UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **:**

Master En Chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :
Benyahia Fatima Zohra
Chergui Hayat

Thème :

FONCTIONNALISATION D'UN BIOPOLYMERE EN VUE D'AMELIORER SES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES

Soutenu publiquement/ le : 21/06 /2022, devant le jury composé de :

Madani Leila	Grade : MCB	Etablissement	Président
Mimi Nassiba	Grade : MCB	Etablissement	Examinateur
Zouambia Yamina	Grade : MCA	Etablissement	Encadreur
Maachou Hamida	Grade : MCA	Etablissement	Co-encadreur

Année universitaire : 2021/2022

ملخص

الهدف من هذا العمل هو التفعيل الكيميائي لاثنين من البوليمرات الحيوية (البكتين و الزانثان) عن طريق التوسط في وجود الأمونيا لتحسين خصائصهما الفيزيوكيميائية. كما تم إجراء إزالة ميثيل البكتين في الوسط الحمضي. خضعت مشتقات الزانثان والبكتين التي تم الحصول عليها لاختبارات فيزيائية كيميائية مختلفة (FTIR، القابلية للذوبان، نشاط الاستحلاب، استقرار المستحلب، إلخ.). مشتقات الأميد بكتين قابلة للذوبان جزئيًا في الماء في درجة حرارة الغرفة، في حين أن مشتقات الزانثان قابلة للذوبان تمامًا. يكشف التحليل الطيفي FTIR عن وجود قمم جديدة تؤكد تخفيف البوليمرين الحيويين وانخفاض كثافة الذروة عند 1730 سم$^{-1}$ مما يدل على نزع ميثيل البكتين بواسطة حمض الهيدروكلوريك. تنخفض درجة الأسترة لجميع البكتين المغير (30٪ ~ 59٪) مقارنة بدرجة البكتين الأصلي (70.31٪). تظهر مشتقات زانثان نشاطًا مستحلبًا معتدلًا (53.33٪) وهو أعلى قليلاً من نشاط زانثان الأصلي (50٪).

الكلمات المفتاحية : البوليمرات الحيوية، الوساطة، القابلية للذوبان، نشاط الاستحلاب

Résumé

L'objectif de ce travail est la fonctionnalisation par voie chimique de deux biopolymères (pectine et xanthane) par une amidation en présence d'ammoniaque en vue d'améliorer leurs propriétés physicochimiques. La déméthylation de la pectine en milieu acide a été également effectuée. Les dérivés de xanthane et de pectine obtenus ont été soumis à différents tests physico-chimiques (FTIR, solubilité, activité émulsifiante, stabilité des émulsions……, etc.). Les dérivés de la pectine amidés sont partiellement solubles dans l'eau à la température ambiante, alors que les dérivés du xanthane sont totalement solubles. La spectroscopie FTIR révèle la présence de nouveau pics confirmant l'amidation des deux biopolymères et la diminution de l'intensité du pic à 1730 cm^{-1} certifiant la déméthylation de la pectine par l'acide chlorhydrique. Le degré d'estérification de toutes les pectines modifiées (30% ~59%) diminue par rapport à celui de la pectine native (70.31%). Les dérivés du xanthane marquent une activité émulsifiante modérée (53.33%) qui est légèrement supérieure à celle du xanthane natif (50%).

Mots clés : Biopolymères, amidation, solubilité, activité émulsifiante.

Abstract

The objective of this work is the chemical functionalization of two biopolymers (pectin and xanthan) by an amidation in the presence of ammonia to improve their physicochemical properties. Demethylation of pectin in acid medium was also performed. The xanthan and pectin derivatives obtained were subjected to various physicochemical tests (FTIR, solubility,

emulsifying activity, emulsion stability, etc.). Amide pectin derivatives are partially soluble in water at room temperature, while xanthan derivatives are completely soluble. FTIR spectroscopy reveals the presence of new peaks confirming the amidation of the two biopolymers and the decrease in peak intensity at 1730 cm-1 certifying the demethylation of pectin by hydrochloric acid. The degree of esterification of all modified pectins (30% ~59%) decreases compared to that of native pectin (70.31%). Xanthan derivatives show a moderate emulsifying activity (53.33%) which is slightly higher than that of native xanthan (50%).
Keywords: Biopolymers, amidation, solubility, emulsifying activity.



Remerciement

Tout d'abord, nous voudrons exprimer notre sincère remerciement et notre gratitude à Dieu pour nous avoir aidées et nous avoir données la force de mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer toute nos reconnaissances à notre directrice de mémoire **« Dr.zouambia.y»** Pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Merci à **Dr.Maachou.H** pour ces conseils avisés à la réalisation de ce travail.

Un remerciement spécial va au membre de jury qui nous fait l'honneur de juger ce travail.

Nous désirons aussi remercier les professeurs de l'université de Médéa, qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite de nos études universitaires.

Enfin, Nous voudrons aussi exprimer notre reconnaissance à nos parents, ceux qui avaient le plus grand mérite de nous avoir encouragés et motivés à continuer à travailler et à accomplir le mémorandum, et aussi au nous amis et collègues qui nous ont fourni tout le soutien moral et matériel pour accomplir le travail.





Dédicace

Je dédie ce travail à tous les membres de ma famille, surtout à mes parents, et mes frères.

Sans oublier mes amis khawthar, Fadhila, Rihab, Sarah, Ihssan et tous ceux que je ne peux pas citer ici car la liste serait trop longue.

Je remercie mon collège Hayet pour de ses efforts pour que cela fonctionne.

FATIMA/Z



Dédicace

Avant de dédier ce travail,

Je remercie d'abord mon Dieu le tout puissant qui m'a aidé à le réaliser

A mon très chère Parents

A mes très chers Frères et sœurs

A Tous mes amies : Amira, Noura, Faiza, Sakina, Nawal, Hasnaa ..... Sur tout Yassmine et Khadîdja

Je remercie ma collègue de classe Z.Ayoub

A mon cher binôme Fatima.

Mon promo chimie macromoléculaire 2021/2022.

Hayet

Sommaire

الملخص

Résumé

Abstract

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale……..1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Biopolymères……3

I.1.1. Définition des biopolymères……..3

I.1.2. Familles des biopolymères……3

I.1.3. Types de biopolymères……..3

I.1.3.1. Biopolymères issus de la pétrochimie……3

I.1.3.2. Biopolymères issus de ressources renouvelables……...3

I.1.4. Propriétés des biopolymères……..4

I.1.4.1. Biodégradabilité des biopolymères……4

I.1.4.2.Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères……4

I.1.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité……...5

I.1.5. Application des biopolymères……...5

I.2. Polysaccharides……6

I.2.1. Définition des polysaccharides…….....6

I.2.2. Classification des polysaccharides……6

I.2.2.1. Selon leur composition en monomères……...……6

I.2.2.2. Selon l'origine……7

I.2.2.3. Selon leur fonction biologique……8

I.2.3. Types des polysaccharides……8

I.2.4. Applications de différents polysaccharides……8

I.3. Modification chimique d'un biopolymère……9

I.3.1. Buts de modifications des polymères……...9

I.3.2. principales réactions de modification chimique d'un polymère……10
I.4. Polymères amphiphiles……...10
I.4.1. Définition……10
I.4.2. Structure des polymères amphiphiles…….....11
I.4.3. Classification des polymères amphiphiles……...11
I.4.4. Propriétés des polymères amphiphiles……12
I.5. Modification chimique du xanthane et de pectine…….……12
I.5.1. Modification chimique de xanthane……12
I.5.2. Modification chimique de pectine……...13
I.6. Biopolymères étudiés ……...……14
I.6.1. Gomme de Xanthane …….….14
I.6.1.1. Origine de xanthane……..14
I.6.1.2. Définition ……14
I.6.1.3. Structure chimique de xanthane……15
I.6.1.4. Application de xanthane……...……16
I.6.2. Pectine……..17
I.6.2.1. Définition……..…17
I.6.2.2. Principale source de la pectine……..…17
I.6.2.3. Structure de pectine……..17
I.6.2.4. Rôle de pectine ……...…….18
I.6.2.5. Nomenclatures des substances pectiques……..19
I.6.2.6. Types de pectines…….……19
I.6.2.7. Propriétés physico-chimiques des substances pectiques…….….19
I.6.2.7.1. Masse moléculaire des pectines……20
I.6.2.7.2. Degré de méthylation DM ……20
I.6.2.7.3. Degré d'acétylation……...…….20
I.6.2.7.4. Solubilité et précipitation des pectines…….…….20
I.6.2.7.5. Viscosité des pectines en solution…….…21
I.6.2.7.6. Propriétés gélifiantes…….…21
I.6.2.7.7. Dégradation des pectines……...21
I.6.2.7.8. Degré d'amidation……21
I.6.2.8. Domaines d'applications……..21

Chapitre II: Etude expérimentale

II.1.Introduction……23

II.2. Produits et matériels ……23
II.3.Caractérisation physicochimique des biopolymères……..24
II.3.1. Aspect général……....24
II.3.2. Détermination de la teneur en humidité des deux biopolymères……...24
II.3.3. Détermination du taux de cendres des deux biopolymères……25
II.3.4. Détermination du point de charge nulle des deux biopolymères……...25
II.3.5.Détermination du degré d'estérification de la pectine……26
II.3.6. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)……27
II.4. Modification chimique des deux biopolymères……....29
II.4.1. Amidation en présence d'ammoniaque……29
II.4.2. Déméthylation de la pectine par l'acide chlorhydrique……31
II.4.3. Calcul du rendement……..33
II.5.Caractérisation physicochimique des dérivés de la pectine et du xanthane……..……33
II.5.1. Test de solubilité…….....33
II.5.2. Degré d'estérification des dérivés de pectine……34
II.5.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR des dérivés synthétisés……35
II.5.3.1. Cas des pectines modifiées……..35
II.5.3.2. Cas des dérivés du xanthane amidés……...40
II.5.4. Pouvoir émulsifiant des dérivés des biopolymères synthétisés……..41
Conclusion générale……42
Références bibliographiques

Liste Des Figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Exemple d'association des polymères amphiphiles en solution.

Figure I.2 : Différentes structures de polymères amphiphiles :

a: Copolymères à bloc, **b:** Etoiles, **c:** Copolymères à structure en peigne aérée, **d:** Dendrimères, **e :** Copolymères alternés, **f :** structure en peigne dense.

Figure I.3 : La structure chimique du xanthane.

Figure I.4 : Schéma de la structure principale de la pectine.

Chapitre II : Etude expérimentale

Figure II.1 : Poudre de : Pectine (A) et Xanthane (B).

Figure II.2 : Variation du PH_f en fonction du PH_i.

Figure II.3 : Spectre FTIR de la pectine.

Figure II.4 : Spectre FTIR du Xanthane.

Figure II.5 : Différentes étapes du processus d'amidation du biopolymère.

Figure II.6 : Différentes étapes impliquées dans la déméthylation de la pectine.

Figure II.7 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé Pm1.

Figure II.8 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé Pm2.

Figure II.9 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé Pm3.

Figure II.10 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé Pm4.

Figure II.11 : Spectres FTIR des dérivés amidés de la pectine.

Figure II.12 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé déméthylé P_{HCl}.

Figure II.13 : Spectres FTIR du xanthane et de ses dérivés amidés.

Figure II.14: Différentes émulsions formulées pouvoir émulsifiant.

Liste Des Tableau

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal.

Tableau I.2 : Applications médicales de quelques biopolymères.

Tableau I.3 : Les Propriétés des polymères amphiphile.

Tableau I.4 : Appréciation des teneurs en pectines des principaux fruits utilisés pour les confitures.

Tableau I.5 : Quelques exemples d'applications de la pectine.

Chapitre II : Etude expérimentale

Tableau II.1 : Produits et matériels utilisés.

Tableau II.2 : Caractéristiques spectrales des biopolymères étudiés.

Tableau II.3 : Amidation de la pectine et du xanthane.

Tableau II.4 : Rendement en pectine et xanthane modifiés.

Tableau II.5 : Résultats du test de solubilité.

Tableau II.6 : Degré d'estérification des dérivés de pectine.

Tableau II.7 : Résultats des activités émulsifiantes du xanthane et ses dérivés.

Liste des abréviations

Symbole	Signification
C%	Taux de cendres
DE	Degré d'estérification
EA	Activité émulsifiante
ES	Stabilité d'émulsion
FTIR	Fourier Transformed Infra Redspectroscopy
H(%)	Teneur en humidité
H/E	Huile/Eau
GX	Gomme de xanthane
GXm	Gomme de xanthane modifiée
P	pectine
Pm	pectine modifiée
PH	Potentiel Hydrogène
PH PZC	Point de charge zéro
PHA	Polyhydroxyalcanoates
PHB	Polyhydroxybutyrates
PLA	Acide polylactique
R	Rendement
S	Solubilité

Introduction Générale

Introduction générale

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivant ou des polymères synthétisés à partir des 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 plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

La modification chimique de ces biopolymères hydrophiles par fixation des groupements hydrophobes leur apporte un caractère amphiphile qui leur confère de nouvelles propriétés physicochimiques.

Dans ce cadre et pour une stratégie de développement durable de l'environnement, nous sommes intéressés à la valorisation de deux biopolymères (Xanthane et Pectine) très largement utilisé comme matière première dans le domaine agroalimentaire et pharmaceutique.

Donc, l'objectif général de ce travail est la synthèse et la caractérisation physico-chimique de nouveaux dérivés à base de ces deux biopolymères. La modification de la gomme xanthane et la pectine a été réalisée par amidation en présence d'ammoniaque et par déméthylation de la pectine.

Pour répondre à notre objectif, une méthodologie de recherche a été adoptée en permettant d'organiser le mémoire comme suit :

- Première partie consacrée à une synthèse bibliographique sur :
    1. Les biopolymères et les polysaccharides (Définition, Classification, Propriétés…) en donnant une particularité aux polysaccharides utilisés dans notre partie pratique (Xanthane et pectine).
    2. Modification chimique des biopolymères et polymères amphiphiles (Définition, structure, propriétés, champs d'application…) ;
- Deuxième partie dédiée à l'étude expérimentale qui regroupe :
    1. Les différentes méthodes et techniques utilisées pour la fonctionnalisation de la gomme xanthane et la pectine et leur éventuelle caractérisation physicochimique.

2. Les principaux résultats relatifs d'une part à la caractérisation physicochimique du xanthane natif et de la pectine native, et d'autre part à la modification chimique de ces derniers.

Une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus et quelques perspectives envisagées.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Biopolymères

I.1.1. Définition

Les biopolymères sont des macromolécules constituées de plusieurs unités identiques appelées monomères. Le nombre moyen de ces unités dans les macromolécules est le degré de polymérisation [1]. Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants (végétaux, algaux, animaux, fongiques, etc.) ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables, qu'on peut polymériser pour fabriquer des bioplastiques [2].

I.1.2. Familles des biopolymères

On distingue trois familles principales [3] :

- La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la pectine (fruits, légumes).
- Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issues des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, fèveroles), du son des céréales (gluten du blé), de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine).
- Enfin, les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel).

I.1.3.Types de biopolymères

Les biopolymères sont soit issu de la pétrochimie, soit totalement dérivés de ressources renouvelables [2].

I.1.3.1. Biopolymères issus de la pétrochimie

Ce sont soit des polymères issus de la pétrochimie associés à un composé naturel (amidon, cellulose,) soit des polymères biodégradables de synthèse [4].

I.1.3.2. Biopolymères issus de ressources renouvelables

Ils sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine agricole (cellulose, amidon), microbienne (Polyhydroxyalcanoates PHA, Polyhydroxybutyrate PHB) ou synthétique (acide polylactique PLA) [4].

Enfin les polymères synthétiques sont également obtenus par fermentation, mais ici le résultat est un monomère, qu'il faut chauffer pour le transformer en polymère. C'est de

l'acide lactique, obtenu à partir de la fermentation de sucre (betterave…..), qui une fois polymérisé, donne de l'acide polylactique [2]. Les différentes classes des biopolymères sont regroupées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal [4].

Classe des biopolymère	**Nom du biopolymère**
Polysaccharide (par fermentation bactérienne).	Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane.
Polysaccharides (plantes/algues).	Pectine, Gommes, Amidon, Cellulose, Agar, Alginate, Carraghénane.
Protéines.	Zéine, Gluten, Polyacide aminés.
Polyesters.	Polymères d'acide lactique (PLA). Polyhydroxyalcanoates (PHA).
Autres polymère.	Polymères synthétisés à partir d'huile (nylon), Polyisoprènes: caoutchouc naturel.

I.1.4. Propriétés des biopolymères

I.1.4.1. Biodégradabilité des biopolymères

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de la liaison facilement clivable comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille, ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et de H_2O...

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussions. La définition de la biodégradabilité émergeante, proposée par de nombreux auteurs, se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues... [5].

I.1.4.2.Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau, ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonction polaire hydroxyle et amine qui ont

une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène, ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires, par exemple : les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraicheur, par contre, pour certain type d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant la condensation, la durée de conservation des produits frais est allongée [5].

I.1.4.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner.

En plus de la biocompatibilité, la biorésorbabilité d'un matériau est recherchée. Pour une application médicale spécifique des matériaux biorésorbables peuvent se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être replacés après par un tissu vivant [5].

I.1.5. Application des biopolymères

Les applications des biopolymères reposent sur leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable, en plus ne sont pas polluants, ils peuvent même être compostés et donc servir à favoriser la croissance d'autres végétaux. Le plus souvent, bon nombre de ces biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical, en agriculture, en sports et aussi dans l'emballage alimentaire.

Ces biopolymères sont aussi utilisés comme mousses et chips d'emballage vêtements textiles jetables.

Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales sont données dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Applications médicales de quelques biopolymères [5]

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

I.2. Polysaccharides

I.2.1 Définition de polysaccharide

Les polysaccharides également nommés glycanes, sont des polymères biologiques condensés composés de longues chaînes d'unités monosaccharidiques. Ils sont les plus répandus dans la nature. Leur formule générale est **$Cx(H_2O)n$** [6].

On distingue deux familles [7] :

- **Polysaccharides homogènes** qui résultent de la condensation d'un grand nombre d'un même ose.
- **Polysaccharides hétérogènes** qui résultent de la condensation de divers types d'oses (jusqu'à cinq à six types d'oses différents).

I.2.2. Classification des polysaccharides

I.2.2.1. Selon leur composition en monomères

1. **Homopolysaccharides**

   Ne comportent qu'un seul type de monosaccharide (homogène) [8]:

   - 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.

2. Hétéropolysaccharides

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 protéiques. 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 [8].

I.2.2.2. Selon l'origine

- **Polysaccharides animaux**

Les polysaccharides animaux appartiennent à la famille des glycosaminoglycanes 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 héparine sulfate) [9].

Nous citons :

- Glycogène.
- Acide hyaluronique.
- Chondroïtine.
- Dermatane sulfate.
- Kératane sulfate.

- **D'origine d'algale**

Les polysaccharides algaux forment une vaste famille au sein de laquelle on distingue [9] :

- Carraghénanes.
- Agar-agar (gélose).
- Alginate.
- Fucane.

- **Polysaccharides végétaux et fongiques**

- Cellulose.
- Pectine.
- Gomme.
- Amidon.
- Chitine.

- **Polysaccharides microbiens**
  - Xanthanes.
  - Dextranes. [9]

I.2.2.3. Selon leur fonction biologique

1. **Polysaccharides de réserve**

   La source d'énergie pour les êtres vivants est le glucose. Principalement, on aura l'amidon chez les végétaux et le glycogène chez les animaux. Les polysaccharides de formules $(C_6H_{10}O_5)$ n comme l'amidon, la cellulose et l'inuline sont des substances de réserves exclusivement végétales.

   On rencontre l'amidon dans les tuberculoses (pomme de terre, manioc) dans les céréales, la cellulose dans les légumes, les herbes et l'inuline dans les bulbes (d'ail, d'oignon, etc. ....) et les racines de radis, de dahlia etc. .... [9]

2. **Polysaccharides pariétaux**

   Ces carbohydrates participent à la formation des structures organiques, comme la cellulose qui participe à la structure des tissus de soutien chez les végétaux. En fait, la moitié de tout le carbone organique de la biosphère est contenue dans la cellulose, ce qui en fait la molécule organique connue la plus abondante. Le bois est formé d'environ 50 % de cellulose et les fibres de coton sont de la cellulose presque pure. Certains polysaccharides entrent dans la composition de la capsule entourant certaines bactéries [9].

I.2.3. Types des biopolymères

- ✓ Polysaccharides cationiques (Chitosane).
- ✓ Polysaccharides neutres (Amidon).
- ✓ Polysaccharides anioniques (Acide hyaluronique, alginate, Pectine, Xanthane) [10].

I.2.4. Applications de différents polysaccharides

Plusieurs polysaccharides ont été largement utilisés dans diverses applications. L'utilisation de biopolymères polysaccharidiques pour l'administration de médicaments peut diminuer la réaction des tissus et permettre l'administration non conventionnelle de médicaments.

Le traitement des cancers et des maladies est un domaine d'application clé pour ces systèmes novateurs à libération prolongée. Les capacités d'administration des biopolymères exigent que des médicaments soient prescrits périodiquement lors du traitement des troubles hormonaux et des maladies gériatriques.

On pense que le dextrane est le premier polysaccharide produit par les bactéries lactiques (LAB) à des fins commerciales. Beaucoup de dextranes sont solubles dans l'eau, alors que d'autres ne le sont pas. Le dextrane peut être utilisé pour augmenter la viscosité, l'absorption d'eau et la prévention de la cristallisation du sucre.

Dans la production de la crème glacée, il agit comme un agent gélifiant. En outre, en raison de ses grandes caractéristiques, notamment la biocompatibilité, la biodégradabilité, l'adsorption et la capacité de créer des films pour chélates les ions métalliques, le chitosane gagne de plus en plus d'attention économique en tant que matériau de ressource utile.

Compte tenue tout ce potentiel, l'usage de ces biopolymères intéresse de nombreux autres domaines d'application, pour lesquels l'utilisation des méthodes de modifications suscitent un intérêt particulier, modifications qui vont encore permettre d'élargir l'éventail de toutes les propriétés et éventuellement leur élargir leur spectre d'action [11].

I.3. Modification chimique d'un biopolymère

C'est une méthode très largement utilisée pour obtenir des macroamphiphiles de nature variée. La modification chimique peut être réalisée sur un polymère hydrophile comme un polysaccharide afin de lui conférer un caractère hydrophobe. Inversement on peut modifier un polymère hydrophobe pour introduire une composante hydrophile. L'introduction de sites ioniques donc hydrophiles fait souvent appel à cette méthode. Le polymère siège de la modification peut être porteur soit de fonctions nucléophiles soit de sites alkylants. Les sites nucléophiles utilisés sont souvent des hétérocycles basiques, des sulfures, des amines ou phosphines tertiaires. Les sites alkylants sont principalement des groupements monohalogénés.

La modification chimique des polymères permet de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un support polymérique, une ou plusieurs molécules ou fragment moléculaire apportant des propriétés spécifiques [12].

I.3.1. Buts des modifications des polymères

Les principaux buts des modifications chimiques des polymères sont [13]:

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

I.3.2. Principales réactions de modification chimique d'un polymère

- Réaction de substitution : dans ce cas, il peut y avoir une substitution entre un groupement du polymère et un agent chimique approprié. On cite principalement la chloration, l'amination; l'estérification et enfin l'ajout d'un agent chimique réducteur comme les hydrures.
- Réaction d'élimination : différentes réactions d'élimination sont susceptibles de modifier la structure primaire du polymère et d'apporter des fonctionnalités nouvelles. Citons à titre d'exemple les réactions de déshydrochloruration, déshydratation...
- Réaction d'addition : un certain nombre de réactions d'addition par voie radicalaire contribue de toute évidence à la modification chimique d'un composé polymérique. Les additions par mécanisme ionique ou par mécanisme concerté conviennent aussi dans certaines démarches visant la modification chimique [12].

Dans cette étude nous nous intéressons à la modification chimique de deux biopolymères par amidation dont l'objectif est de synthétiser des dérivés amphiphiles dotés de nouvelles propriétés physicochimiques.

I.4. Polymères amphiphiles

I.4.1. Définition

Les polymères amphiphiles se définissent comme l'association, au sein d'une même macromolécule, d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, possédant la capacité de s'auto-organiser spontanément en milieux aqueux par des interactions inter et/ou intramoléculaires entre les groupements hydrophobes. En effet, en solution aqueuse, les groupements hydrophobes se rassemblent pour diminuer leur surface de contact avec le solvant via des interactions physiques telles que des liaisons hydrogènes, hydrophobes ou encore ioniques. De ce fait, les polymères amphiphiles appartiennent à la classe des polymères associatifs. La figure I.1présente un exemple d'association des polymères amphiphiles en solution et notamment dans ce cas, la formation de microdomaines hydrophobes [14].

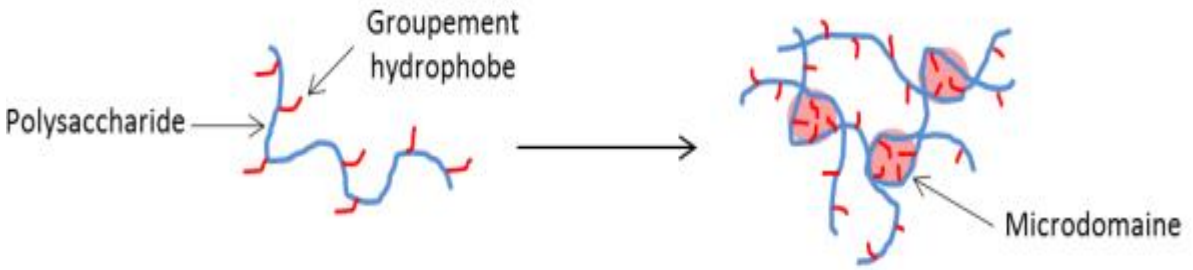


Figure I.1 : Exemple d'association des polymères amphiphiles en solution [14]

I.4.2. Structure des polymères amphiphiles

Les polymères amphiphiles se présentent dans des géométries ou architectures variées. Les plus courantes (Figure I.2) sont les structures à blocs, en peigne, alternés, en étoiles ou dendrimères [15].

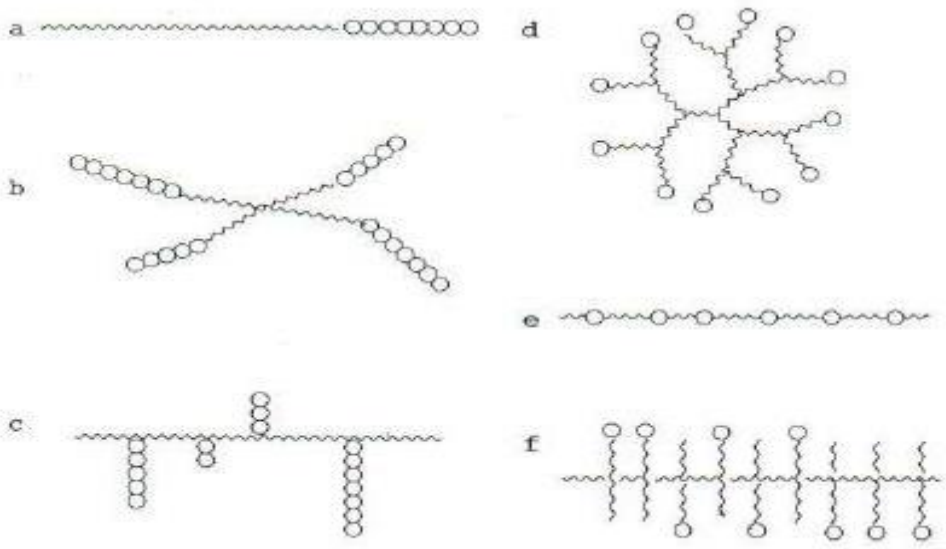


Figure I.2 : Différentes structures de polymères amphiphiles :
a: Copolymères à bloc, **b:** Etoiles, **c:** Copolymères à structure en peigne aérée,
d: Dendrimères, **e :** Copolymères alternés, **f :** structure en peigne dense [15]

I.4.3. Classification des polymères amphiphiles

Comme dans le cas des amphiphiles moléculaires, les polymères amphiphiles peuvent être caractérisés par la nature de leurs parties polaires [12]:

- Les polymères amphiphiles ioniques (anionique, cationique et zwitterionique).
- Les polymères amphiphiles non ioniques.

I.4.4. Propriétés des polymères amphiphiles

Les principales propriétés des polymères amphiphiles sont résumées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3 : Les Propriétés des polymères amphiphile [15]

Propriétés tensioactives	**Propriétés particulières**
-Réduction faible de la tension superficielle. -Pouvoir moussant faible et ajustable. -Stabilisation des colloïdes par effets électrostatiques et stériques. -Capacité émulsifiante faible à moyenne. -Dispersant excellent pour particules solides. -Pouvoir solubilisant élevé modulable.	-Agrégation possible dans des solvants organiques et dans un mélange de solvants. -Changement de mode de micellisation et des propriétés tensioactives en fonctions des paramètres extérieurs (pH, température, force ionique). -Adaptation possible des polymères pour des applications spécifiques (ex: solubilisation de substances hydrophobes, encapsulation de médicaments, etc.).

Les nouvelles propriétés des polysaccharides modifiés ont intéressé les chercheurs à deux niveaux. D'une part, les parties hydrophobes ont la possibilité de s'associer entre elles en solution en forment des architectures variables, on parle alors de comportement « associatif », et d'autre part, les polymères amphiphiles peuvent s'adsorber et s'organiser aux interfaces. Par conséquent, ils peuvent modifier les propriétés de surfaces et améliorer la compatibilité de deux phases immiscibles [16].

I.5. Modification chimique du xanthane et de pectine

I.5.1. Modification chimique de xanthane

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la modification chimique du xanthane dans l'objectif de pouvoir améliorer ses propriétés en solution ou de lui en conférer de nouvelles, permettant ainsi d'élargir la gamme de ses applications.

Afin de modifier chimiquement le xanthane, différentes voies sont envisageables et peuvent consister à faire varier les taux en acétate et pyruvate, supprimer une partie de la chaine latérale ou greffer d'autres composés sur les fonctions hydroxyle ou acide carboxylique afin de moduler ses propriétés, principalement rhéologiques. Par exemple, ont

fait réagir le xanthane avec du formaldéhyde afin de réduire les interactions intermoléculaires et ainsi améliorer le temps de dissolution en solution aqueuse.

Ici, nous nous intéressons à la modification du xanthane par greffage de nouvelles fonctions qui, de par leur nature particulière, permettent d'apporter directement de nouvelles propriétés. La majorité des publications sur la modification chimique du xanthane ciblent comme site de greffage les fonctions hydroxyle du polymère, notamment pour réticuler le polymère et créer des hydrogels [13].

Il existe dans la littérature plusieurs exemples de modifications chimiques du xanthane via le greffage d'espèces chimiques sur son squelette. La plupart des modifications sont réalisées pour des objectifs d'applications médicales et pharmaceutiques. L'obtention d'hydrogels chimiques de xanthane s'inscrit, par exemple, dans cette perspective.

On note que la majorité des greffages s'effectue sur les fonctions alcool du polymère, et non pas sur ses fonctions acides carboxylique. Or, ces dernières, beaucoup moins nombreuses, permettent un meilleur contrôle de la régiosélectivité des réactions et, par conséquent, des propriétés apportées.

Il est donc probable que les propriétés des xanthanes modifiés soient également influencées par ce paramètre. Pour autant, aucun auteur ne mentionne la conformation des chaînes de xanthane modifié en solution. Plus précisément, il n'existe aucune étude s'intéressant à l'impact de la conformation du xanthane greffé sur ses propriétés, en particulier rhéologiques [17].

I.5.2.Modification chimique de pectine

La pectine est un hétéropolysaccharide anionique (PKa 3 - 4) des parois cellulaires végétales. Ce caractère anionique de la pectine la rend susceptible aux interactions avec d'autres groupements réactionnels de divers composés. La multifonctionnalité de la pectine est due principalement au degré d'estérification des groupements carboxyliques qui influencent la solubilité, la gélification, la stabilisation, et les propriétés émulsifiantes. Les propriétés fonctionnelles de la pectine peuvent être augmentées ou même changées en introduisant de nouveaux groupements fonctionnels sur la chaîne principale de la pectine.

En général, l'hydrophobisation des polysaccharides hydrophiles peut être effectué soit: en dérivant des groupements fonctionnels intrinsèques (par exemple COOH, NH2, OH, etc..), ou en introduisant sélectivement des groupements fonctionnels réactifs en utilisant la méthodologie chimique ou enzymatique. Pour des modifications chimiques, des réactifs

chimiques contenant de longs groupements d'alkyl ou d'acyle (C10- C18) ont été généralement employés.

La modification chimique de la pectine (amidation, trans-estérification) est relativement facile à cause de la présence de groupements naturels d'esters méthyliques dans les macromolécules pectiques et elle modifie de façon significative les propriétés physico-chimiques et biologiques des pectines. L'introduction de groupements non polaires augmente le caractère hydrophobe de ces macromolécules, et il a été signalé que les esters d'alkyle de la pectine et des acides pectiques adsorbent les acides biliaires, les acides gras et le cholestérol.

Les travaux de Miralles-Houzelle et al ont permis de préparer différents dérivés amphiphiles dans lesquels la pectine est associée à des chaînes hydrophobes de dodécylamine. Les synthèses ont été effectuées selon deux voies différentes. Dans la première méthode, les longues chaînes aliphatiques d'alkyle ont été immobilisées de façon covalente sur le squelette de polysaccharide par l'intermédiaire d'une formation de liaison ester. Dans la seconde méthode, l'immobilisation consiste tout simplement en une formation de liaison ionique entre les groupements amines du dodécylamine et les groupements carboxyliques disponibles sur la pectine, ce qui permet la formation de sels de dodécyl ammonium [12].

I.6. Biopolymères étudiés

I.6.1. Gomme de Xanthane

I.6.1.1. Origine de xanthane

Le xanthane est un polysaccharide exocellulaire produit par une bactérie appelée « *Xanthomonas Campestris* » intervenant dans le métabolisme de certains végétaux. Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant la cause d'une maladie affectant les végétaux : un produit visqueux (le xanthane), secrété par ladite bactérie, obstruait les pores respiratoires de ces plantes [18].

I.6.1.2. Définition

La gomme xanthane est un polysaccharide anionique naturel. Elle est soluble dans l'eau mais pas dans les solvants organiques. C'est une particule colloïdale rigide qui adopte une structure double hélicoïdale cylindrique à l'état natif (température ambiante 25°C et faible force ionique), la distribution de son poids moléculaire varie de 2.10^4à 20.10^6 Da [19].

I.6.1.3. Structure chimique de xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide anionique constitué d'un squelette cellulosique linéaire de β-D-glucoses dont une unité sur deux est substituée en C3 par une chaîne latérale trisaccharidique. Cette dernière comporte un α-D-mannose, un acide β-D-glucuronique et un β-D-mannose terminal [20].

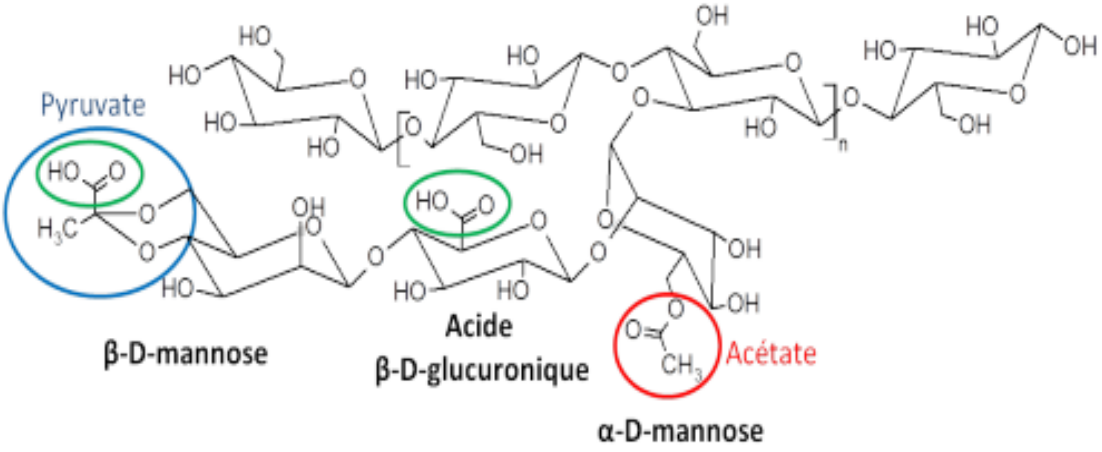


Figure I.3 : La structure chimique du xanthane

Le xanthane comporte également des groupements acétate et pyruvate, situés respectivement sur le carbone 6 du mannose interne et sur les carbones 4 et 6 du mannose terminal. La proportion de ces groupements varie d'une gomme xanthane à une autre selon la nature de la souche bactérienne utilisée, les conditions de fermentation ou encore les traitements post-fermentation.

Les propriétés anioniques du xanthane s'expliquent par la présence, le long de la chaîne latérale, d'une à deux fonctions acide carboxylique par unité de répétition, suivant le degré de substitution en pyruvate. Dans la majorité des échantillons de xanthane commerciaux, ces fonctions sont sous forme carboxylate, et saponifiées par des ions Na+, K+ ou encore Ca2+. Le PKa de ces fonctions acides est compris entre 2,6 et 4, suivant la température et la force ionique du milieu [20].

I.6.1.4. Application de xanthane

La gomme xanthane, 1%, peut produire une augmentation significative de la viscosité d'un liquide [21].

Dans les aliments, la gomme xanthane est courante dans les vinaigrettes et les sauces. Il aide à empêcher la séparation de l'huile en stabilisant l'émulsion, bien qu'il ne s'agisse pas d'un émulsifiant. La gomme xanthane aide également à suspendre les particules solides, telles que les épices. La gomme xanthane aide à créer la texture désirée dans de nombreuses crèmes glacées. Le dentifrice contient souvent de la gomme xanthane comme liant pour garder le produit uniforme. La gomme xanthane aide également à épaissir les substituts d'œufs commerciaux à base de blancs d'œufs, pour remplacer la graisse et les émulsifiants présents dans les jaunes. C'est également une méthode préférée d'épaississement des liquides pour les personnes souffrant de troubles de la déglutition, car elle ne modifie pas la couleur ou la saveur des aliments ou des boissons aux niveaux d'utilisation typiques [22]. Dans la cuisson sans gluten, la gomme de xanthane est utilisée pour donner à la pâte ou à la pâte à frire le caractère collant qui serait autrement obtenu avec du gluten. Dans la plupart des aliments, il est utilisé à des concentrations de 0,5 % ou moins. La gomme xanthane est utilisée dans une large gamme de produits alimentaires, tels que les sauces, les vinaigrettes, les produits à base de viande et de volaille, les produits de boulangerie, les produits de confiserie, les boissons, les produits laitiers, etc.

Dans l'industrie pétrolière, la gomme xanthane est utilisée en grande quantité pour épaissir les boues de forage. Ces fluides transportent les solides coupés par le trépan de forage à la surface. La gomme xanthane offre une excellente rhéologie "bas de gamme". Lorsque la circulation s'arrête, les solides restent en suspension dans le fluide de forage. L'utilisation généralisée du forage horizontal et la demande d'un bon contrôle des solides forés ont conduit à son utilisation élargie. Il a été ajouté au béton coulé sous l'eau, pour augmenter sa viscosité et éviter le lessivage [23].

En cosmétique, la gomme xanthane est utilisée pour préparer des gels aqueux. Il est également utilisé dans les émulsions huile-dans-eau pour améliorer la coalescence des gouttelettes. La gomme xanthane fait l'objet de recherches préliminaires pour ses utilisations potentielles dans l'ingénierie tissulaire pour construire des hydrogels et des échafaudages soutenant la formation de tissus tridimensionnels [24].

I.6.2. Pectine

I.6.2.1. Définition

Les pectines sont des polyosides complexes entrant dans la composition des parois cellulaires de la plupart des végétaux supérieurs. Elles sont majoritairement présentes dans la lamelle moyenne et la paroi primaire [25].

Elles participent à la cellule et au maintien des parois par le biais d'interactions mécaniques et chimiques avec les autres constituants de la paroi. La quantité de substance pectique dans le végétal varie fortement en fonction de son origine botanique et de son historique (mode de culture, période de croissance ....)

La structure des pectines est influencée par des réactions enzymatiques et des modifications chimiques pendant la croissance, la maturation et le stockage des fruits et des légumes [26].

I.6.2.2. Principale source de la pectine

La pectine est contenue naturellement dans l'endocarpe des fruits sous forme de protopectines qui sont libérées sous forme de pectines lors de la cuisson. La teneur en pectines des fruits est variable en fonction de la nature de fruits et de leur maturité [27].

Les pectines peuvent être extraites des pépins de fruits, de la pulpe et de l'écorce de pommes, d'agrumes, de betteraves sucrières, de tournesol ou encore d'algues [28]. Le tableau I.4 donne une appréciation des teneurs en pectines des principaux fruits utilisés pour les confitures.

Tableau I.4 : Appréciation des teneurs en pectines des principaux fruits utilisés pour les confitures [28]

Appréciation de la teneur en pectine	Fruits
Fruits pauvres	Cerises, pèches, myrtilles, raisins
Fruits moyennement riches	Fraises, framboises, mûres.
Fruits riches	Coings, groseilles, prunes, cassis, abricots
Fruits très riches	Citrons, pommes, oranges

I.6.2.3. Structure de pectine

Les pectines ont pour structure de base un enchaînement linéaire d'unités acide D-galacturonique (ou homogalacturonane (HG)) reliées entre eux par des liaisons glycosidiques

α (1→4) (Figure I.4), plus ou moins estérifiés (méthylées) et/ou partiellement acétylés en O-2ou O-3. La chaîne principale peut être interrompue par des enchaînements alternés de résidus rhamnose et acide D-galacturonique (rhamnogalacturonanes (RG)).Ces derniers enchaînements peuvent être ramifiés par des chaînes latérales riches en unités arabinose et galactose (arabinanes, galactanes et arabinogalactanes**)** [28].

Les zones à taux élevé de sucres neutres (L-arabinose, le D-galactose, le D-xylose, le Dglucose, le D-mannose, L-fucose et D-acide glucuronique) sont appelées « zones hérissées », alors que les zones constituées uniquement d'unités acide galacturonique sont dites « zones lisses » [29].

Les unités acides galacturoniques présentes dans les zones homogalacturonique et rhamnogalacturonique peuvent être méthyle-estérifié à la position 6, et acétylé à la position 2 et/ou 3[29].

Les zones lisses sont très résistantes à l'hydrolyse acide comparativement aux zones hérissées qui sont beaucoup plus sensibles. En plus de l'hydrolyse acide, la pectine peut subir une attaque enzymatique par la polygalacturonase, la pectase-lyase, la pectine lyase, la rhamnogalacturonase, la pectine méthylestérase et la pectine acétylestérase [30].

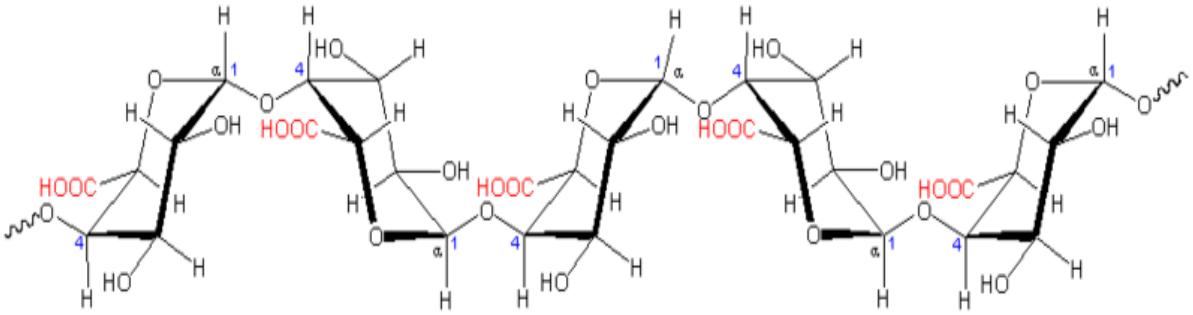


Figure I.4 : Schéma de la structure principale de la pectine [31]

I.6.2.4. Rôle de pectine

La pectine joue un rôle important dans la rigidité et la structure du tissu végétal. Elle est retrouvée dans la paroi primaire et la lamelle moyenne impliquée dans l'adhésion cellulaire.

Dans ces zones, ce biopolymère forme un réseau plus ou moins lâche, dépendant du type cellulaire, stabilisé par des liaisons cationiques et hydrogène. La pectine joue également un rôle dans la défense de la plante.

La pectine influence aussi diverses propriétés des parois cellulaires telles que la porosité, la charge de surface, le pH et l'équilibre ionique en formant des réseaux et en piégeant des molécules de soluté qui permettent le transport ionique [32].

I.6.2.5. Nomenclatures des substances pectiques

Les substances pectiques sont un groupe de polysaccharides colloïdaux et complexes de l'acide galacturonique. Dans la paroi cellulaire on distingue de nombreuses natures chimiques de ces substances [28] :

- Les protopectines : qui sont des pectines insolubles dans l'eau.
- Les acides pectiniques (pectines) : ce sont des acides polygalacturonique partiellement ou entièrement estérifiés.
- Les pectinates : ce sont des sels d'acide pectinique (pectines).
- Les acides pectiques : qui sont essentiellement des acides polygalacturoniques non estérifiés.
- Les pectates : ce sont les sels d'acide pectique.

I.6.2.6. Types de pectines

Les pectines sont divisées en référence à leur degré de méthylation en deux catégories [28] :

- **Pectines hautement méthylées (HM):** ce sont les pectines dont plus de 50% des groupements carboxyles sont estérifiés avec le méthanol.
- **Les pectines faiblement méthylées (LM):** ce sont les pectines dont moins de 50% de groupements carboxyles sont estérifiés. Pour certaines pectines LM, les fonctions acides sont neutralisées par de l'ammoniac (NH3) et forment une fonction amide. Ce sont les pectines amidées ou pectines LMA.

I.6.2.7. Propriétés physicochimiques des substances pectiques

Les substances pectiques regroupent un ensemble complexe de polysaccharides caractérisées par une forte teneur en acide polygalacturonique. Ces substances jouent un rôle important dans les propriétés physico-chimiques de la paroi cellulaire [28] :

I.6.2.7.1. Masse moléculaire des pectines

La détermination de la masse moléculaire des pectines est à l'heure actuelle, un défi à cause des problèmes hétérogénéité**.** La masse moléculaire (M) est calculée en fonction de la viscosité intrinsèque **[η],** d'après le modèle de Marc-Houwink-Sakurada(**MHS**).

$$[\eta] = KM^{a} \quad \text{(I.1)}$$

K et a sont les constantes de MHS.

Poids et en nombre, en utilisant des méthodes de chromatographie (par perméation de gel) ou par le détecteur de diffusion de lumière (laser light scattering detector). La masse moléculaire de la pectine commerciale varie entre 50,000 et 150,000 daltons.

I.6.2.7.2.Degré de méthylation DM

Le degré de méthylation (DM) est défini comme le pourcentage des groupes carboxyliques estérifiés avec du méthanol. Le DM peut atteindre des valeurs allant souvent jusqu'à 70-80 %.

I.6.2.7.3. Degré d'acétylation

Le degré d'acétylation (DA) est défini comme le pourcentage des résidus de GalA estérifiés par un groupe d'acétyle.

I.6.2.7.4. Solubilité et précipitation des pectines

Les pectines sont des hydrocolloïdes c'est-à-dire des polysaccharides qui, par définition, sont solubles solubilisés dans/et par l'eau. La solubilité des pectines est conditionnée par un certain nombre de facteurs : température, masse moléculaire, taux de ramification, degré de méthylestérification et répartition des groupements méthylesters.

Ainsi, La solubilité de la pectine augmente avec la diminution du DM et plus soluble que sa masse moléculaire est faible, que sa structure est fortement ramifiée et que ces fonctions carboxyliques sont engagées dans une estérification avec le méthanol (taux de méthylestérification fort) La pectine se solubilise grâce à3 étapes successives : hydratation, gonflement et dissolution.

Les pectines peuvent être aisément précipitées en présence de solvants organique (acétone, éthanol, isopropanol) et de cation mono et multivalents (Na^{+}, Ca^{2+}, H^{+}, Al^{3+}).

I.6.2.7.5. Viscosité des pectines en solution

Comme pour toutes les macromolécules, la viscosité des substances peptiques est une fonction de leur concentration et de leur masse moléculaire. Mais le caractère polyélectrolytique des pectines leur confère un comportement particulier : la viscosité dépend aussi du DM, de la présence d'électrolyte et du pH.

I.6.2.7.6. Propriétés gélifiantes

Une bonne solubilisation des pectines est la première étape du procédé de gélification**.** Outre un nombre non négligeable de facteurs intrinsèques (masse moléculaire, charge…) et extrinsèque (température, pH, force ionique, nature des ions dans le milieu…),les mécanismes de gélification sont principalement gouvernés par l'appartenance des pectines aux familles HM ou LM.

Les substances pectiques peuvent former des gels qui sont des réseaux macromoléculaires tridimensionnels. Les substances pectiques hautement méthylées (HM) et faiblement méthylées (LM) donnent des gels dans des conditions différentes.

I.6.2.7.7. Dégradation des pectines

Les substances pectiques en solution peuvent subir deux principaux types de dégradation, des dépolymérisations et des d'estérifications, dont tous les deux peuvent être réalisées chimiquement ou enzymatiquement.

I.6.2.7.8. Degré d'amidation

Ce paramètre concerne surtout la pectine faiblement méthylée amide (LMAP). Le degré d'amidation est le pourcentage de groupes carboxyliques sous la forme d'amide. Un degré d'amidation autour de 17 %, permet à ce type de pectine de tolérer plus de variation de contenu de calcium et de posséder un degré plus élevé de thermo réversibilité.

I.6.2.8. Domaines d'applications

Les applications plus traditionnelles des pectines ont été dans le domaine alimentaire. En fait les pectines ont été toujours un constituant naturel de l'alimentation humaine. Les pectines sont utilisées dans différents aliments comme gélifiant, épaississant, texturant, émulsifiant et stabilisant. Dans les années récentes, les pectines ont été utilisées comme substitut de la graisse ou du sucre dans les aliments à faible teneur en calories.

Les arabinogalactanes ont des applications en minéralurgie (pour le traitement des minerais) ou dans l'industrie pharmaceutique (comme liant dans les comprimés ou émulsifiants). Dans les applications non-alimentaires, la filière principale est l'industrie pharmaceutique. Dans ce domaine, les pectines contribuent aux activités anti-métastasique, immunostimulante, antiulcère, antinéphrétique, antityphoïde, antidiarrhée, anticholestérol et pour la libération contrôlée de médicaments [33-34].

Ainsi, les substances pectiques ont pris une place importante dans le monde des polymères comme le prouve le nombre croissant des études citées. Outre, l'intérêt connu de ces substances pectiques, leur modification chimique en dérivés amphiphiles s'est développée malgré le peu d'informations disponibles. Ces dérivés, qui ont notamment des potentialités intéressantes en solution et aux interfaces, offrent un large spectre d'applications dans divers domaines pharmaceutiques et / ou agroalimentaires [33-34].

Tableau I.5 : Quelques exemples d'applications de la pectine

Domaine	**Propriété et application**
Alimentaire	Gélifiant, épaississant, stabilisant. La formation des complexes de protéine-polysaccharide, amélioration des propriétés fonctionnelles des protéines.
Cosmétique	Fabrication des vernis, des biles et des crèmes. Agent épaississant et stabilisant des gels pour les cheveux, les lotions et le shampooing.
Biomédical	Préparations cicatrisantes des plaies Adhésifs médical Dispositif de prothèse implantable Dispositif de colostomie Diminue le cholestérol Inhibe l'oxydation des lipides Réduire le cancer et les métastases Stimuler la réponse immunitaire.
Environnement	Matière première pour la production de produits comestibles films biodégradables, adhésifs, substituts de papier, mousses, plastifiants.

Chapitre II: Partie expérimentale

II.1. Introduction

La partie expérimentale a été réalisée au niveau des laboratoires de chimie de la faculté des sciences de l'université de Médéa.

L'objectif principal de cette présente étude est la fonctionnalisation par voie chimique de la gomme xanthane et de la pectine hautement méthylée par introduction des groupements hydrophobes afin d'obtenir des dérivés amphiphiles dotés de nouvelles propriétés. Une modification par déméthylation de la pectine a été également effectuée.

Pour atteindre de tels objectifs une série d'expériences a été réalisée. Donc, dans ce présent chapitre, nous présenterons le matériel, les produits, les différentes méthodes expérimentales utilisées et les principaux résultats et discussion évoqués.

Cette partie est divisée en trois étapes essentielles :

- Caractérisation physico-chimique de la gomme xanthane et de la pectine.
- Modification chimique de la gomme xanthane et de la pectine.
- Caractérisation physico-chimique des dérivés synthétisés.

II.2. Produits et Matériel

L'ensemble du matériel et produits utilisés pour la réalisation de la partie pratique de cette recherche est regroupé dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Produits et matériel utilisés

Produits	**Matériel**
-Xanthane et Pectine -Chlorure d'hydrogène(HCl) -Hydroxyde de sodium (NaOH) -Chlorure de sodium (NaCl) - Acétone - éthanol (96%) - Ammoniaque (25%). - Huile de ricin - Phénolphtaléine.	- Balance électronique - pH-mètre - Thermomètre - Agitateur magnétique - Étuve - Four à moufle -Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). -Burette + Support -Cristallisoir, Pipette, Propipette, Erlenmeyer, Bécher, Eprouvette graduée, Tubes à essai + Support, Verre de montre, Papiers filtre, Entonnoir, Mortier et pilon.

II.3.Caractérisation physicochimique des biopolymères

Avant de passer à la modification des deux biopolymères ces derniers ont été soumis à différents tests physicochimiques.

II.3.1. Aspect général

La pectine utilisée est une poudre fine de couleur marron sans odeur caractéristique comme le montre la figure II.1.B. La gomme xanthane se présente sous forme d'une poudre très fine de couleur blanche sale (Figure II.1.A). Les deux biopolymères sont solubles dans l'eau.



Figure II.1 : Poudre de : Pectine (B) et Xanthane (A)

II.3.2. Détermination de la teneur en humidité des deux biopolymères

Les différentes étapes réalisées pour la détermination du taux d'humidité des deux biopolymères sont énumérées comme suit [35] :

- Peser une masse de 1g de biopolymère.
- Mettre l'échantillon dans une étuve à 105°C pendant 5h.
- Laisser refroidir.
- Peser à nouveau l'échantillon.

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

$$H(\%) = \frac{(m0-m1)}{m0} \times 100 \qquad (II.1)$$

Avec :

m_0 : masse initiale du biopolymère en g.

m_1 : masse finale du biopolymère après étuvage en g.

Les teneurs en humidité trouvés sont de l'ordre de 14% et 8.20 % pour la gomme xanthane et la pectine respectivement. Ce taux d'humidité montre que la gomme xanthane et la pectine est très hygroscopique raison pour laquelle il est recommandé de les stocker dans des flacons bien fermés et surtout dans des endroits secs.

II.3.3. Détermination du taux de cendres des deux biopolymères

Les cendres sont souvent des oxydes de métaux restés après calcination de toute la matière organique.

Le taux de cendre est déterminé par une incinération d'une masse bien déterminée d'un biopolymère dans un four à moufle à 600°C pendant 4h. Après refroidissement l'échantillon est pesé à nouveaux. Le taux de cendres (C%) est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule II.2 [36]:

$$C(\%) = \frac{m2}{m1} \times 100 \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :

m_1 : masse initiale du biopolymère en g.

m_2 : masse du biopolymère après incinération en g.

Les résultats obtenus montrent que la gomme xanthane est plus riche en minéraux avec un taux de cendre de l'ordre de 11 % par rapport à la pectine qui a un taux de 1%.

II.3.4. Détermination du point de charge nulle des deux biopolymères

Le point de charge zéro **(**PH_{PZC}**)** est généralement décrit comme le PH auquel la charge nette de la surface totale des particules est égale à zéro, c'est-à-dire le nombre de charges positives est égal à celui des charges négatives. La détermination du PH_{PZC} de la gomme xanthane a été réalisée en utilisant la procédure décrite par M. Khormaei et al. (2007) résumée comme suit [37]:

- Placer 50 ml de NaCl (0.01M) dans un erlenmeyer (6 solutions).
- Ajuster le PH (PH_i) de chaque solution à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 par HCl (0.1M) ou NaOH (0.1M).
- Ajouter 0.15 g de biopolymère dans chaque solution.
- Mettre sous agitation pendant 48hà la température ambiante.
- Mesurer le PH final (PH_f).

Le PH_{PZC} est mesuré à partir de la courbe représentant PH_f en fonction de PH_i. Le PH_{PZC} représente le point où la courbe $PH_f = f(PH_i)$ croise la ligne droite représentant $PH_f = PH_i$ comme le montre la figure II.2.

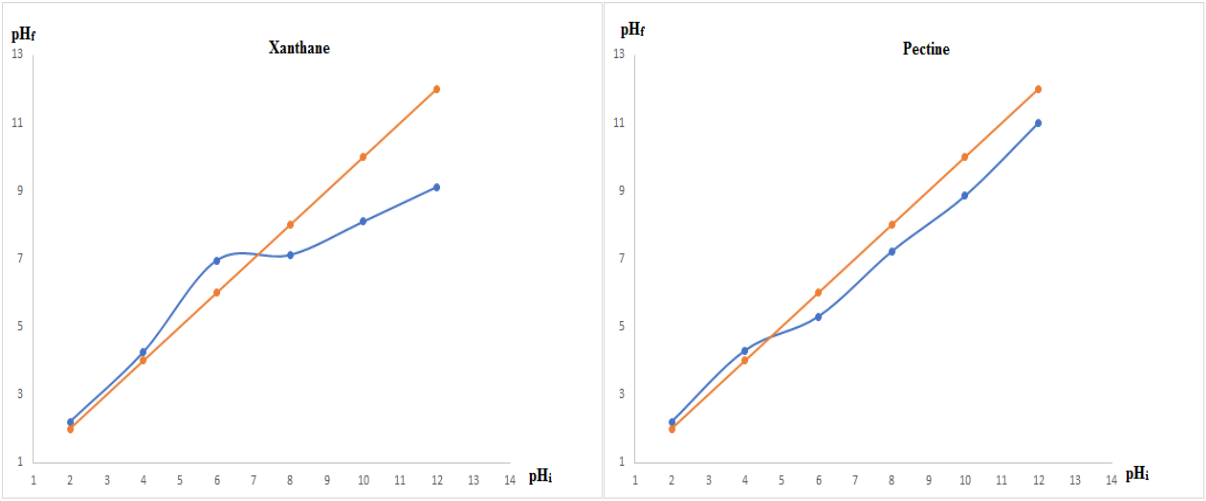


Figure II.2 : Variation du PH_f en fonction du PH_i.

D'après les résultats de la figure II.2, la valeur de PH_{PZC} est de 7.2 pour la gomme xanthane et de 4.8 pour la pectine.

.

II.3.5. Détermination du degré d'estérification de la pectine

La détermination du degré d'estérification a été faite comme suit [38]:

- Un échantillon de pectine (0.2 g) est transféré dans un erlenmeyer de 250ml.
- Mouiller par 1ml d'éthanol (96%) puis ajouter 20ml d'eau distillée chauffée à 40°C et laisser la solution sous agitation pendant 2 h.
- Après la dissolution complète, titrer la solution avec NaOH (0.1M) en présence de phénophtaléine jusqu'à l'apparition de la couleur rose. Le résultat est enregistré comme titre initial.
- A la solution précédente, ajouter 10ml de NaOH (0.1M), et agiter le mélange rigoureusement pendant 2 h.
- Puis ajouter 10ml d'HCl (0.1M) tout en agitant jusqu'à la disparition de la couleur rose.
- Titrer la solution ainsi obtenue avec NaOH (0.1M) jusqu'au changement de la couleur (apparition d'une couleur rose). Ce volume de titrage est enregistré comme le titre final.

Le degré d'estérification, exprimé en pourcentage, est calculé par la formule II.3:

$$DE(\%)=\frac{Titrefinal}{Titreinitial+Titrefinale}\times 100 \qquad (II.3)$$

Le degré d'estérification de la pectine utilisée dans cette étude est de70.31 %. Cette pectine est hautement méthylée.

Il est à noter que la détermination du degré d'estérification est d'un grand intérêt dans le processus de modification chimique des pectines.

II.3.6. Analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse infrarouge est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure la longueur d'onde et les intensités d'absorption. L'échantillon à analyser (xanthane ou pectine) sous forme de poudre est mélangé dans un mortier en agate avec le KBr (1 mg d'échantillon avec 100 mg de KBr), le mélange obtenu est comprimé pour former une pastille translucide.

Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés dans la gamme de nombres d'ondes comprises entre 400 et 4000 cm^{-1}, avec une résolution de 8 cm^{-1} et un nombre de scanne égale à 20.

Les spectres FTIR de la pectine et du xanthane sont représentés dans les figures II.3 et II.4respectivement.

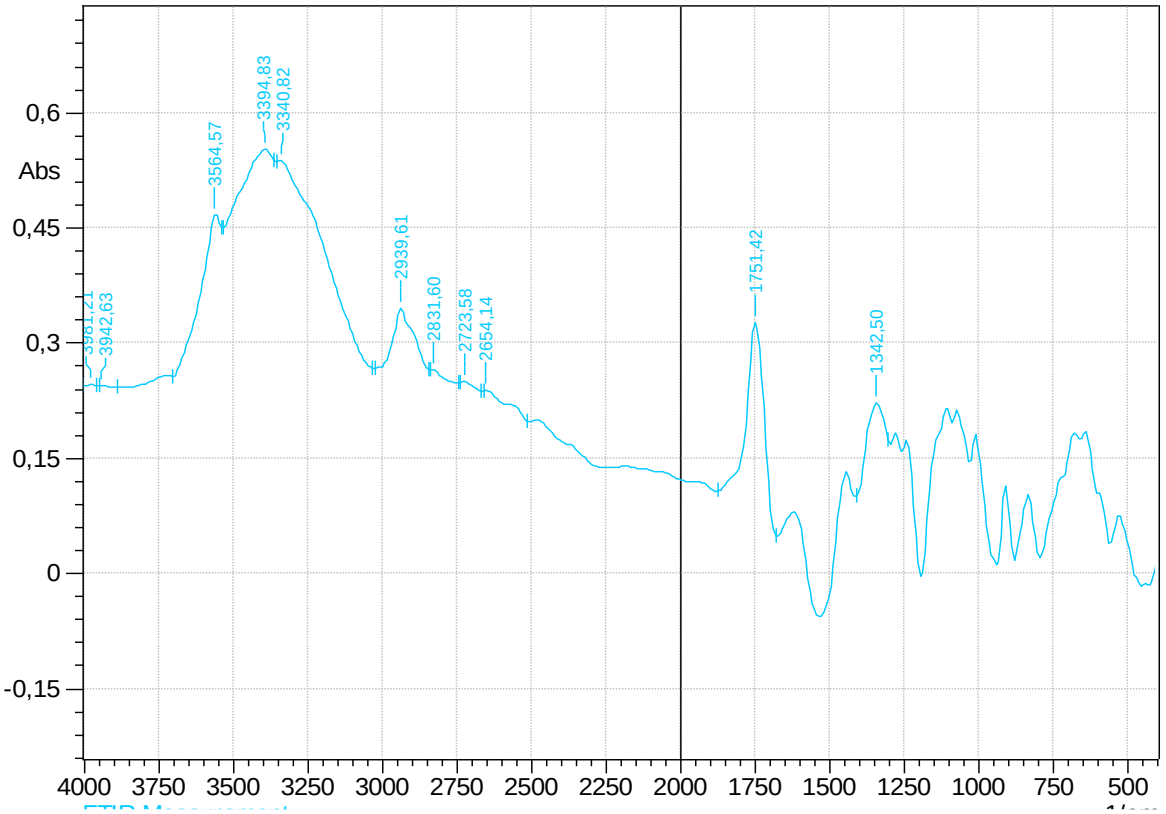


Figure II.3 : Spectre FTIR de la pectine

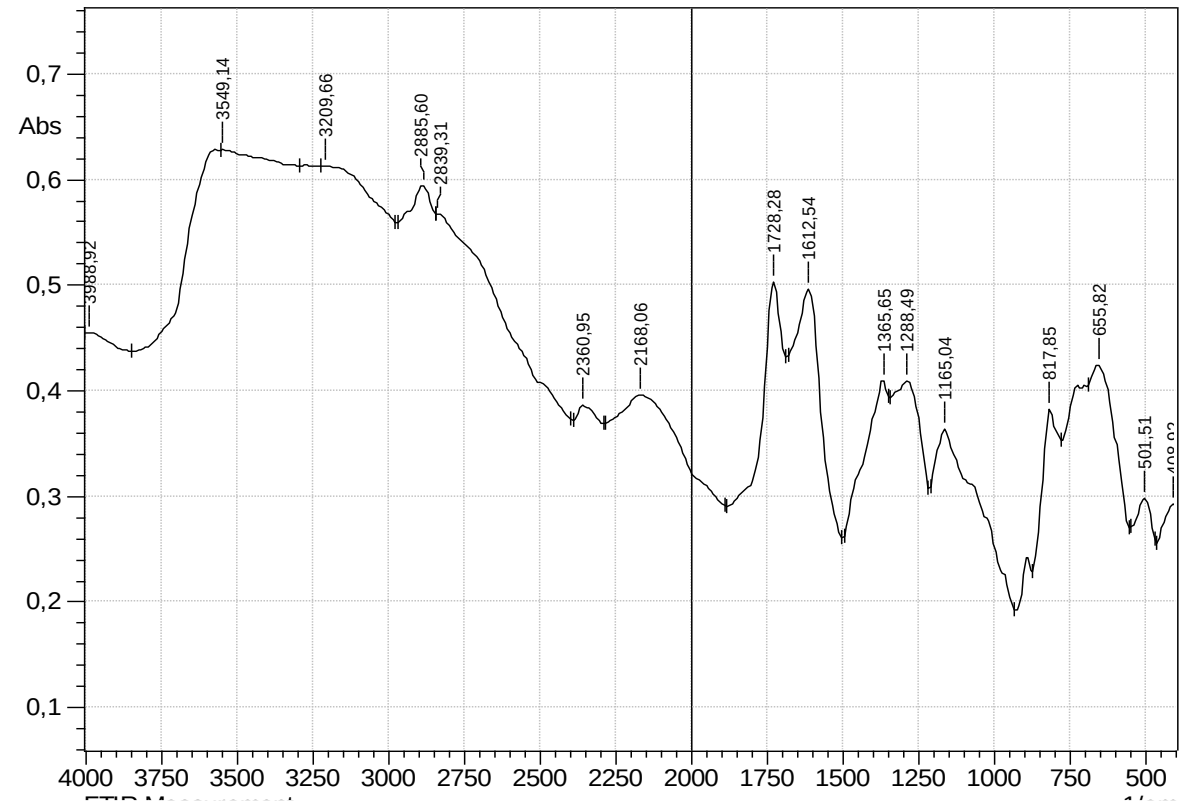


Figure II.4 : Spectre FTIR du Xanthane

Les principales bandes des spectres infrarouges de la pectine et de xanthane sont regroupées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques spectrales des biopolymères étudiés

Pectine	**Xanthane**	**Groupement fonctionnel**
3340.82 - 3564.57	3209.66 -3549.14	Bande caractéristique de la liaison O-H du groupement –OH
2723.58 - 2939.61	2839.31 - 2885.60	Bande caractéristique de la liaison C-H du groupement -CH_3
1751.42	1728.28	Bande caractéristique de la liaison C=O du groupement méthylester ($COOCH_3$) de la pectine et du groupement acétate du xanthane
1600-1650	1612.54	Bandes caractéristiques de la liaison C=O du groupement carboxyle (COOH)
1400-1450	1365.65	Bandes caractéristiques de la liaison C=O des groupements COO^-
1375	1600	Bande caractéristique de la liaison O-H du groupement COOH
1200-1000		-Bandes caractéristiques de la liaison C-O-C des composés cycliques - C–OH des alcools primaires et secondaires

II.4. Modification chimique des deux biopolymères

II.4. 1. Amidation en présence d'ammoniaque

L'amidation des deux biopolymères (Pectine et Xanthane) a été réalisée selon la méthode décrite par Anger et Dongowski (1988) [39]. Les différentes étapes impliquées dans la réaction d'amidation des deux biopolymères sont données comme suit (Figure II.5) :

1- Une masse bien précise de biopolymère a été suspendue dans un mélange pré-refroidi d'éthanol, d'eau distillée et d'ammoniaque (25%).

2- La suspension a été mise sous agitation continue pendant 2-4h à 10-12°C.
3- La réaction d'amidation est stoppée par filtration suivie par lavage avec de l'éthanol à 60 %.
4- Ensuite, le biopolymère a été remis en suspension dans de l'éthanol à 60 %, le pH a été ajusté à 3,5 avec HCl (1M) et la suspension a été agitée pendant 30 min.
5- Après filtration, le lavage du biopolymère amidée a été poursuivi jusqu'à ce que les ions chlorure soient absents du surnageant.
6- Enfin, les dérivés amidés ont été lavés avec de l'éthanol puis de l'acétone et séchés à 40°C.

Les conditions exactes d'amidation sont résumées dans le tableau II.3.

On note que les biopolymères et leurs dérivés sont notés comme suit :

- P : Pectine native.
- Pm_1 : Pectine amidée selon les conditions de la réaction N_1.
- Pm_2 : Pectine amidée selon les conditions de la réaction N_2.
- Pm_3 : Pectine amidée selon les conditions de la réaction N_3.
- Pm_4 : Pectine amidée selon les conditions de la réaction N_4.
- GX : Gomme xanthane natif.
- GXm_1 : Gomme xanthane amidée selon les conditions de la réaction N_1.
- GXm_2 : Gomme xanthane amidée selon les conditions de la réaction N_2.
- GXm_3 : Gomme xanthane amidée selon les conditions de la réaction N_3.
- GXm_4 : Gomme xanthane amidée selon les conditions de la réaction N_4.

Tableau II.3 : Amidation de la pectine et du xanthane.

1g biopolymère				
	N_1	**N_2**	**N_3**	**N_4**
Ethanol pure (ml)	6	6	5	5
Eau (ml)	3	1,25	4	2.25
Ammoniaque (25%) (ml)	1	2,75	1	2,75
Température de la réaction (°C)	12	12	10	10
Temps d'agitation(h)	2	2	2	4

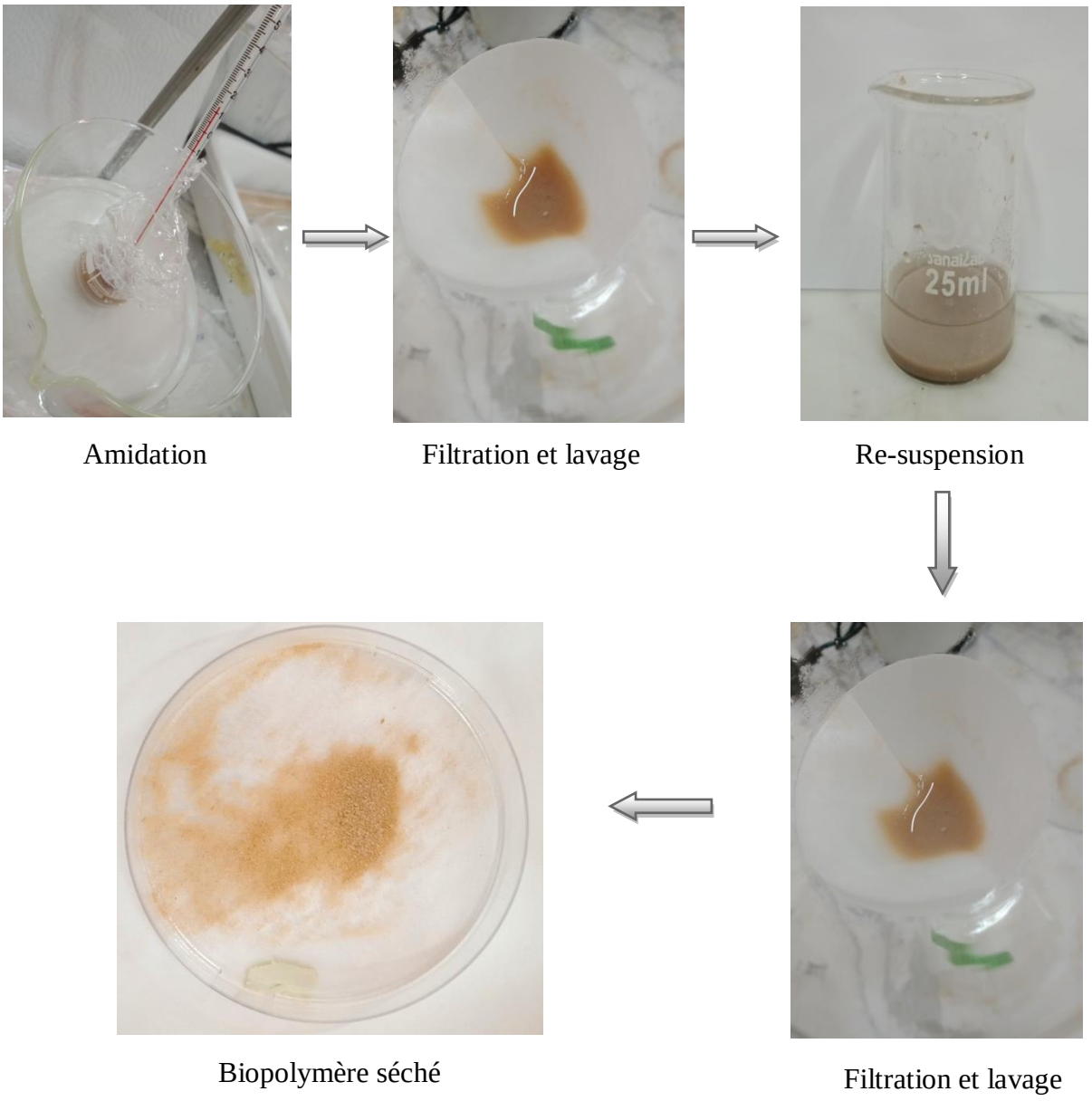


Figure II.5 : Différentes étapes du processus d'amidation du biopolymère

II.4.2. Déméthylation de la pectine par l'acide chlorhydrique

Dans cette partie nous avons procédé à la modification chimique de la pectine hautement méthylée par déméthylation en utilisant l'acide chlorhydrique [40]. Pour ce faire nous avons suivi les étapes suivantes (Figure II.6) :

- Dissolution de la pectine (1g) dans 50 ml d'HCl(3M).
- Agitation continue de la solution pendant 72 h à la température ambiante.
- Précipitation de la pectine avec le même volume (50 ml) d'éthanol (60%).
- Faible agitation pendant 30 min.

- Filtration sur papier filtre.
- Lavage plusieurs fois avec l'éthanol (60%) jusqu'à pH neutre (≈7).
- Lavage avec l'éthanol puis l'acétone.
- Séchage à 40 °C pendant 24 h.

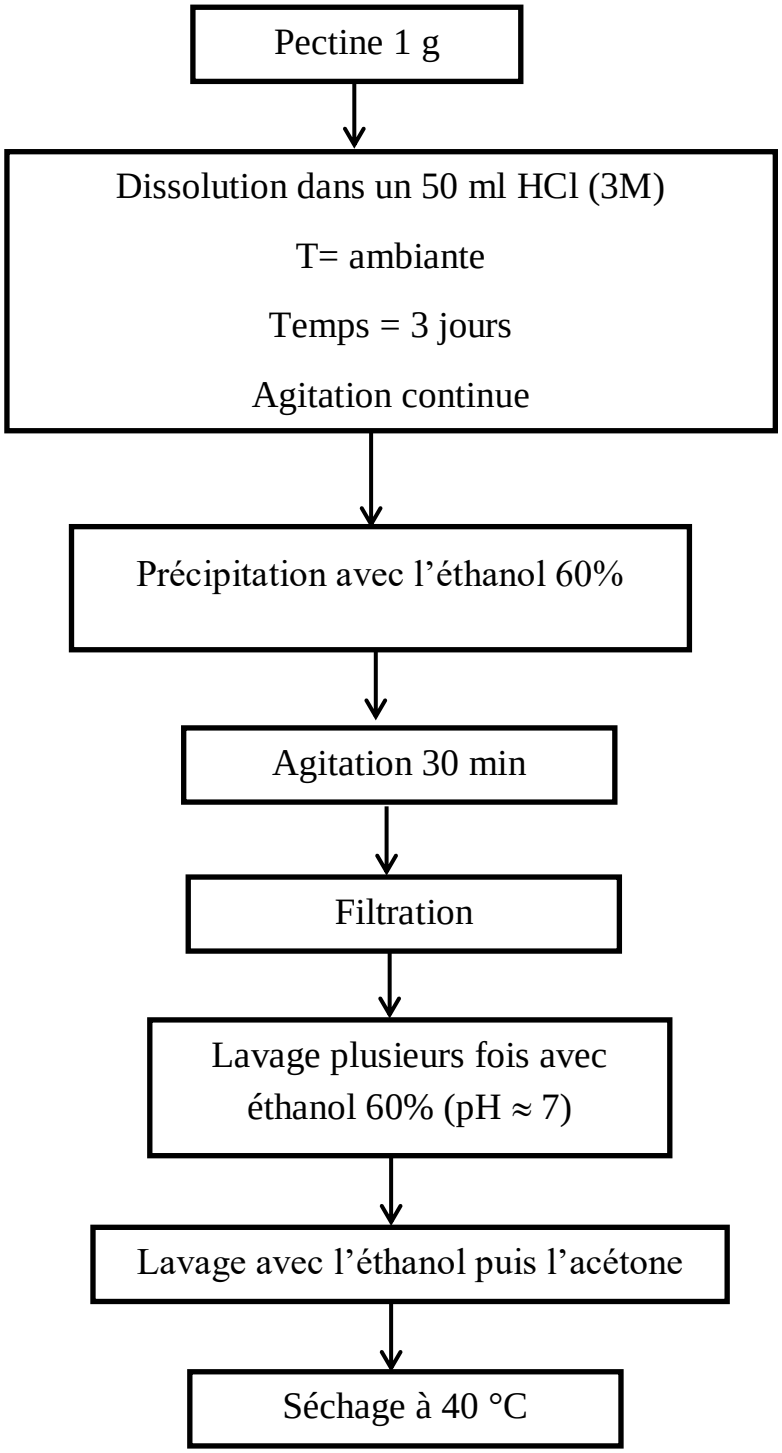


Figure II.6 : Différentes étapes impliquées dans la déméthylation de la pectine.

II.4.3. Calcul du rendement

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

$$R(\%) = {}^{m_f}/_{m_i}\, x\, 100 \qquad \text{(II.4)}$$

Avec :

m_f: masse du biopolymère obtenue après modification (g).

m_i : masse du biopolymère natif (g).

Les résultats des rendements des différents biopolymères modifiés sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Rendement en pectine et xanthane modifiés.

Echantillon	**Pm1**	**Pm2**	**Pm3**	**Pm4**	**GXm1**	**GXm2**	**GXm3**	**GXm4**
R(%)	51	60	47	54	46.33	25	66.66	67

L'analyse des résultats obtenus montre que les rendements enregistrés sont considérés comme faibles avec cinq rendements sur huit qui dépassent 50%. Cette perte en masse surtout pour l'échantillon GXm2 (25%) est justifiée par les différentes étapes du processus d'amidation où la récupération de la masse du biopolymère ne sera pas complète surtout l'étape de suspension dans l'éthanol et le lavage.

II.5.Caractérisation physicochimique des dérivés de la pectine et du xanthane

II.5.1. Test de solubilité

La solubilité des différents dérivés synthétisés a été réalisée dans l'eau distillée. Brièvement, une quantité (0.05 g) de biopolymère modifié a été introduite dans un petit bécher à laquelle 20 ml d'eau distillée ont été ajoutés. Le mélange a été agité en continu pendant 24 h puis filtré à travers un papier filtre préalablement pesé. Le papier filtre avec le résidu solide ont été séchés à 50°C pendant 2 h puis pesés pour l'estimation du solide non soluble. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Résultats du test de solubilité

Echantillons	**S%**	**Observation**
P	100	Soluble
Pm1	39%	Partiellement soluble
Pm2	43.02%	Partiellement soluble
Pm3	35%	Partiellement soluble
Pm4	50%	Partiellement soluble
GX	100	Soluble
GXm1	100	Soluble
GXm2	100	Soluble
GXm3	100	Soluble
GXm4	100	Soluble

Les principaux résultats relatifs au test de la solubilité des différents dérivés des deux biopolymères dans l'eau distillée à la température ambiante nous ont permis de tirer les points suivants :

→ La pectine native est complètement soluble dans l'eau.

→ Les dérivés de la pectine obtenus par amidation sont tous partiellement solubles dans l'eau avec un pourcentage de solubilité inférieur ou égale à 50%.

→ La solubilité des dérivés de pectine varie d'un dérivé à un autre selon les conditions de modification et donc selon le degré de substitution.

→ L'amidation de la pectine mène à une diminution de son caractère hydrophile et donc diminution de sa solubilité dans l'eau.

→ La gomme xanthane native est complètement soluble dans l'eau.

→ Les dérivés de xanthane marquent tous une solubilité complète dans l'eau (100%). Ceci est vraisemblablement dû au faible taux de substitution.

II.5.2. Degré d'estérification des dérivés de pectine

Le degré d'estérification des pectines modifiées a été déterminé de la même méthode décrite dans la section II.3.5.Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Degré d'estérification des dérivés de pectine.

Echantillons	**Pm_1**	**Pm_2**	**Pm_3**	**Pm_4**	**P_{HCl}**
DE (%)	48.14	50	57.14	59.10	30%

L'analyse des résultats donnés sur le tableau II.6 montrent, que la modification de la pectine par amidation et même par déméthylation en milieu acide conduit à un changement de sa structure plus particulièrement au niveau des groupements méthylester. Ceci est justifié par la diminution du DE de la pectine native de 70.31% à 48.14%, 50%, 57.14 et 59.10 pour Pm_1, Pm_2, Pm_3 et Pm_4 respectivement. Ces résultats confirment bien que la substitution des amines s'effectue au niveau des groupements méthylesters comme le suggère beaucoup de travaux cités dans la littérature [41-42-43]. De plus le DE de la pectine native décroit de 70.31% à 30% pour P_{HCl} ce qui confirme que le processus de déméthylation par l'acide chlorhydrique est bien réussi.

II.5.3. Caractérisation par spectroscopie FTIR des dérivés synthétisés

La spectroscopie FTIR représente une des méthodes les plus utilisées pour la détection des changements au niveau de la structure des biopolymères modifiés. Elle permet la mise en évidence de l'apparition ou la disparition de différents groupements et même l'augmentation ou la diminution de l'intensité des bandes d'absorption de différentes liaisons.

II.5.3.1. Cas des pectines modifiées

Les spectres FTIR de la pectine et ses dérivés amidés sont regroupés dans les figures II.7, II.8, II.9 et II.10. L'analyse de ces figures montre que l'amidation de la pectine avec l'ammoniaque mène à un changement de sa structure. Les principales conclusions tirées de l'analyse des différents spectres des figures II.7-II.10 sont les suivantes :

- → Les spectres FTIR de tous les dérivés amidés diffèrent de celui de la pectine native.
- → Après amidation, l'intensité du pic dans les alentours de 2900 cm^{-1} diminue pour tous les dérivés amidés (Pm_1, Pm_2, Pm_3 et Pm_4) comparée à celle du pic de la pectine native. Ceci est justifié par la diminution du contenu en liaison C-H du groupement CH_3 après amidation.

→ L'intensité du pic à 1700 cm^{-1} diminue considérablement dans le cas des pectines amidées en comparaison avec celle de la pectine native. Ceci est sans doute assigné à la diminution de la teneur en groupement $COOCH_3$ impliqué dans la réaction de substitution.

→ L'amidation de la pectine résulte dans l'apparition de nouvelles bandes larges:

1- Dans les alentours de 3400 cm^{-1} assignée aux liaisons N–H de l'amine primaire du groupement $CONH_2$ substitué.

2- Dans les alentours de 1627 cm^{-1} assignée aux liaisons C=O amide du groupement $CONH_2$ substitué.

3- Dans la région entre 1020-1220 cm^{-1} assignée aux liaisons C–N du groupement $CONH_2$.

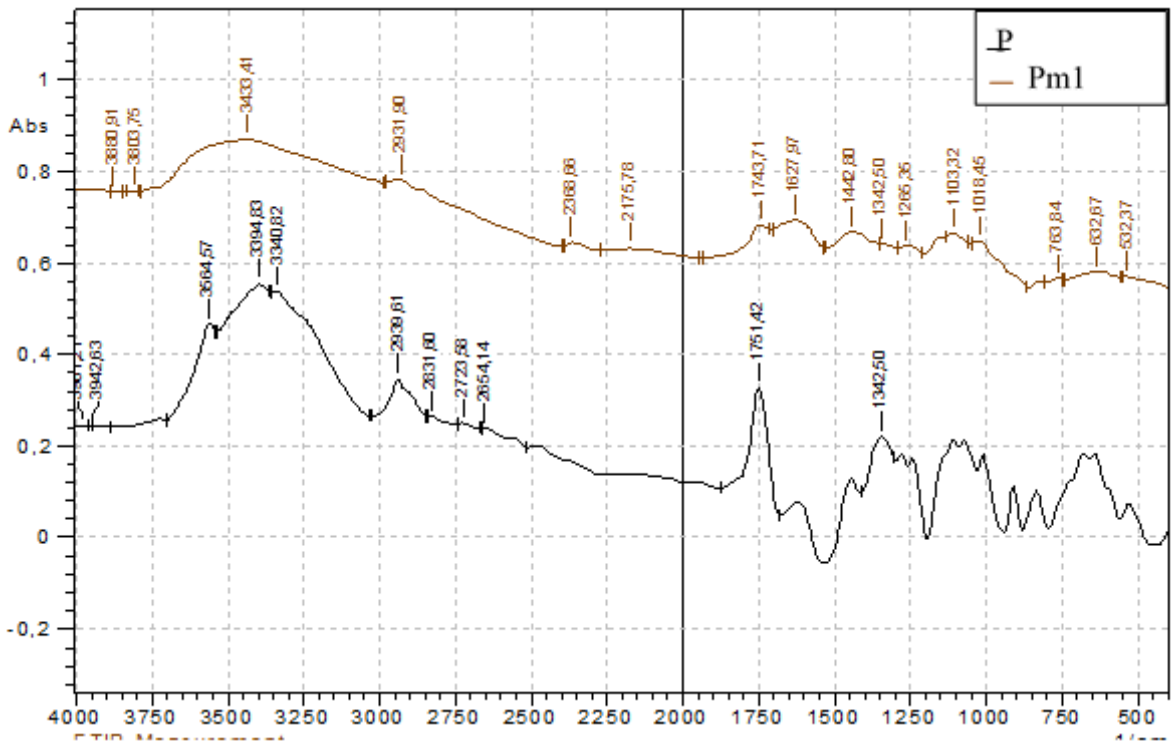


Figure II.7 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé Pm_1

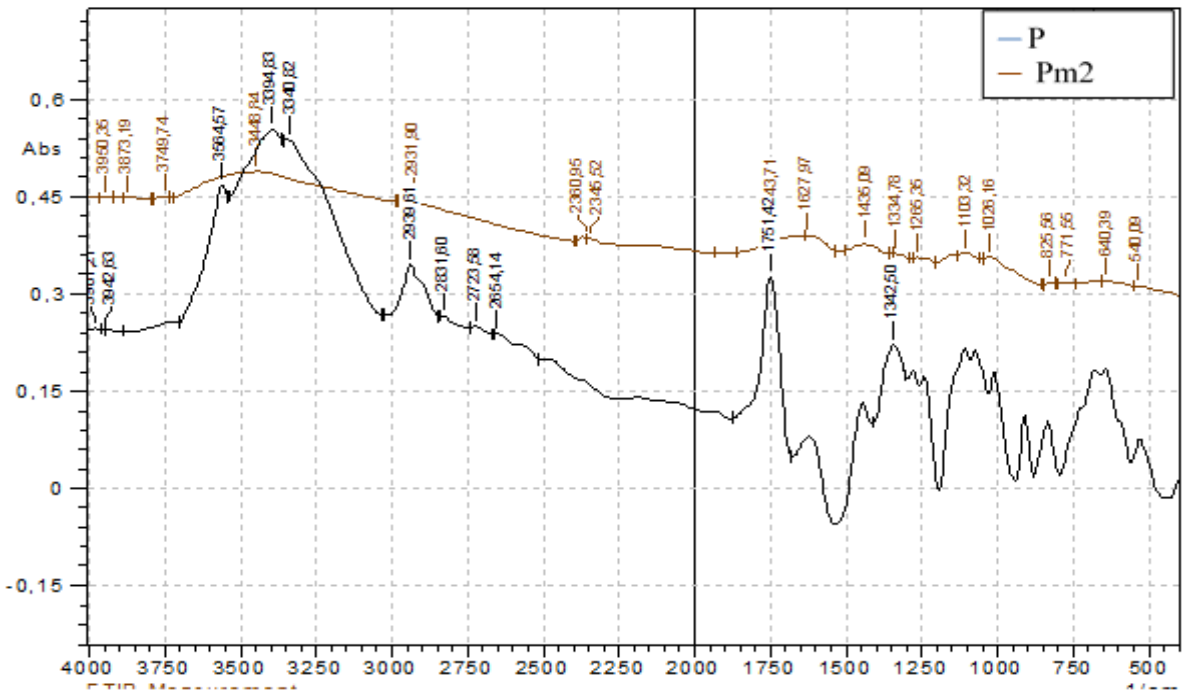


Figure II.8 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé Pm2

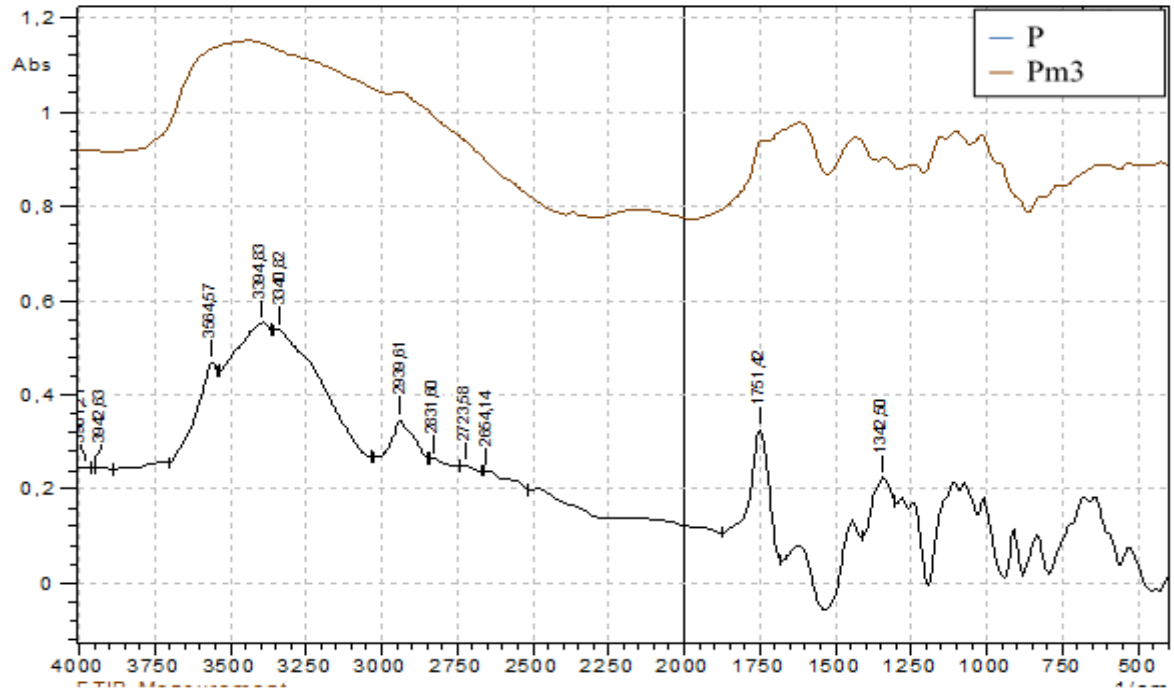


Figure II.9 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé Pm3

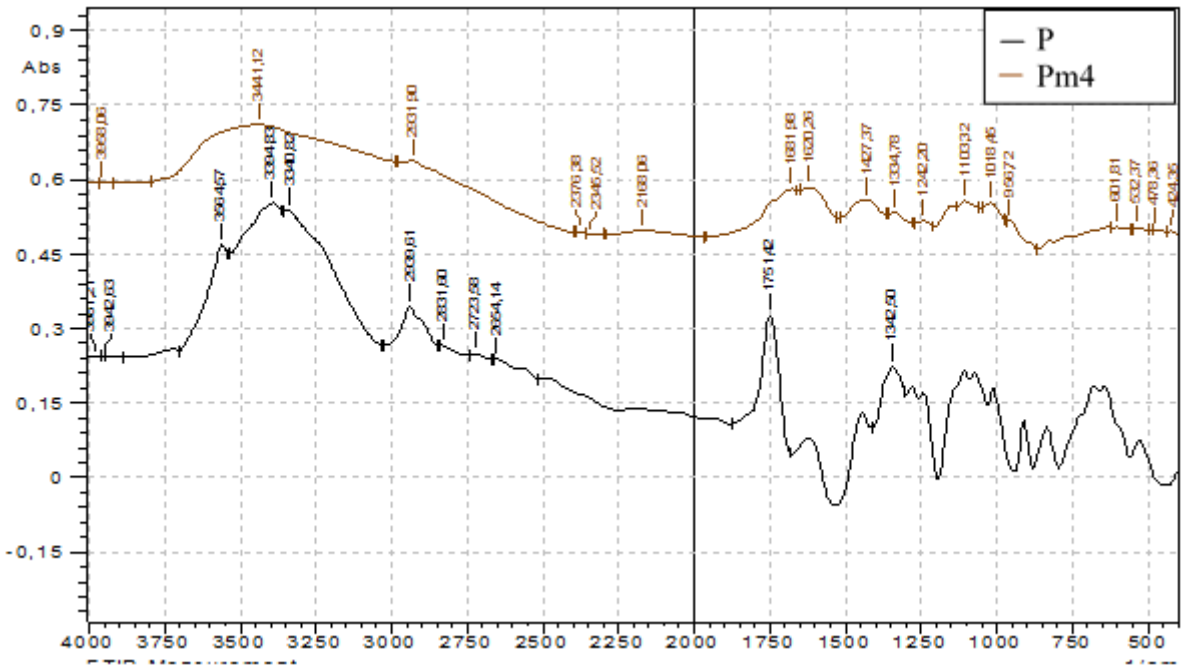


Figure II.10 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé Pm4

L'analyse de la figure II.11, montre une grande similitude entre les quatre spectres FTIR des dérivés amidés de la pectine. Ce résultat nous a permis de conclure que le changement des conditions opératoires d'amidation surtout en termes de quantité d'ammoniaque utilisée et le temps de réaction n'a pas abouti à l'amélioration de la réaction d'amidation.

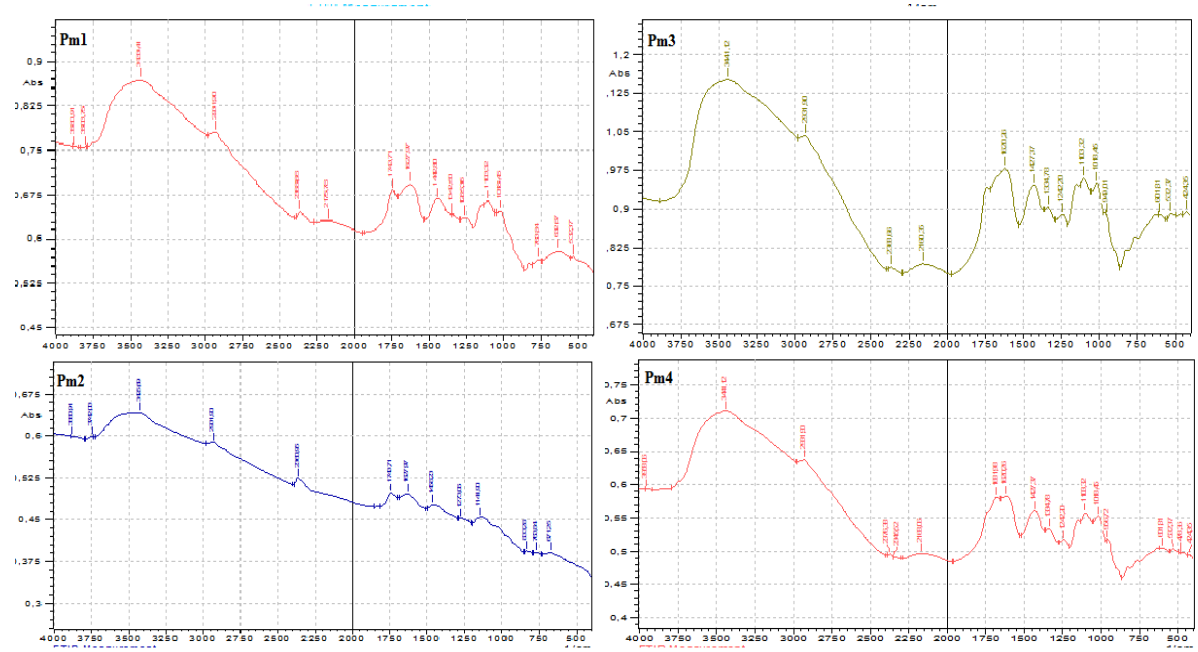


Figure II.11 : Spectres FTIR des dérivés amidés de la pectine

L'analyse de la figure II.12 représentant les spectres FTIR de la pectine native et son dérivé P_{HCl} confirme que la déméthylation de la pectine native a été réussie et ceci par :

- Diminution de l'intensité du pic à 2900 cm^{-1} ce qui justifie la diminution du contenu en liaison C–H du groupement CH_3.
- Diminution de l'intensité du pic à 1730 cm^{-1} ce qui confirme la diminution du contenu en liaison C=O du groupement $COOCH_3$.

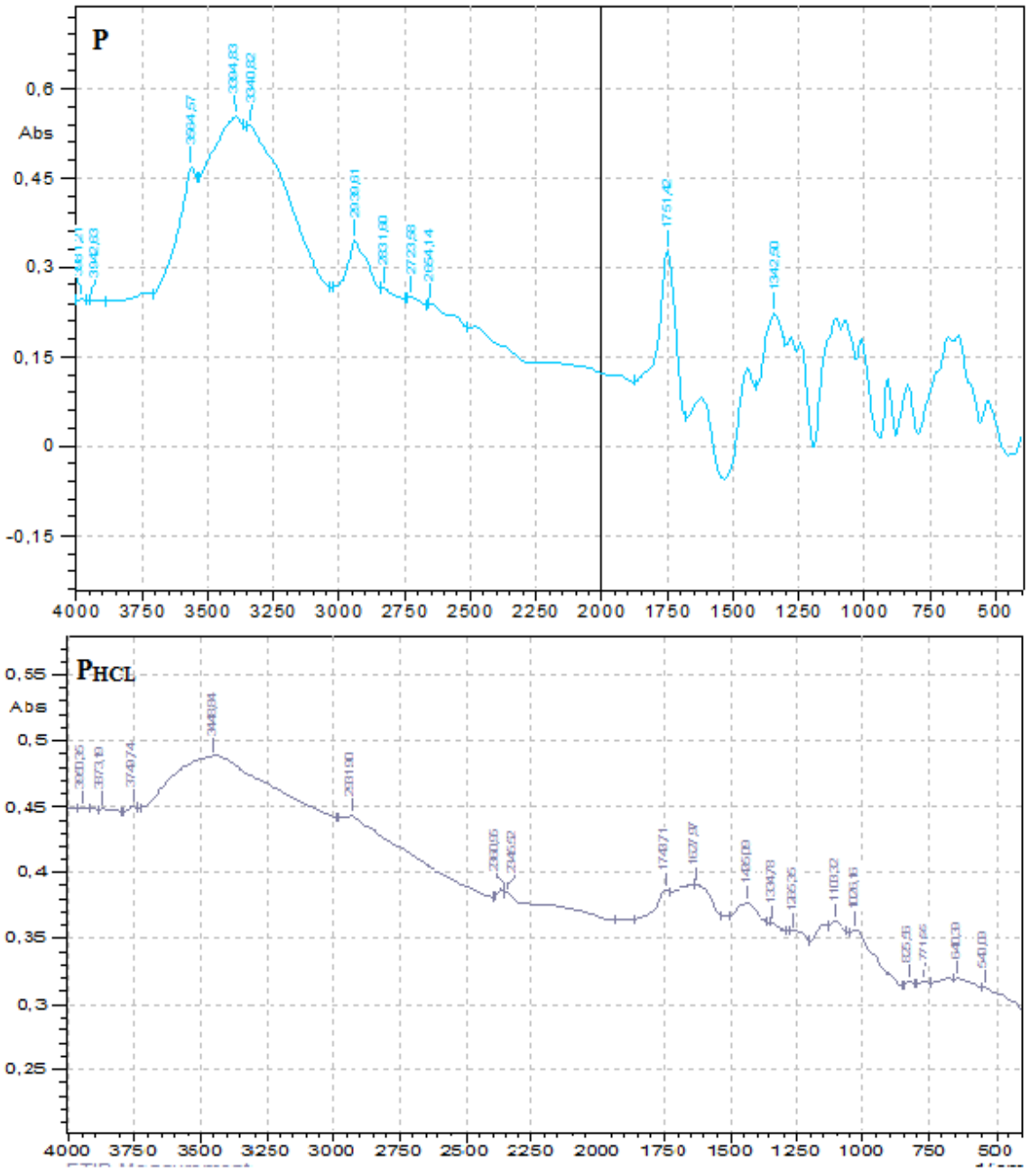


Figure II.12 : Spectres FTIR de la pectine native et son dérivé déméthylé P_{HCl}

II.5.3.2. Cas des dérivés du xanthane amidés

Les spectres FTIR du xanthane et ses dérivés amidés sont regroupés sur la figure II.13.L'analyse de cette dernière a permis de tirer les points suivants :

→ Les spectres FTIR de tous les dérivés amidés du xanthane diffèrent de celui du xanthane natif.

→ L'intensité du pic à 2900 cm^{-1} diminue pour tous les dérivés amidés (GXm_1, GXm_2, GXm_3 et GXm_4) comparée à celle du pic du xanthane natif. Ceci est justifié par la diminution du contenu en liaison C-H du groupement CH_3 après amidation.

→ L'intensité du pic à 1700 cm^{-1} diminue considérablement dans le cas des dérivés du xanthane amidés en comparaison avec celle du xanthane natif. Ce qui justifie que la substitution des groupements amides a été faite au niveau des groupements acétate.

→ L'amidation de la gomme xanthane résulte dans l'apparition de nouvelles bandes :

4- Dans les alentours de 3400 cm^{-1} assignée aux liaisons N–H de l'amine primaire du groupement $CONH_2$ substitué.

5- Dans les alentours de 1627 cm^{-1} assignée aux liaisons C=O amide du groupement $CONH_2$ substitué.

6- Dans la région entre 1020-1220 cm^{-1} assignée aux liaisons C–N du groupement $CONH_2$.

→ De même que pour le cas des dérivés de pectines, les quatre spectres FTIR des dérivés amidés de la gomme xanthane montrent une grande similitude. Ceci confirme également que la variation des conditions opératoires d'amidation n'a pas abouti à l'amélioration de la réaction d'amidation.

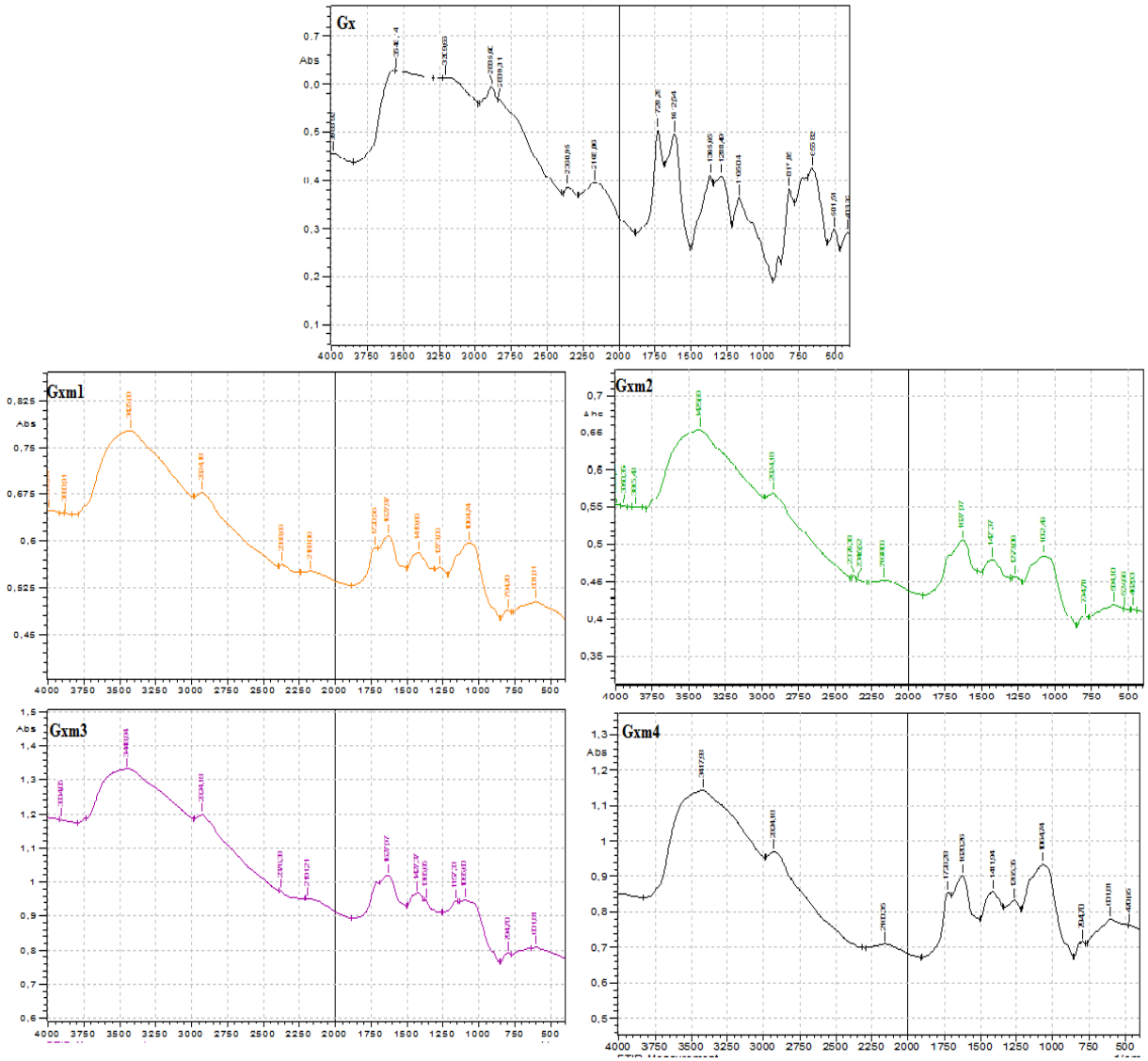


Figure II.13 : Spectres FTIR du xanthane et de ses dérivés amidés

II.5.4. Pouvoir émulsifiant des dérivés des biopolymères synthétisés

Le pouvoir émulsifiant permet d'évaluer la capacité des nouveaux composés synthétisés à stabiliser une émulsion. Pour ce faire, des émulsions de type huile dans eau (H/E) ont été préparées en ajoutant 3ml de l'huile de ricin à 3 ml de solution de xanthane (0,5%) dans des tubes de centrifugation gradués de 15 ml. Les solutions ont été homogénéisées fortement à l'aide d'un secoueur type vortex en mode continu à la vitesse maximale et pendant 10 min.

Le volume total (V_t) et le volume de la couche d'émulsion (V_e) ont été mesurés [44]. L'activité émulsifiante (EA) a été calculée en utilisant la relation II.5 :

$$EA(\%) = {}^{Ve}/_{Vt} \times 100 \qquad \text{(II.5)}$$

La stabilité des émulsions a été estimée à différents intervalles de temps (15 min, 24 h, 48 h, 14 jours, 20 jours et 30 jours) en mesurant la hauteur de la couche d'émulsion. La stabilité d'émulsion a été calculée par la formule II.6 :

$$ES(\%) = {}^{Vf}/_{Vi} \times 100 \qquad \text{(II.6)}$$

Avec :

V_i : volume initiale de la couche d'émulsion.

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

La figure II.14 représente les différentes émulsions formulées.

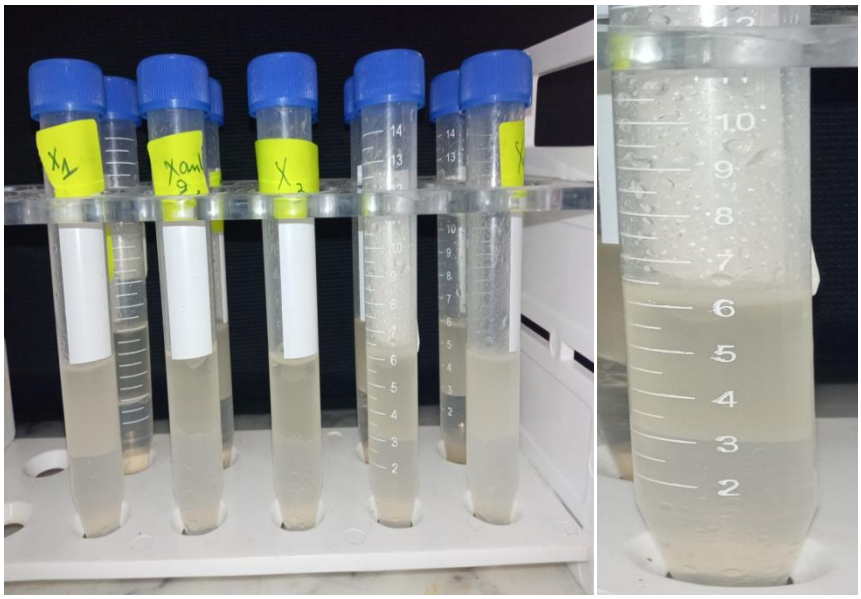


Figure II.14: Différentes émulsions formulées du xanthane

L'analyse de la figure II.14 montre clairement que toutes les émulsions formulées sont instables. Une séparation des phases est observée immédiatement. L'instabilité des émulsions de xanthane dans notre cas peut être due soit à :

- La nature d'huile utilisée,
- La proportion des deux phases de la formulation
- Le faible pouvoir émulsifiant des dérivés du xanthane synthétisés.

L'analyse des résultats présentés dans le Tableau II.7 montre que l'amidation du xanthane n'a pas mené à une bonne amélioration de son activité émulsifiante. Nous constatons ainsi que l'activité émulsifiante est identique pour le xanthane natif et ses dérivés amidés GX_{m1}, GX_{m2} et GX_{m4} (50%). Alors qu'une augmentation ultime est enregistrée pour GX_{m3} (3.33%). Ces résultats sont vraisemblablement dus aux faibles degrés de substitution des dérivés du xanthane.

Concernant la stabilité de la phase émulsionnée, les principaux résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Résultats des activités émulsifiantes du xanthane et ses dérivés

Échantillon / Temps	**GX**	**GXm1**	**GXm2**	**GXm3**	**GXm4**
AE (%)					
1 min	50	50	50	53.33	50
ES (%)					
15min	100	100	100	100	100
24h	100	100	100	90.62	96.66
48h	100	100	100	90.62	90.62
14j	93.33	100	100	90.62	90.62
20j	90	90	96.66	90.62	90.62
30j	90	90	96.66	90.62	90.62

L'analyse des résultats présentés dans le Tableau II.7 montre que toutes les émulsions préparées ont une bonne stabilité d'émulsion à la température ambiante (90% à 100%).

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de cette présente étude est la fonctionnalisation par voie chimique de la gomme xanthane et la pectine hautement méthylée par amidation afin d'obtenir des dérivés dotés de nouvelles propriétés. Une modification par déméthylation de la pectine a été également effectuée.

A cet effet, et en premier lieu, plusieurs tests physicochimiques des deux biopolymères ont été effectués (Humidité, degré d'estérification, taux de cendre, FTIR…...).

Les résultats obtenus ont montré que la gomme xanthane est riche en minéraux avec un taux de cendre de 11% par rapport la pectine ayant un taux de cendres de 1%. De plus, la détermination de degré d'estérification par la méthode de titrage a monté qu'il s'agit d'une pectine hautement méthylée avec un degré d'estérification de l'ordre 70.31%.

La caractérisation analytique à l'aide de la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier, a prouvé l'existence de plusieurs pics caractéristiques des principaux groupements de la pectine et du xanthane (OH, CH_3, COO^-, $COOCH_3$ et $OCOCH_3$).

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à la modification chimique proprement dite. Les principaux résultats relatifs à l'amidation des deux biopolymères en présence d'ammoniaque sous différentes conditions opératoires (temps, température et rapport biopolymère/ammoniaque) et à la déméthylation de la pectine par l'acide chlorhydrique sont énumérés comme suit :

- ✓ Les rendements enregistrés sont considérés comme faibles avec cinq d'entre eux sont supérieures à 50% (Pm1, Pm2, Pm4, Gxm3, Gxm4).
- ✓ Les dérivés de la pectine obtenus par amidation sont tous partiellement solubles dans l'eau avec un pourcentage de solubilité inférieur ou égale à 50%.
- ✓ Les dérivés de xanthane sont solubles dans l'eau à 100%
- ✓ Le degré d'estérification de toutes les pectines modifiées est diminué par rapport à celui de la pectine native ce qui confirme la réaction de substitution.
- ✓ La spectroscopie FTIR révèle un changement entre les spectres FTIR des deux biopolymères avant et après amidation et qui résulte principalement dans l'apparition de nouvelle bande dans les alentours de 1627 cm^{-1} assignée aux liaisons C=O amide du groupement$CONH_2$ substitué.

- ✓ La déméthylation de la pectine par l'acide chlorhydrique est confirmée par la diminution de l'intensité du pic à 1730 cm^{-1}(diminution du contenu en liaison C=O du groupement $COOCH_3$).
- ✓ L'étude des propriétés émulsifiantes des dérivés amidés de xanthane, réalisée par la mesure du pouvoir émulsifiant et la stabilité de l'émulsion, montre que toutes les émulsions préparées ont une bonne stabilité d'émulsion à la température ambiante (90% à 100%).

Suite à ces résultats, nous envisageons poursuivre une étude approfondie de la modification des deux biopolymères et les utiliser dans des applications ciblées.

Références bibliographiques

[1] : JP. Mercier. Ed Lavoisier. Paris.1993.« Chimie des polymères: synthèse, réaction, dégradation ».

[2] : Dr. Radja MEGHERBI. 2020/2021 « POLYCOPIE DE COURS SUR LES BIOPOLYMERES». Master 2.

[3] : ADEME, Direction des Energies renouvelables, des réseaux et des marchés énergétiques hilaire BEWA, 2006 « matériaux polymères biodégradables et application note de synthèse II ».

[4] : FRANÇOIS STAUDER, ED Mai 2006 « fiche technique agro-industrie : biopolymères et bioplastique », fiche n°17.

[5] : HOLY, NADIA, RABTAFIKA, MICHEL PAQUOT, Philipe Dubois. Environ-1053 « Les polymères issus du végétal : Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » Biotechnol. P 185-196.

[6] : Toufik Chouana, Université Clermont Auvergne [2017-2020], « Caractérisation structurale et activités biologiques des polysaccharidesd'Astragalus gombo bunge. Biologie végétale ». 2017. Français.

[7] : Laboudi, A Douadi, I. master 2015/2016 « Modification chimique du xanthane : caractérisation et application en récupération assistée du pétrole ».

[8] : Moussard C ; 2006. Biochimie « structurale et métabolique 3 éd de Boeck», université paris, P 57-60.

[9] : DjabaliimeneAbabsahadjer, Kaibifawzia, 2016 « Les activités biologiques des Polysaccharides», P 4-14.

[10] : Yves ruff&biopolymeres dynamiques : oligo- et polysaccharides.

[11] : Yehia A.-G. Mahmoud, Mehrez E. El-Naggar, Ahmed Abdel-Megeed, and Mohamed El-Newehy. 2021, «RecentAdvancements in Microbial Polysaccharides: Synthesis and Applications ».

[12] : YAMINA ZOUAMBIA, DOCTORAT 2012 « FONCTIONNALISATION DES POLYSACCHARIDES EN VUE DE LA PREPARATION DES DERIVES AMPHIPHILES ASSOCIATIFS ETUDE COMPARATIVE DES PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES ».

[13] : (consulté15 Mars 2018). « Modification chimique des polymères Fracademic », http://www fracademic.com/dic.nsf/frwiki/1898576.

[14] : Line Fantou. Normandie Université, 2018. Français. « Synthèse et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane : application à la stabilisation d'émulsions ». Polymères.

[15] : BABA OKKACHA, (27.05.2012). « SYNTHESE DU COPOLYMERE POLY (ACRYLAMIDE -CO-4- VINYLPYRIDINE), CARACTERISATION ET APPLICATION ».

[16] : Bezzaoucha, F. Thèse doctorat, Univ. Nancy, INPL, (2008). « Nouveaux polyamphiphiles cationiques : synthèse et étude de leurs organisation en milieu aqueux et aux interfaces en relation avec leur structure ».

[17] : Audrey Roy. Autre. Université du Havre, 2015. Français. « Synthèse et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane ».

[18] : CHALAH, K, Mémoire de magister 2011/2012. « Influence de l'ajout des polymères (PAC, HEC) et de la température sur le comportement rhéologique et les propriétés électroniques des fluides de forage a base d'eau ».

[19] : Laboudi .A, Douadi .I, MASTER EN GENIE DES PROCEDES UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA2015/2016. « Modification chimique du xanthane : caractérisation et application en récupération assistée du pétrole ».page 7.

[20] : Audrey Roy. , 2015. Français « Synthèse et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane. Autre. Université du Havre ».

[21] : Davidson, Robert L. (1980). Manuel des gommes et résines hydrosolubles. Colline Mc Graw. ISBN 978-0-07-015471-1.

[22] : A b cuisines, m. (2014). Gomme Xanthane. Extrait de la cuisine moderniste : "Gomme Xanthane". 2012-11-27. Archivé de l'original le 2014-06-18. Récupéré le 2014-06-21.

[23] : "Glossaire des champs pétrolifères - gomme xanthane". www.glossary.oilfield.slb.com. Schlumberger. Archivé de l'original le 12 février 2017. Consulté le 30 avril 2017.

[24] : Un b Kumar, A.; Rao, KM; Han, SS (2018). « Application de la gomme xanthane comme polysaccharide dans l'ingénierie tissulaire : une revue ». Polymères d'hydrates de carbone. **180** : 128-144.

[25] : Danato l, thèse doctorat de l'école nationale supérieur des industries agricoles et alimentaires. (2004). « gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques ». P28.

[26] : Shuryo n. (2003). Pectine and their manipulation-book review-food research international, P 7-9.

[27] : Michel B., Technique et documentation-Lavoisier (Ed). Paris, (2002). « Conservation par les sucres : confitures, gelées, fruits sur sucre. In : Technologies de transformation des fruits ». p 421-425.

[28] : TAIF AMIRA, ALICHE IKRAM., Master 2017/2018. « EXTRACTION ET FONCTIONNALISATION DES PECTINES PAR DES GROUPEMENTS AMIDES. APPLICATION A LA PREPARATION D'UN SHAMPOING ».

[29] : Y. Habibi. "Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie, les polysaccharides pariétaux: caractérisation et modification chimique ». Thèse Doctorat. Université Joseph Fourier (France) & université Cadi Ayyard (Maroc). 2004.

[30] : G. Maude. Thèse Doctorat. Université Laval. Québec. 2003. « Etude qualitative et quantitative des interactions entre la β-Lactoglobuline et la pectine en système dilué».

[31] :https://fr.wikipedia.org/wiki/Pectine.

[32] : Mahé Joaquim, 2018-2019 «Applications d'un polymère biodégradable dans le domaine de la santé », P 6.

[33] : Thakur, B.R., Singh, R.K. and Handa, A.K. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, V.3, n°1, (February 1997), « Chemistry and uses of pectin - a review », P 47-73

[34] : Yamada , H. In :Pectins and Pectinases " , Visser , J. and Voragen , A. G. J. , Eds , Elsevier Science B.V , (1996) « Contribution of pectins on health care » . P 173.

[35] : AROUS Randa, SLAMA Saloua ; 2020/2021 «Synthèse et caractérisation des dérivés amphiphiles à base de biopolymères ».

[36] :

[37] :

[38] :

[39] :

[40] :

[41]: Sinitsya, A., J., Prutyanov, V., Skoblya, S., &Machovic, V, 2000, « Amidation of highlymethoxylated citrus pectinwith primary amines», (Carbohydrate Polymers,), p 359-368.

[42]: Syntsya, A., Copikova, J., Marounek, M., Mlcochova, P., Sihelnikova, L., Skoblya, S., Havlatova, H., Matejka , P., Maryska, M., and Machovic, V,2004 ,« N-octadecylpectinamide, a hydrophobicsorbentbased on modification of highlymethoxylated citrus pectin », Carbohydrate Polymers, p 169-179.

[43]: Aline Francielle Fracasso, Camila Augusto Perussello, Danielle Carpin´e, Chemical modification of citrus pectin: Structural, physical and rheologialimplications Carmen L´ucia de Oliveira Petkowicz, Charles Windson Isidoro Haminiuk.

[44]: