguir Z., Renou F.,** (2014). Hydrophobically modi ed xanthan: An amphiphilic but not associative polymer. Biomacromolecules, 15(4),1160-1170.

[53] **Colinet I., Dulong V., Hamaide T., Cerf L., Picton L.,** (2009). Unusual rheological properties of a new associative polysaccharide in salt media. Carbohydrate Polymers, 77(4),743-749.

[54] **Dulong V., Cerf L., Picton L., Muller G.,** (2006). Carboxymethylpullulan hydrogels with a ionic and/or amphiphilic behavior: Swelling properties and entrapment of cationic and/or hydrophobic molecules. Colloids and Surfaces.

[55] **Dulong V., Mocanu G., Picton L., Cerf L.,** (2012). Amphiphilic and thermosensitive copolymers based on pullulan and je amine R : Synthesis, characterization and physicochemical properties. Carbohydrate Polymers, 87(2),1522 - 1531.

[56] **Yang L., Zhang B., Wen L., Liang Q., Zhang M.,**(2007). Amphiphilic cholesteryl grafted sodium alginate derivative: Synthesis and self-assembly in aqueous solution. Carbohydrate Polymers, 68(2),218- 225.

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

[58] **Zody M., Morgan E.,**(2001) Hydrohobically modified hydroxybytyl ethers of polygalactomannan. CA2023215. .

[59] **Bo J., Auzély-velty R.,** "Hydrophobically Modified Derivatives of Polysaccharides," p. 137, 2011.

[60] **Hamcerencu M., Desbrieres J., Popa M., Riess G.,** (2009). Stimuli-sensitive xanthan derivatives/n-isopropylacrylamide hydrogels: In uence of cross-linking agent on interpenetrating polymer network properties. Biomacromolecules, 10(7),1911-1922.

[61] **Kumar A., Singh K., Ahuja M.,** (2009). Xanthan-g-poly(acrylamide): Microwaveassisted synthesis, characterization and in vitro release behavior. Carbohydrate Poly- mers, 76(2):261- 267.

[62] **Mendes C., Baran T., Nunes C., Coimbra A., Azevedo S., Reis L.,** (2011). Palmitoylation of xanthan polysaccharide for self-assembly microcapsule formation

and encapsulation of cells in physiological conditions. Soft Matter, p7.

[63] **Milas M., Rinaudo M.,** (1986). Properties of xanthan gum in aqueous solutions: Role of the conformational transition. Carbohydrate Research, 158(0),191 - 204.

[64] **El-Faham A., Albericio F.,** (2011). Peptide coupling reagents, more than a letter soup. Chemical reviews, 111(11),6557-6602.

[65] **Becher P.,** (1965). Emulsion: Theory and practice. 2nd Edition. R.E. Krieger Pub. Co., Malabar, Florida, p440.

[66] **Clausse D., Daniel-David D., Gomez F., Komunjer L., Pezon I., Dalmazzone C., Noik C.,** (2007). Emulsion stability and interfacial properties - Application to complex emulsions of industrial interest. in : Tadros, T.F. (Ed), Wiley- VCH Pub, Weinheim.

[67] **Ratisbonne-Zafimahova K. A.,** (2013) "Formulation d'un adjuvant phytosanitaire sous forme d'émulsion et optimisation de la pulvérisation," Http://Www.Theses.Fr.

[68] **Canslier J.P., Poux M.,** (2004) . Procédés d'émulsification , Mécanismes de formation des émulsions. Techniques de l'Ingénieur, Ref. J 2 152.

[69] **Griffin W.C.,** (1949). Classification of surface-active agents by HLB. Journal of the Society Cosmetic Chemists, 1, 311-326. .

[70] **Davis H. T.,** (1994). Factors determining emulsion type : hydrophile-lipohile balance and beyond (facteurs determinant le type des emulsions : la balance lipophile-hydrophile). Colloîds and Surfaces A, 91, 9-24. .

[71] **Griffin W. C.,** (1954). Calculation og HLB values of non-ionic surfactants (Calcul des valeurs HLB des tensioactifs non-ioniques). Journal of Society of Cosmetic Chemists, 5, 249-256.

[72] **Orechioni A., Puissieux F., Seiller M.,** (1983). Notions de HLB et HLB critique. Galenica 5, Les systèmes dispersés, vol.1 : Agents de surface et émulsions, Puisieux F. et Seiller M. éd., Tech. & Doc. Lavoisier.

[73] **Marquez A. L., Medrano A., Panizzolo L.A., Wagner J. R.,** (2010). Effect of calcium salts and surfactant concentration on the stability of water-in-oil (W/O) emulsions prepared with polyglycerol polyricinoleate. Journal of Colloids and Interface Science. .

[74] **Long Z., Zhao M., Zhao Q., Yang B. Liu L.,** (2012). Effect of homogenisation and storage time on surface and rheology properties of whipping cream. Food Chemistry 131, 748-753.

[75] **Horn A. F., Nielsen N. S., Jensen L. S., Horsewell A., Jacobsen C.,** (2012). The choice of homogenisation equipement affects lipid oxidation in emulsions. Food Chemistry, 134, 803-810. .

[76] **Heffernan S. P., Kelly A. L., Mulvihill D. M., Lambrich U., Schuchmann H. P.,** (2011). Efficiency of a range of homogenisation technologies in the emulsification and stabilization of cream liqueurs. Innovative Food Science and Emerging Technologies, p12.

[77] **Knoth A., Scherze I., Muschiook H.,** (2005). Stability of water-in-oil emulsions containing phosphatidylcholine-depleted lecithin. Food Hydrocolloids, 19, 635-640. .

[78] **Vladisavjevic G. T., Lambrich U., Nakajima M., Schubert H.,** (2004). Production of W/O emulsions using SPG membranes, ceramic a-aluminium oxide membranes, microfluidizer and a silicon microchannel plate - a comparative study. Colloîds and Surfaces A .

[79] **Medina J., Salvados A., Del -Pozo A.,** (2001). Use of ultrasound to prepare lipid emulsions of lorazepam dor intravenous injection. International Journal of Pharmaceutics 216, 1-8.

[80] **Charcosset C.,** (2009). Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food industry. Journal of food engineering, 92, 241-249.

[81] **Joscelyne S. M., Tragardh G.,** (2000) . Membrane emulsification - a literature review. Journal of Membrane Science 169, 107-117.

[82] **Afnor**, (1986). Recueil de normes françaises : agents de surface, detergents, savons Paris - La Défense. http://www.afnor.fr. .

[83] **Drelich A., Gomez F., Clausse D., Pezron I.,** (2010) . Evolution of water-in-oil emulsions stabilized with solid particles. Influence of added emulsifier. Colloids and Surfaces A: Physicochemiacl and engineering Aspects,, 365, 171-177. .

[84] **Felton P. G.,** (1990)., A review of the Frauhifer diffraction particle-sizing technique. Liquid Particle Size Measurement Techniques: 2nd Volume, ASTM STP 1083, E. Dan Hirleman, W. D. Bachalo and Philip G. Felton, Eds., American Society for Testing and Materi.

[85] **Mie G.,** (1908). Beiträge zur optik trüber median, speziell kolloidaler metllösungen. Annalen der Physik (english translation edited by Royal Aircraft Establishment, 1976), 25, 377-445.

[86] **Aronson M. P., Petko M. F.,** (1993). Highly concentrated water-in-oil emulsion : Influence of electrolytes on their properties and stability. Journal of Colloid and Interface Science, 159, 134 - 149.

[87] **Vanapelli S. A., Palanuwech J,. Coupland J. N.,** (2002). Stability of emulsions to dispersed phase cristallization: effect of oil type, dispersed phase volume fraction, and cooling rate. Colloids and Surfaces A: Physicochemiacl and engineering Aspects,, 2. .

[88] **Aronson M. P., Ananthapadmnanabhan K., Petko M. F., Palatini D. K.,** (1994). Origins of freeze-thaw instability in concentrated water-in-oil emulsions. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspect, 85, 199 - 210. .

[89] **Mohammed R. A., Bailey A. I., Luchkman P. F., Taylor S. E.,** (1994). The effect of demulsifiers on the interfacial rheology and emulsion stability of water-in-crude oil emulsions. Colloid and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 91, 129-1.

[90] **Brochette P.,** (1999). Emulsification - Elaboration et étude des émulsions. Techniques de l'Ingénieur, Ref. J 2150.

[91] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge

[92] http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir-754

[93] https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=ULnDCQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA29&dq=S.+Balaghi,+(2015),+Development+of+Rheo-Additives+and+their+Applications+in+Food+Technology,+ISBN

[94] **Morariu S., Bercea M., Brunchi C., Morariu S.,** Phase separation in Xanthan solutions, vol. 52, pp. 569–576, 2018.

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

[96] **Abram T., Chfaira R.,** (2015) . "Etude de la solubilisation micellaire ionique d ' un polluant organique , cas du phénol (Study of micelle solubilization ionic of an organic pollutant case of phenol)," vol. 6, no. 2, pp 491–498.

[97] **Lii C., Liaw S., Tomasik P.,** (2003). Xanthan gum-ovalbumin complexes from electrosynthesis and coacervation, vol. 12, no. 3, pp. 25–29.

[98] https://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/table-infra-rouge

[99] https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Raoult

[100] **Bataille I., Huguet J., Muller G., Mocanu G., Carpov A.,** (1997), Associative behaviour of hydrophobically modified carboxymethylpullulan derivatives. International Journal of Biological Macromolecules, 20, 179-191.

[101] **Volpert E., Selb J., Candau F.,** (1996). Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization. Macromolecules , 29, 1452-1463.

[102] Candau F., Selb J., (1999). Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization. Advances in Colloid and Interface Science, 79, 149-172.

[103] **Khalil A., Universite L., Bernard C.,** (2013) Etude expérimentale d 'un procédé de cristallisation en émulsion huile dans eau : application au distéarate d ' éthylène glycol.

[104] http://tpedentifrice.e-monsite.com/pages/etudes-scientifiques-dentifrices-industriels.html