

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

**EXTRACTION ET FONCTIONNALISATION
DES PECTINES PAR DES GROUPEMENTS
AMIDES. APPLICATION A LA
PREPARATION D'UN SHAMPOING.**

Présentés par :

TAIF AMIRA

ALICHE IKRAM

Encadré par :

Dr N. BENCACIA

Année universitaire 2017/2018

ملخص

كرس هذا العمل لاستخراج البكتين من التفاح (البوليمرات الحيوية النباتية) و للتغيير الكيميائي للبكتين بالطريقة الاميدية. مختلف البكتينات الاميدية جزئيا تم تحضيرها بتغييرات كيميائية لبكتين التفاح بواسطة اثنين من الامينات الأولية و الامونيا. تمت التفاعلات الاميدية في وسطين احادي الطور و ثنائي الطور بوجود محلولين الميثانول و ديميثيلفورماميد. وقد تمت متابعة التفاعلات الاميدية بواسطة أطيف الاشعة تحت الحمراء. اظهرت النتائج المتحصل عليها ان العملية الاميدية في وسط احادي الطور افضل من المحضرة في وسط ثنائي الطور. و من هذه البكتين المغيرة كيميائيا قمنا بتحضير غسل الشعر بخصائص مميزة.

كلمات مفتاحية: استخراج, خصائص , اميدية , بكتين, غسل الشعر .

Résumé

Ce présent travail a été consacré pour l'extraction de la pectine à partir des pommes (biopolymères végétaux). La fonctionnalisation de cette pectine a été faite par amidation. Différentes pectines partiellement amidées ont été préparées par modification chimique de la pectine de pomme par deux amines primaires et par l'ammoniaque. Les réactions d'amidation ont été réalisées en deux milieux: monophasique et biphasique en présence de deux solvants à savoir le méthanol et le diméthyl formamide (DMF). La pectine extraite et fonctionnalisée ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par des tests physico-chimiques. Les résultats obtenus ont montré que l'amidation dans le milieu monophasique est meilleure comparée à celle réalisée dans un milieu biphasique. La pectine modifiée a été appliquée dans la préparation d'un shampoing dont les propriétés sont nettement améliorées.

Mots Clés: Extraction, Pectine, Amidation, Caractérisation, Shampoing.

Abstract

This work has been devoted to the extraction of pectin from apples (plant biopolymers). Functionalization of this pectin was made by amidation. Different partially amidated pectins were prepared by chemical modification of apple pectin by two primary amines and ammonia. The amidation reactions were carried out in two media: monophasic and biphasic in the presence of two solvents namely methanol and dimethylformamide (DMF). The extracted and functionalized pectin were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and physicochemical tests. The results obtained showed that the amidation in the monophasic medium is better compared to that performed in a biphasic medium. The modified pectin has been applied in the preparation of a shampoo whose properties are significantly improved.

Key words: Extraction, Pectin, Amidation, Characterization, Shampoo.



Remerciement

Dieu merci pour avoir donné la volonté, la santé et le courage sans lesquels. Ce travail n'aurait pas été réalisé.

Un grand remerciement aux très chers parents pour leur soutien et leur encouragement tout au long de nos études mille merci.

Nous remercions de façon particulière Madame bensacia qui nous a encouragées et nous a conseillé tout au long de la préparation de ce mémoire

Nous remercions les membres de jury qui ont accepté de juger notre travail

Sans oublier tous les professeurs qui nous ont donné le savoir durant toutes ces années

Nous exprimons nos remerciements à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de travail

IKRAM & AMIRA



Dédicace

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au but du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire

**Ya rahman **

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère ...

A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

A mon unique frère noraddine

Que dieu le garde et le protège.

A ma promotrice bensacia

A mon binôme et sœur ikram et toute sa famille

Pour toutes mes chères copines: zakia, hassiba, Ahlem, soumia R, soumia H, lamia, El alia, Fella, Rofaïda.

A tous mes amis :faycel ;zaki ;rafik ;badou ;islem.

A mes cousines : zineb ,houda , amina , khadidja, madjda .

A tous ceux qui m'aiment.et qui ont cru en moi !

A tous ceux que j'aime.

A toute ma famille

A mes camarades de groupe

A toute la promotion 2018.

Une spécial dédicace à une personne qui à très paternaliste avec moi ; Noura.

AMIRA

Dédicace

Je dédie ce travail à:

A ma mère, Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour moi.

A mon très cher père, qui est toujours avec moi et qui fait confiance à mes capacités.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, puisse le très haut, vous accorder santé, le bonheur et longue vie

A mes sœurs : ROSA ,SARA ET YOUSRA

A mes chers et adorables familles : NAIMA, HAMID et ma grand-mère AMA que dieu garde pour nous.

A ma promotrice madame bensacia.

A mes amies de toujours : CHERIFA, ASMA, SALIM, RAFIK, ET SA MERE , LAMIA, FAYCAL, AHLEM ,ALIA, SOUMIA ,HASSIBA

A mon binôme et ma sœur AMIRA pour son amitié, et à toute sa famille

Toutes mes camarades, mes cousines, mes tantes , mes amis sans exception

A ma famille et toutes les personnes que j'aime.

Une spéciale dédicace à une personne qui a très paternaliste avec moi : NOURA.

IKRAM

SOMMAIRE

Introduction générale	01
------------------------------	-----------

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Biopolymères	03
1.1.1. Définition	03
1.1.2. Types de biopolymères	03
1.1.3. Propriétés des biopolymères	05
1.1.4. Applications des biopolymères	07
1.2. Polysaccharides	08
1.2.1. Définition	08
1.2.2. Les Types des polysaccharides	09
1.3. Substances pectiques	10
1.3.1. Définition des pectines	10
1.3.2. Structure des pectines	11
1.3.3. Sources des substances pectiques	12
1.3.4. Nomenclatures des substances pectiques	13
1.3.5. Types de pectines	13
1.3.6. Biosynthèse de la pectine	14
1.3.7. Propriétés physico-chimiques des substances pectiques	14
1.3.8. Propriétés gélifiantes	18
1.3.9. Domaines d'applications des substances pectiques	20
1.4. Extraction	22
1.4.1. Introduction	22
1.4.2. Définitions	23
1.5. Modification chimique des polymères	23
1.6. Grandes classes des réactions sur les polymères	24
1.7. Modification chimique des polysaccharides	24
1.8. Fonctionnalisation de la pectine	25

CHAPITRE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

2.1. Introduction	26
2.2. Produits et matériels utilisés	26

2.2.1. Produits utilisés	26
2.2.2. Matériels utilisés	27
2.3.Extraction par macération	27
2.4. Caractérisation physico-chimique des pectines	28
2.4.1. Aspect général	28
2.4.2.La chromatographie sur couche mince (CCM)	29
2.4.3. Teneur en humidité	29
2.4.4. Taux de cendres	29
2.4.5. Degré d'estérification	30
2.4.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	30
2.5. Modification chimique des pectines	31
2.5.1. Amidation dans un milieu hétérogène	32
2.5.2.Amidation des pectines dans un milieu homogène	36
2.5.3 . Degré d'estérification DE	38
2.5.4. Test de solubilité	38
2.6.Application	38
2.6.1.Préparation d'un shampoing	38
2.6.2.Caractérisation physicochimique de shampoing	39
2.6.3.Les analyse microbiologie	39

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1.Extraction par macération	40
3.1.1. Aspect général	40
3.1.2. la chromatographie sur couche mince(CCM)	40
3.1.3. Teneur en Humidité	41
3.1.4.Taux de cendres	42
3.1.5. Degré d'estérification	42
3.1.6.Caractérisation par FTIR	42
3.2. pectines modifiées	43
3.2.1. Degré d'estérification	43
3.2.2.Test de solubilité	44
3.2.3.Caractérisation par la spectre FTIR	44
3.3.Application	46
3.3.1.Caractérisation physicochimique de shampoing	46

۳.۴. Analyse microbiologie	47
Conclusion générale	48
Référence	

Liste des tableaux

CHAPITRE 1	
Tableau 1.1 Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal	04
Tableau 1.2 Exemples des polysaccharides courants.	10
Tableau 1.3 Teneur en substances pectiques de quelques végétaux.	13
CHAPITRE 2	
Tableau 2.1 Amidation de la pectine par l'ammoniaque.	34
CHAPITRE 3	
Tableau 3.1 Degré d'estérification des pectines amidées.	43
Tableau 3.2 Test de solubilité des pectines modifiées.	44
Tableau 3.3 caractérisation physicochimique de shampooing.	47
Tableau 3.4 Analyses microbiologies.	47

Liste des Figures

Figure 1.1. Localisation de la pectine	11
Figure 1.2 Schéma de la structure principale de la pectine	12
Figure 1.3 Constituants des pectines	12
Figure 1.4 Résidus d'acide galacturoniques méthylés et acétylés.	16
Figure 1.5 Mécanisme de gélification des pectines HM	19
Figure 1.6 Mécanisme de gélification des pectines FM	20
CHPITRE 2	
Figure 2.1. extraction par macération (agitation).	28
Figure 2.2. Purification de solution extraite.	28
Figure 2.3. Protocole d'amidation de la pectine dans un milieu hétérogène	33
Figure 2.4. Organigramme d'amidation de la pectine dans un milieu homogène par l'ammoniac	35
Figure 2.5. Protocole d'Amidation de la pectine dans un milieu homogène	37
CHAPITRE 3	
Figure 3.1. Pectine de pomme obtenue.	40
Figure 3.2. La chromatographie sur couche mince (CCM)	41
Figure 3.3. Spectre FTIR de la pectine de pomme	43
Figure 3.4. Spectre FTIR des pectines amidées	45
Figure 3.5. Shampoing sans pectine	46
Figure 3.6. Shampoing avec pectine.	46

Liste Des Abréviations Et Des Symboles

Symboles	Significations
CMC	Carboxymethylcellulose
DA	Degré d'amidation
Dac	Degré d'acétylation
DM	Degré de méthylation
DMF	Diméthyle Formamide
FM	Faiblement méthyles
FTIR	Spectrophotomètre Infrarouge à Transformée de Fourier
GalA	Acides D-galacturonique
HEC	Hydroxyéthylcellulose
HG	Homogalacturonane
HM	Hautement méthyles
HPC	hydroxypropyl cellulose
LMAP	Pectine Faiblement Méthylée Amidée
M	masse moléculaire
MC	méthycellulose
MHS	modèle de Marc- Houwink-Sakurada
Pc	pectine
PHA	polyhydroxyalcanoates
PHB	polyhydroxybutyrates
PLA	Acide polylactique
RG	rhamnogalacturonanes
UDP – glucose	glucose-Phosphate
η	viscosité intrinsèque

Introduction Générale

La valorisation de produits agricoles tels que les polysaccharides constitue aujourd'hui un enjeu environnemental et économique majeur. En effet, les polysaccharides sont les principaux constituants des végétaux et sont extraits mondialement à plusieurs millions de tonnes par an. De plus, en raison de leur très grande abondance naturelle, de leur parfaite innocuité ainsi que leur totale biodégradabilité, les polysaccharides s'imposent aujourd'hui comme une nouvelle source de matière première pour le développement de nouveaux procédés industriels respectueux de l'environnement mais également pour l'obtention de nouveaux composés à forte valeur ajoutée. Il a été montré que les polysaccharides pariétaux tels que la cellulose, les pectines ou les hémicelluloses convenablement modifiés pouvaient permettre d'atteindre de telles finalités [1].

La plupart des modifications chimiques effectuées sur les polysaccharides visent à obtenir des dérivés dont les propriétés hydrophiles/hydrophobes sont modulables. Ces propriétés sont mises à profit pour la préparation d'hydrogels associatifs,

Les pectines sont des polysaccharides dits polyacides ou polymères anioniques. Ce sont des biopolymères dont le motif de base est l'acide galacturonique. Les groupes chargés les plus communs sont les groupes carboxyliques.

Le but de notre travail est d'extraire une pectine naturelle à partir de pomme et de mettre en valeur la fonctionnalisation de ce biopolymère végétal afin d'élaborer une nouvelle substance d'origine polysaccharide ayant des propriétés amphiphiles.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés d'une part à l'extraction de la pectine à partir des écorces de pomme ainsi à sa caractérisation physico-chimique et analytique. D'autre part à la fonctionnalisation chimique de cette pectine en vue de modifier leurs propriétés hydrophiles afin de leur conférer de nouvelles propriétés. Les produits obtenus ont subi une caractérisation physico-chimique et analytique appropriée. Pour ce faire, nous avons subdivisé notre travail en trois chapitres :

- Le premier chapitre sous forme d'une recherche bibliographique, cette dernière a été consacrée pour les biopolymères, les polysaccharides et les substances pectiques d'une part et d'autre part aux principales méthodes de modification

chimique des polysaccharides et les différents travaux ultérieurs effectués dans ce domaine, et à partir de ces modifications on réalise un produit cosmétique (shampooing).

- Le deuxième chapitre regroupe les protocoles expérimentaux effectués le long de cette étude,
- Le troisième chapitre regroupe les principaux résultats relatifs d'une part à la caractérisation physico-chimique et analytique de la pectine extraite et d'autre part à la fonctionnalisation chimique de cette dernière par amidation.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Biopolymères

1.1.1. Définition

Les biopolymères sont des polymères présents dans des organismes vivants (plantes, algues, animaux) ou synthétisés à partir de ces derniers [2]. Ces polymères sont regroupés en trois familles principales :

- ✓ 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, crustacées).
- ✓ Une autres famille est constituée par les protéines qui sont issues des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, fèves), 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) [3].

1.1.2. Types de biopolymères

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

1.1.2.1. 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. Dans le cas des premiers on parlera plutôt de dégradabilité, d'autant qu'ils peuvent être considérés comme biodégradables, et c'est le cas notamment des : polyesters aliphatiques, copolyesters aliphatiques, PET modifiés,..... [2].

1.1.2.2. Biopolymères issus de ressources renouvelables

Ils sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine agricole, microbienne ou synthétique (mais non tirés de la pétrochimie).

- Les polymères d'origine agricole sont synthétisés par des organismes vivants : végétaux, animaux et micro-organismes, ils proviennent principalement de : lignine ou cellulose, amidon, chitine [2].
- Les polymères d'origine microbienne s'accumulent dans le cytoplasme de bactéries en état de fermentation, qui utilisent le sucre ou l'amidon pour produire des polyesters. Ici on distingue principalement : les polyhydroxybutyrates, les PHA ou polyhydroxyalcanoates [2].
- 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 de polymères issus des plantes sont regroupées dans le Tableau I.1.

Tableau 1.1. Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal [4]

Classe des biopolymères	Nom du biopolymère
Polysaccharides (par fermentation bactérienne)	Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlane, Pullulane, Elsinane
Protéines	Zéine, Gluten, Polyacide aminés
Polyphénols	Lignines, Tannins, Acide humiques
Polyesters	Polymères d'acide lactique (PLA) Polyhydroxyalcanoates (PHA)
Polysaccharides (plantes/algues)	Pectine Gommes, Konjac Amidon, Cellulose, Agar, Alginate, Carraghénane
Autres polymère	Polymères synthétisés à partir d'huile (nylon) Polyisoprènes : caoutchouc

1.1.3. Propriétés des biopolymères

Par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques dans plusieurs industries (plastique, alimentaire...etc.). La biodégradabilité est la plus importante [5].

1.1.3.1. 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 fragment de plus petite taille, ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO_2 et du H_2O .

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussion. La définition émergente proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes par exemple par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO_2 , H_2O en présence d'oxygène (ou la formation de CH_4 , CO_2 , H_2O en absence d'oxygène) et une nouvelle biomasse.

La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique).

Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'oxygène (O_2) comme les cytochromoxidasés qui sont des enzymes actives dans la chaîne respiratoire. La plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat (cas des oxygénases). Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène (cas des oxygénés) [5].

1.1.3.2. 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 polaires hydroxyle et/ou 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 certaine application, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant la condensation, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de les sécher pendant les étapes de stockage et de transport [5].

1.1.3.3. 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. La réponse biologique d'un matériau dépend de trois facteurs: ses propriétés, les caractéristiques de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau. Les biopolymères d'origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques ont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle.

En plus de la biocompatibilité, la biorésorbabilité d'un matériau est recherchée. Pour une application médicale spécifique des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libérant des molécules assimilables et non toxiques [5].

1.1.3.4. Propriétés chimique

La présence des fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagit facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaine insaturation et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isoméries due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères [5].

1.1.4. Applications des biopolymères

Trois grands créneaux d'application sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères à savoir :

- La médecine,
- L'agriculture,
- Les emballages.

1.1.4.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [5].

1.1.4.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplaçant aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastique sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre.

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [5].

1.1.4.3 En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [5].

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [5].

1.2. Polysaccharides

1.2.1. Définition

Les glucides (hydrate de carbone), de formules $C_nH_{2n}O_n$, agent biochimique d'importance fondamentales, sont extrêmement répandus dans la nature vivante. Le nom d'hydrates de carbone date de l'époque où l'on ignorait encore la structure de ces composés, tandis que leur composition répond à la formule générale $C_n(H_2O)_n$ [6], sont scindés en trois sous-ensembles [7].

- **Les oses (ou monosaccharides)** : ce sont des polyalcools de 4 à 8 atomes de carbones, composés réducteurs, non hydrolysables, ils comportent une fonction cétone tels que les pentoses (xyloses, ribose) ou les hexoses (glucose, mannose) .
- **Les osides (ou oligosaccharides)** : ce sont des enchainements de 2 à 10 oses. Ces oses sont sous forme cyclique, reliés par des liaisons glycosidiques, c'est-à-dire des liaisons éthers entre deux carbone de deux cycle successifs (lactose, mannose, saccharose), ils donnent par hydrolyse un ou plusieurs oses .
- **Les polysaccharides** : ce sont des osides de haut poids moléculaire, reliés en longue chaînes linéaires ou ramifiées, structurés en arrangement spatiaux particuliers (hélice, ruban) tels que la cellulose, l'amidon ou le glycogène. On distingue [8] :
 - Les polysaccharides homogènes ou les homo- polysaccharides résultant de la condensation d'un grand nombre d'un même ose.

- Les polysaccharides hétérogènes ou les hétéro-polysaccharides, qui résultent de la condensation de divers types d'oses (jusqu'à cinq à six types d'oses différents).

1.2.2. Les Types des polysaccharides

Les polysaccharides ou glucanes sont des polymères de glucides qui résultent du mécanisme photosynthétique. Il en existe deux familles [9] :

- 1-Les polysaccharides de réserve ;
- 2-Les polysaccharides pariétaux.

1.2.2.1. 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 ont des substances de réserves exclusivement végétales.

On rencontre l'amidon dans les tubercules (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...[10].

1.2.2.2 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]. Le tableau I.2 donne des exemples des polysaccharides courants.

Tableau 1.2. Exemples des polysaccharides courants [11]

Sources	Polysaccharides
Animale	Glycosaminoglycane : ✓ Chitine ✓ Hyaluronate ✓ Chondroïtine
Bactérienne	✓ Curdlane ✓ Gellane ✓ Pullulane ✓ Xanthane
Végétale	✓ Amidon ✓ Pectine ✓ Oligosaccharides ✓ Cellulose
Algale	✓ Agar ✓ Carraghénane ✓ Ulvane ✓ Alginates

Dans cette présente étude, on s'intéresse principalement à un biopolymère d'origine végétale qui est la pectine.

1.3.Substances pectiques

1.3.1.Définition des pectines

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. 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 comme le montre la figure I-1 [12].

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)[13].

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 [14].

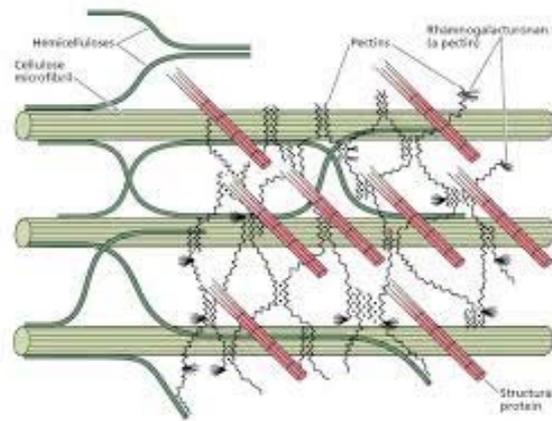


Figure 1.1. Localisation de la pectine

1.3.2. Structure des pectines

La pectine est un hétéro- polysaccharide complexe avec une composition variable selon l'origine de la matière première et les méthodes d'extraction, de ce fait elle ne peut pas être caractérisée en termes de structure et conformation globales spécifiques. Il est cependant, possible d'identifier les éléments structuraux distinctifs contenus dans toute la substance pectique [4].

Les pectines ont pour structure de base un enchainement linéaire d'unités acide D-galacturonique (ou Homogalacturonane (**HG**) reliées entre elles par des liaisons glycosidiques α (1-4), plus ou moins estérifiées (méthyles) et/ou partiellement acétylés en **O-2** ou **O-3** (figure I.2). La chaîne principale peut être interrompue par des enchainements alternés de résidus rhamnose et acide D-galacturonique rhamnogalacturonanes (**RG**). Ces derniers enchainements peuvent être ramifiés par des chaînes latérales riches en unités arabinose et galactose (arabinanes, galactanes et arabinogalactanes) (voir figure I.3) [4].

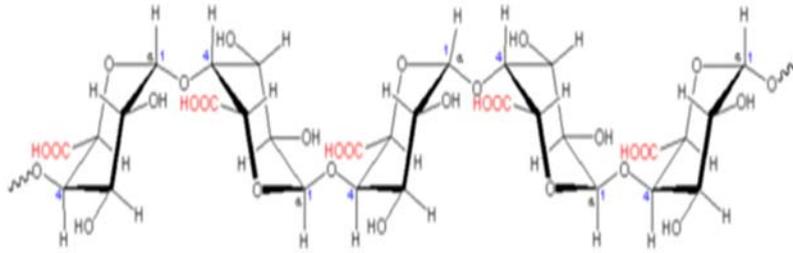


Figure 1.2 Schéma de la structure principale de la pectine [15].

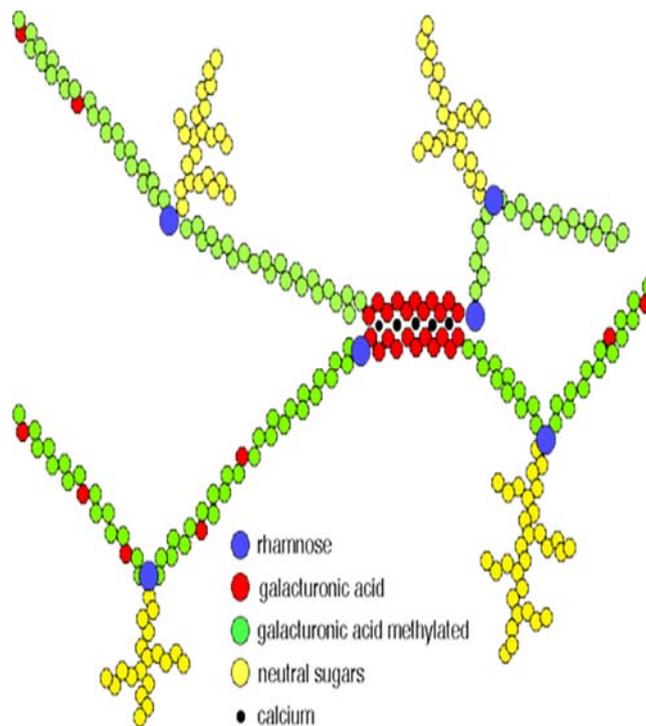


Figure 1.3 Constituants des pectines [15].

1.3.3. Sources des substances pectiques

Les substances pectiques sont des polymères de l'acide galacturonique avec des groupements carbonyles plus ou moins estérifiés par des radicaux méthyles. La pectine est continue naturellement dans l'endocarpe des fruits sous formes 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 [13].

Les marcs de pomme (teneur en pectines 15-20%) et les écorces des agrumes (30-35%) constituent les principales sources de pectine industrielle. Le tableau I-3 donne la teneur en substances pectiques de quelques végétaux [13].

Tableau 1.2 Teneur en substances pectiques de quelques végétaux

Origine	Teneur en pectines (% de la matière sèche)
Pomme	4,5
Carotte	10
Raifort	15
Tomate	3
Marc de pomme	15-20
Capitules de tournesol	25
Marc de betterave	15-20
Albédo des agrumes	30-35

1.3.4. 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 [16] :

- **Les protopectines** : qui sont des pectines insolubles dans l'eau.
- **Les acides pectiniques** (pectines) : ce sont des acides polygalacturoniques 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.

1.3.5. Types de pectines

Les pectines sont divisées en référence à leur degré de méthylation en deux catégories [17] :

- A. Pectines hautement méthylées (HM):** ce sont les pectines dont plus de 50% des groupements carboxyles sont estérifiés avec le méthanol .
- B. 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 (NH_3) et forment une fonction amide. Ce sont les pectines amidées ou pectines LMA (low Methylated Amidated pectins) .

1.3.6. Biosynthèse de la pectine

La biosynthèse des polysaccharides non celluloses aurait lieu dans l'appareil de golgi. Deux types d'enzymes sont exigés pour la synthèse des polysaccharides de la paroi cellulaire. Le premier type catalyse, la production des résidus glycosyliques énergétiquement activés pour la synthèse de polysaccharides, alors que la seconde transfère les résidus glycosyliques à partir des donateurs activés sur une chaîne croissante de polysaccharides.

Les connaissances actuelles de la biosynthèse de polysaccharides pectique sont plutôt limitées. Il y a au moins 46 glycosyltransferases exigées pour la synthèse de la pectine, basée sur l'enzyme de la structure de la pectine. Après les étapes de la biosynthèse, les polysaccharides sont transportés vers la membrane cellulaire dans des vésicules [18] .

On dispose cependant de quelques éléments de réponses concernant la synthèse de l'acide polygalacturonique et l'introduction des groupes méthyles dans cet acide. La biosynthèse s'effectue selon deux voies [18].

- ✓ La première part du bornesitol aboutit à la pectine, mais cette voie n'explique pas l'inclusion du rhamnose dans la chaîne pectique.
- ✓ La deuxième voie consiste essentiellement en une suite de deux réactions nucléotidiques à partir de L'UDP -glycose, cette hypothèse explique la présence du rhamnose dans la chaîne principale et l'existence de chaîne latérale de sucre neutre (arabanes, galactanes). En revanche elle n'explique pas la méthylation des groupes acides.

1.3.7. Propriétés physico-chimiques 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 [19].

1.3.7.1. Masse moléculaire des pectines

La détermination de la masse moléculaire des pectines est à l'heure actuelle, un défi à cause des problèmes hétérogénéité [19,20]. La masse moléculaire (M) est calculée en fonction de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, d'après le modèle de Marc-Houwink-Sakurada(MHS)

$$[\eta]=K. M^a \quad (I.1)$$

K et **a** sont les constantes de MHS.

Il existe d'autres techniques pour la détermination de la masse moléculaire moyenne en 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)[21]. La masse moléculaire de la pectine commerciale varie entre 50,000 et 150,000 daltons [22].

1.3.7.2.Degré de méthylation DM

Les acides D-galacturonique liés par des liaisons α (1-4) peuvent être estérifiés par le méthanol sur le groupe carboxylique (C6) (Figure I.4) [22,23]. Le degré de méthylation est défini comme le pourcentage des groupes carboxyliques estérifiés avec du méthanol [24,25]. Le DM peut atteindre des valeurs allant souvent jusqu'à 70-80%.

1.3.7.3. Degré d'acétylation

Les acides D-galacturonique liés par des liaisons α (1-4) peuvent être acétylés les positions C2 et/ou C3 (Figure I.4).Le degré d'acétylation est défini comme le pourcentage des résidus des acides D-galacturonique estérifiés par un groupe d'acétyle [24,25].

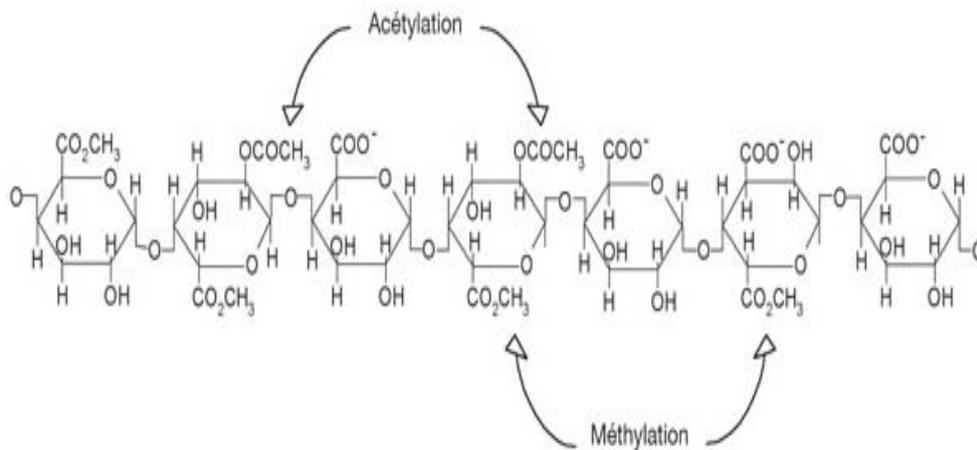


Figure 1.4 Résidus d'acide galacturoniques méthylés et acétylés.

Il faut noter qu'il n'y a aucune explication claire au sujet de l'origine des propriétés émulsifiantes des pectines. Suite à la présomption qu'un contenu élevé d'acétyles pourrait augmenter l'hydrophobicité de la pectine, des études de la capacité d'émulsification de la pectine de betterave sucrière par rapport à sa structure chimique, ont conclu qu'il n'y avait aucune évidence pour un rapport entre la composition chimique et les capacités d'émulsification. Néanmoins, les capacités d'émulsification de la pectine de betterave peuvent être expliquées par la présence des groupes acétyles (4-5%)

Les propriétés d'émulsification des pectines de citron ont montré que la pectine de citron de faible teneur en degré d'acétylation, peut avoir une capacité d'émulsification intéressante. La pectine de faible poids moléculaire d'environ 60-70 kg/mole et un degré de méthylation élevé présente les meilleures propriétés d'émulsification [25].

1.3.7.4. Degré d'amidation

Ce paramètre concerne surtout la pectine faiblement méthylée amide (LMAP). Le degré d'amidation (DA) est le pourcentage de groupes carboxyliques sous la forme d'amide. Un DA autour de 17%, permet à ce type de pectine de tolérer plus de variation de contenu de calcium et de degré plus élevé de thermo réversibilité [26]. Les pectines faiblement méthylées amidées sont obtenues par amidation et estérification partielle des pectines hautement méthylées (HM) dans un système hétérogène en présence d'ammoniaque et d'alcool ou dans un système homogène en présence d'ammoniaque aqueuse concentrée [27]. Il n'est pas permis d'avoir

plus de 25% de l'ensemble des groupements carboxyliques sous la forme amide pour la pectine amidée destinée aux produits alimentaire [28].

1.3.7.5.Solubilité

Les pectines se comportent comme des polyélectrolytes grâce à la présence de groupements carboxyliques dans leur squelette. La solubilité des pectines dans l'eau est donc liée à l'état d'ionisation des groupes carboxyles mais aussi au degré de polymérisation et à leur distribution. En effet, l'ionisation des fonctions carboxyliques permet l'individualisation des chaînes grâce aux répulsions électrostatiques entre les charges et donc la solubilisation des polymères. Bien que le pH, la température, la nature et la concentration des pectines aient un rôle important sur la solubilité, celle-ci peut être augmentée en empêchant les associations moléculaires (présence de substituant, augmentation du DM) ou en augmentant la force ionique (écrantage des charges). Dans un milieu aqueux, il se produit d'abord un gonflement des chaînes, puis celles-ci s'individualisent et la solubilisation proprement dite a lieu. Ce processus se traduit par une augmentation de la viscosité du milieu [12].

La solubilité de la pectine sera donc conditionnée par un certain nombre de facteurs liés essentiellement à leurs structures et notamment : leur masse moléculaire, l'importance de leur taux de ramification, la valeur de leur degré de méthylestérification ainsi que la répartition des groupements méthylestér le long de la chaîne pectique. Ainsi il est admis qu'une pectine sera d'autant 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 le pka intrinsèque des GalA est de l'ordre de 3. Ainsi lorsque le pH des solutions est supérieur à 3, les pectines sont sous forme ionique [29].

Les substances pectiques sont insolubles dans les solvants organiques. Elles peuvent être aisément précipitées en présence de solvant organique (éthanol, acétone ...) de détergents quaternaire, des cations mono- et multivalents (Na^+ ..) et de polymères basiques (protéine et polyamide) [29].

1.3.7.6.Viscosité des pectines en solution

Les solutions des pectines ont des viscosités relativement faibles comparées à d'autres hydrocolloïdes végétaux, et dans l'eau, les substances pectiques forment des solutions visqueuses, la mesure de la viscosité est utile pour étudier leur dégradation ou pour évaluer

leur masse moléculaire. La viscosité des substances pectiques est une fonction de leur concentration et de leur masse moléculaire mais le caractère de polyélectrolytique des pectines leur confère un comportement particulier: la viscosité dépend aussi du DM, de la présence d'électrolytes et du pH [30].

Dans les solutions diluées, où les interactions entre les molécules de pectine sont négligeables, la viscosité augmente avec l'augmentation de la dissolution des groupes carboxyliques et atteint un plateau quand presque la dissolution complète est obtenue. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation de volume hydrodynamique de la molécule provoqué par la répulsion entre les groupes carboxyliques chargés adjacents. La valeur de pKa de la pectine est approximativement 3.3, est l'augmentation observée de la viscosité correspond à un changement de pH de 2 à approximativement 5 [31].

1.3.8. Propriétés gélifiantes

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 :

➤ **Gels de pectine hautement méthylées**

Ces pectines (DE =60-75%) forment des gels non thermoréversibles à texture courte et cohérente, dans des milieux dont l'extrait sec est supérieur à 60% et le pH compris entre 2.5 et 4. L'addition de sucre permet une diminution de l'hydratation par fixation de l'eau, quant à la baisse du pH, elle a pour rôle un déplacement de l'équilibre de dissociation de la fonction acide et donc une diminution de la charge (diminution de la répulsion entre les groupes). La figure I.5 montre les deux types d'interactions prédominantes dans le mécanisme de gélification des pectines HM (hautement méthylées)[28].

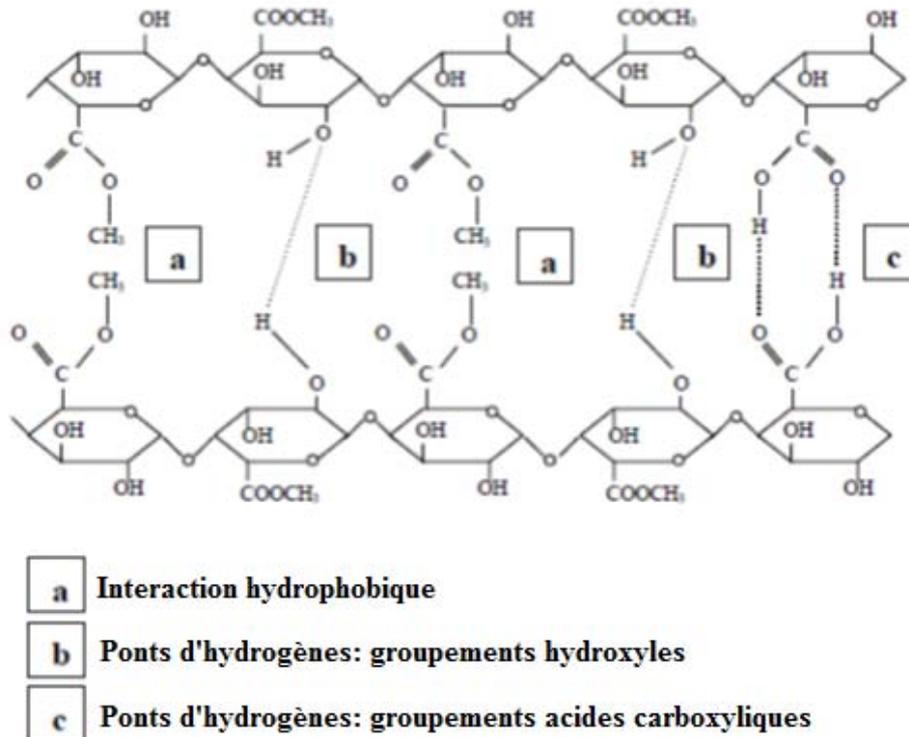


Figure 1.6 Mécanisme de gélification des pectines HM

➤ Gels de pectine faiblement méthylées

Les pectines faiblement méthylées, forment des gels thermoréversibles par interaction avec le calcium présent dans le milieu, le pH et la teneur en sucre sont des facteurs secondaires influençant la vitesse et la température de gélification, l'ion de calcium prendrait part à neuf liaisons de coordinance avec deux oxygènes des liaisons glycosidiques, deux oxygènes des cycles, deux fonctions acides et trois fonctions alcools formant ainsi le modèle de la boîte à œuf (Figure I.6). [28].

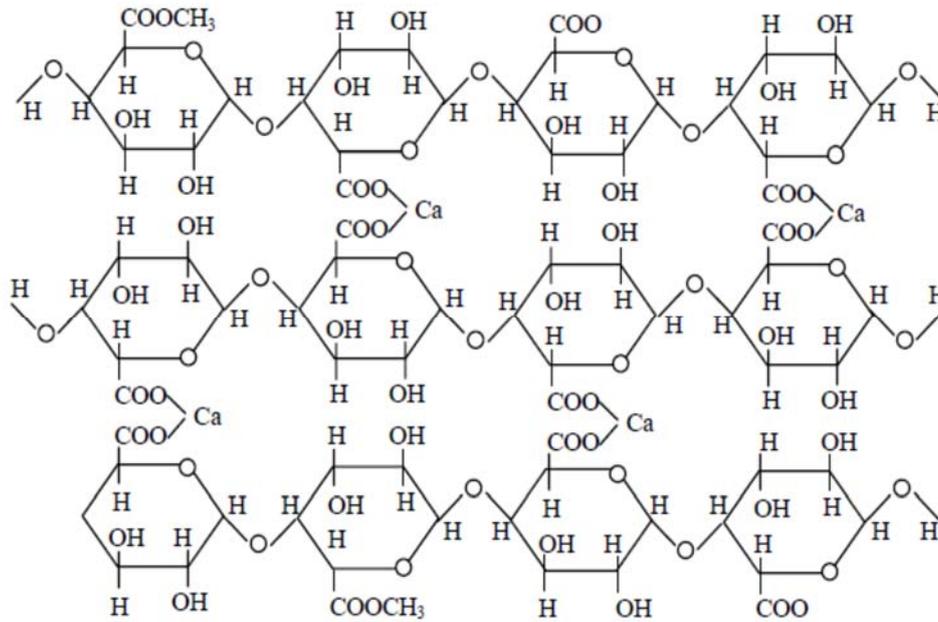


Figure 1.6 Mécanisme de gélification des pectines FM

1.3.9. Domaines d'applications des substances pectiques

La pectine est largement utilisée en tant qu'agent gélifiant, épaississant, et stabilisant dans l'industrie alimentaire principalement pour les produits à base de fruits. Dans plusieurs applications les pectines de pomme sont caractérisées par les propriétés de gélification supérieures par rapport aux pectines d'agrumes [4].

A./Industrie alimentaire: la pectine a la propriété de former un gel avec du sucre. Pour cette raison, la pectine est employée, en combinaison avec le sucre, comme agent d'épaississement ; dans l'industrie alimentaire [32]. Les différentes utilisations des pectines en industrie alimentaire peuvent être résumées comme suit [18]:

- ❖ Préparation des confitures et des gelées ; la pectine est ajoutée aux confitures pour compenser les variations de la teneur en pectine de fruits. La pectine est incorporée dans la confiture pour améliorer sa consistance.
- ❖ Confiture pour yaourt et produits laitiers divers.
- ❖ En confiserie dans les pâtes à fruits et confiseries gélifiées.
- ❖ Produits pour fourrage et décor (biscuiterie et pâtisserie).

- ❖ Produits pauvres en matière sucrée (laits gélifiés, sauces de nappage ou de décors aux fruits pour crèmes glacées..).

B/Industrie pharmaceutique: dans le sang, les pectines ont une action immunologique par l'activité de formation des anticorps est une action détoxifiante sur les métaux lourds (plomb). Elles ont par ailleurs, une action antidiabétique et antivomitique. Les pectines protègent les vaisseaux sanguins contre l'athéroxléroze par la diminution d'absorption intestinale des lipides et du cholestérol.

Dans des applications pharmaceutiques modernes. La pectine a beaucoup d'intérêt comme excipient pour des systèmes de la libération des médicaments. La libération du médicament du côlon peut être réalisée avec des formes galéniques contenant la pectine, seul ou en combinaison avec d'autre polymères. Le profil de libération du médicament peut être changé en fonction de degré d'estérification. La pectine a des propriétés bioadhésives, qui peuvent être d'exploitées pour la libération nasale, de plus, la pectine est une fibre alimentaire soluble qui diminuerait les risques de cancer de colon [18,33]. La pectine peut être formulée en solution, gel, ou un film et être employée en sirops, suspensions, pastilles, pâtes, comprimés et capsule

C/Industrie cosmétique: Les propriétés de la pectine sont utilisées dans une variété d'applications personnelle de soin, y compris des produits de peau et de cheveux. Les gels de pectine peuvent être employés pour préparer des pâtes sans utilisation des agents tensioactifs.

Dans l'industrie cosmétique, la pectine est utilisée dans des fabrications des vernies, des huiles et des crèmes. Elle est aussi utilisée comme un agent épaississant et stabilisant des gels pour les cheveux, les lotions et les shampooings [34,35].

C.1.Qu'est-ce que pectine de pomme shampooing?

La pectine de pomme shampooing est un produit de santé et de beauté destiné à laver les cheveux et tonifier le cuir chevelu. Comme son nom l'indique, il est presque toujours avec moi la pectine de pomme, mais la façon dont il est utilisé peut varier considérablement d'un fabricant. La pectine est un composé chimique dans la plupart des fruits qui est connu pour sa capacité à lier et agents gélifiants. Dans les produits capillaires, la pectine peut aider à renforcer les fils et les brillances tout en réalisant un «nettoyage en profondeur», en aidant à éliminer la saleté et l'accumulation de produit [36].

C.3.Les avantages de shampooing de la pectine

Apple est considéré comme l'un shampooing acide connu pour laisser les cheveux extrêmement propre et brillant. Il ne sera pas dépouiller généralement les cheveux de ses

huiles naturelles, et ne contient pas de silicone, qui peut mettre en place sur les cheveux et l'alourdir. Il est également très concentré, ce qui signifie qu'une petite quantité est tout ce qui est généralement nécessaire pour nettoyer soigneusement les cheveux. Pectine de pomme est un glucide complexe dans les pommes mûres et presque mûres. Une fois extrait est normalement une couleur blanchâtre ou brun et ressemble souvent du sucre granulé, bien fondu rapidement une fois mélangés dans le shampooing dans son ensemble. C'est un agent épaississant naturel, ce qui rend souvent les cheveux se sent plus épais et plus complète après le lavage [36].

1.4. Extraction

1.4.1. Introduction

L'extraction est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques. L'homme utilise des colorants, des parfums, des arômes, et des extraits de produits naturels depuis la haute Antiquité, par différentes techniques [37]:

a/ La filtration: depuis les temps préhistoriques, l'homme utilise un lit de sable ou de mousse pour rendre une eau boueuse (pleine de boue) limpide (claire et transparente).

b/ Le pressage: consiste à exercer une pression sur une orange pour obtenir le jus, ou à écraser des fleurs pour extraire les arômes.

c/ L'enfleurage: est une forme d'extraction utilisée en parfumerie. Il repose sur le pouvoir d'absorption d'une huile essentielle par les corps gras. Par exemple, les fleurs fragiles sont posées sur des cadres enduits de graisse animale très pure et inodore qui absorbe le parfum des fleurs au contact; en fin de séchage, les graisses sont imprégnées de substances odorantes.

d/ La décoction: cette méthode est très ancienne. Elle consiste à chauffer la racine ou l'écorce d'une plante avec de l'eau; jusqu'à ce que cette dernière soit bouillante et les constituants se dissolvent.

e/ L'infusion: elle consiste à verser de l'eau bouillante sur des plantes (les feuilles ou les fleurs) finement broyées puis les laisser tremper pour dissoudre leurs principes actifs.

f/ La macération: consiste à laisser séjourner à froid un solide dans un liquide pour en extraire les constituants solubles dans ce liquide.

g/ L'extraction par solvant: c'est un procédé qui permet d'extraire des composés qui ne peuvent pas l'être avec de l'eau.

1.4.2. Définitions

L'extraction consiste à transférer un composé d'une phase à une autre:

- D'une phase liquide à une autre phase liquide.
- D'une phase solide à une phase liquide.

C'est une opération qui consiste à séparer certains composés d'un organisme (animal ou végétal) selon diverses techniques [37].

1.5. Modification chimique des polymères

La modification chimique des polymères permet de préparer d'autres polymères dont le monomère n'existe pas tel que le poly (alcool vinylique), de modifier des polymères naturels (cellulose, caoutchouc.....) et de préparer une gamme très large de produits à partir d'un seul polymère [38].

Les polymères peuvent participer aux mêmes réactions que leur homologue de faible masse. Toute réaction de la chimie organique peut être appliquée à un polymère. Cependant, les mécanismes et la cinétique peuvent être très différents dans le cas d'une molécule de faible taille et de polymère [38].

Le comportement chimique d'un groupe appartenant à un polymère dépend de sa réactivité intrinsèque et de son voisinage immédiat. Il peut en plus y avoir des interactions entre des groupes éloignés de la macromolécule par suite de repliement de chaînes [38]. D'une façon générale, la réactivité d'un groupe appartenant à un polymère dépend des facteurs suivants[38] :

- ✚ Groupes fonctionnels isolés.
- ✚ Concentration.
- ✚ Cristallinité.
- ✚ Effet de la solubilité.
- ✚ Réticulation.
- ✚ Effet stériques.
- ✚ Effet électrostatique.
- ✚ Influence des groupes voisins.
- ✚ Interactions hydrophobes.

La modification chimique de polymère permet de fixer, par liaison covalente à la surface d'un support polymérique une ou plusieurs molécules ou fragments apportant des propriétés spécifiques [39].

1.7. Grandes classes des réactions sur les polymères

A partir d'un polymère de départ on peut souvent préparer un nombre important de polymères dérivés. Par exemple, on peut préparer à partir de la cellulose des produits de grande importance industrielle qui ne peuvent être obtenus que par modification (ex : la carboxyméthylcellulose (CMC), hydroxyéthylcellulose (HEC), la méthylcellulose (MC), l'hydroxypropyl cellulose (HPC).....etc [40].

Les principales voies de modification chimiques d'un polymère sont [41]:

A. 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 (quaternisation) ; l'estérification et enfin l'ajout d'un agent chimique réducteur comme les hydrures.

B. Réaction d'élimination: différentes réactions d'élimination sont susceptibles de modifier la structure primaire du polymère et d'apporter de nouvelles fonctionnalités. Citons par exemple les réactions de déshydrochloration, Déshydratation

C. Réaction d'addition : un certain nombre de réactions d'addition par voie radicalaire contribue de toute évidence à la modification chimique d'un polymère. Les additions par mécanisme ionique ou par mécanisme concerté conviennent aussi dans certaines démarches visant la modification chimique.

1.8. Modification chimique des polysaccharides

Les polysaccharides offrent un ensemble impressionnant de structures primaires et de conformations. Leurs omniprésences et leurs divers rôles dans les systèmes biologiques témoignent du large spectre de leurs fonctionnalités. Ces modifications vont influencer directement sur la conformation du polymère, son hydrophobie, sa solubilité, voir sa stabilité. Toutes ces modifications auront donc un impact conséquent sur les propriétés biologiques, chimiques et physiques [42]

De nombreuses connaissances sont disponibles concernant la modification de polysaccharides. Les techniques de modification des polysaccharides peuvent être classées en deux catégories selon qu'elles soient sélectives ou non [42] :

- ❖ Les méthodes non sélectives introduisent les substituants de façon plus ou moins aléatoire.
- ❖ Les méthodes sélectives exploitent les différences de réactivités chimiques des groupements fonctionnels disponibles tels que les fonctions carboxyles ; hydroxyles ou amines. En absence de tels sites, la sélectivité de la réaction dépend d'activations sélectives ou de l'introduction des fonctions réactives appropriées

Parmi les avantages des réactions sélectives, l'utilisation de réactifs et de conditions de réactions douces permettent d'éliminer ou de minimiser la formation de produits secondaires et/ou la dégradation partielle ou la dépolymérisation des polymères natifs qui sont associées de façon aussi systématiques aux méthodes de fonctionnalisation non sélectives. Des réactions classiques tels que l'introduction de groupements alkyles, hydro alkyles, halogènes, nitrates, phosphates, sulfates, sulfonâtes.....ne sont généralement pas sélectives mais un certain degré de sélectivité peut être obtenu sous des conditions de réactions bien choisies [42].

La fonctionnalisation des polysaccharides c'est l'apport des charges (amination, sulfatation ,phosphatation.....etc.),ou augmentation de l'hydrophobie ou l'hydrophile de ces polysaccharides par greffage des groupements fonctionnels appropriés .En général, l'hydrophobisation des polysaccharides hydrophiles peut être effectuée soit en dérivant des groupes fonctionnels intrinsèques (par ex :COOH,NH₂,OH.....etc.),ou en introduisant des groupes fonctionnels réactifs en utilisant la méthodologie chimique ou enzymatique. Pour des modifications chimiques, des réactifs chimiques contenant de longs groupements d'alkyles ou d'acyles (C₁₀-C₁₈) ont été généralement employées [43,45].

1.1.Fonctionnalisation de la pectine

Plusieurs polysaccharides tels que l'alginate, le chitosane, la cellulose, la dextrine.....etc. ont été utilisés pour le développement de nouvelles gammes de dérivés polymériques amphiphiles grâce à leurs haute biocompatibilité, innocuité, biodégradabilité et leur possibilité de modification chimique. La structure amphiphile détermine les propriétés tensioactives. Ils présentent principalement des pouvoirs mouillant, stabilisant, détergent et émulsifiant[45].

La pectine est un hétéropolysaccharide (pka=3-4) des parois cellulaire végétales[46]. .Ce caractère anionique de la pectine la rend susceptible aux interactions avec d'autres

groupements réactionnels de divers composés [47]. La multifonctionnalité de la pectine est due principalement au degré d'estérification des groupements carboxyliques qui influencent la solubilité, la gélification et les propriétés émulsifiants. Ces propriétés fonctionnelles de la pectine peuvent être augmentées ou même changées en introduisant de nouveaux groupements fonctionnels sur sa chaîne principale [44, 48,49].

La modification chimique de la pectine (amidation, trans-estérification) est relativement facile à cause de la présence de groupements naturels d'ester méthylique dans les macromolécules pectiques et elle modifie de façon significative les propriétés physico-chimique et biologique 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.

Crescenzi et Callegaront préparé un certain nombre de pectines très substituées d'alkyle et d'aryl-esters, pratiquement insolubles dans l'eau. L'acylation et la méthylation des pectines ont été utilisés pour réduire la solubilité de ces polysaccharides pour les rendre utilisables en tant que systèmes de libération des médicaments [29].

Un polymère amphiphile contient deux groupements : polaire et apolaire. Le N-alkylpectinamide est un exemple d'un polymère amphiphile avec groupe polaire; la chaîne principale (D-galacturonique) et un groupe apolaire, c'est le n-alkylamine. Les polymères légèrement substitués ont des propriétés tensioactives. Les N-Alkylpectinamides ont certains avantages en comparaison avec d'autres dérivés alkyles de la pectine. Premièrement, leur préparation ne nécessite pas des conditions extrêmes. Deuxièmement, la liaison amide est suffisamment résistante à l'hydrolyse acide ou alcaline. De plus les rendements de N-alkylamides préparés par la réaction de la pectine avec des amines aliphatiques non ramifiés sont relativement élevés. Le rendement le plus élevé a été observé pour la réaction de la pectine avec la méthylamine. Les caractéristiques physico-chimiques de ces dérivés, notamment leur solubilité dans l'eau, dépend du degré de substitution, c'est-à-dire du contenu des groupements hydrophobes liés à la pectine. Les dérivés ainsi obtenus montrent de nouvelles propriétés intéressantes [28].

CHAPITRE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

2.1. Introduction

L'étude expérimentale de cette présente étude, a été menée dans un premier temps au niveau de SAIDAL de Médéa, période pour la quelle nous avons rencontrés des problèmes majeurs au sein de cette unité.

Cette étude repose sur cinq parties :

- La première partie a été dédiée à l'extraction de la pectine à partir des pommes en utilisant la méthode d'extraction par macération.
- Le deuxième est relatif à la caractérisation de la pectine extraite à travers des méthodes physico-chimiques et analytique telle que FTIR.
- La troisième partie a été consacrée à la fonctionnalisation de ces pectines par amidation en étudiant deux milieux : un milieu homogène et un milieu hétérogène,
- La quatrième partie a été menée à la caractérisation physico-chimique et analytique des dérivés de pectines obtenus.
- La cinquième partie a été à l'application de pectine modifiée comme étant un agent épaississant à confirmer, dans une formulation d'un shampoing.

2.2. Produits et matériels utilisés

2.2.1. Produits utilisés

Les différents produits utilisés lors de la réalisation de cette étude sont :

- ✓ Ethanol pur a été fourni par Sigma,
- ✓ Hydroxyde de sodium (0.1M) a été fourni par prolabo,
- ✓ Acide chlorhydrique (0.1M) a été fourni par prolabo ,
- ✓ Ammoniac (25%) a été fourni par prolabo,
- ✓ Acétone a été fourni par Sigma,
- ✓ Dédodocyclamine a été fourni par Prolabo
- ✓ Méthanol a été fourni par Prolabo.
- ✓ Déméthylformamide (DMF) a été fourni par Prolabo.
- ✓ EDTA : Acide éthylène diamine tétra acétique
- ✓ AES : Alkyl éther de sodium
- ✓ AC : acide citrique APG: Alkyl poly glycoside

- ✓ NaCl : Sel

2.2.2. Matériels utilisés

- ➔ **Etuve** : appareil de séchage d'une température maximale de 220°C de type memmert .
- ➔ **Four à moufle**: type LM 312.06, DB 005001, Naitrez : 230 v/50HZ/2.8KW.
- ➔ **pH-mètre**: le pH mètre utilisé est de type Jenway muni d'une cellule qui peut mesurer le pH de 0 à 14 à une température de 0 à 80°C.
- ➔ **Balance électronique** : précision 10^{-4} g.
- ➔ **Agitateur à plaque chauffante**: type Janke et Kunkel IKA-WERK.
- ➔ **Pompe à vide**: de type Stuart.
- ➔ **Secoueur** : type Vortex – Germany (VTX 400) avec une vitesse maximale de 40 Hertz.
- ➔ **Dessiccateur** : Un dessiccateur est un équipement servant à protéger des substances contre l'humidité.

2.3.Extraction par macération

La macération est connue et exploitée au moins depuis l'antiquité et tout comme la décoction ou l'infusion il s'agit d'une technique d'extraction solide-liquide destinée à retirer d'une substance solide les espèces chimiques qu'elle contient le dissolvant dans un liquide. Cette technique est le plus souvent mise en œuvre avec des parties végétales (feuilles, fleur, racine, écorce etc.) en utilisant un solvant qui peut-être de l'eau, de l'alcool et souvent une huile ou une autre matière grasses.

Protocol expérimental

Dans cette partie de l'extraction on a utilisé la méthode de macération pour extraire la pectine à partir de pomme (la peau).

- La peau des pommes a été séchée dans l'étuve pendant 24h à 80°C.
- La peau (50g) a été mise dans 1000 mL d'eau avec 4,5mL d'acide nitrique (0,1N)
- Le pH de la solution a été pris entre 1 et 3.
- La solution a été mise sous agitation et chauffage pendant 45min ensuite sous agitation pendant 24h (figure II.1).

- Après l'agitation la solution a été filtrée et le filtrat a été lavé plusieurs fois avec l'éthanol. Ensuite, la solution a été décantée pendant 24h afin d'obtenir deux phases hétérogène (phase aqueuse et phase huileuse) (figure II.2).
- A la fin, nous avons pris la phase adéquate, cette dernière a été séchée pendant 72h à 60°C.



Figure 2.1. Extraction par macération (agitation).



Figure 2.2. Purification de solution extraite.

2.4. Caractérisation physico-chimique des pectines

2.4.1. Aspect général

La pectine extraite à l'aide de macération, a été caractérisée à l'aide de divers tests physico-chimiques.

۲.۴.۲. La chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique de chromatographie planaire dont la phase mobile est liquide. Elle est couramment utilisée pour séparer des composants dans un but d'analyse ou de purification.

Mode opératoire :

Une masse de l'ordre de 0.1g de pectine industrielle (utilisée comme étalon et celle obtenue) ont été solubilisées dans 10 mL d'éther de pétrole d'une part, d'autre part, sur une plaque de gel de silice on trace un trait horizontal à environ 2 cm du bas de la plaque. Les marques A et B représentent respectivement les produits de départ (Figure III.2). Pour le bain d'éluion, il a été préparé en mélangeant 60 mL éthanol, 20 mL d'acide acétique et 20 mL d'eau distillée, ensuite la plaque a été émergée dans le bain pendant 4h, puis la plaque a été pulvérisée à l'aide d'un réactif à la vanilline (0.5 g de vanilline et 100 mL acide sulfurique). Ce réactif a pour but de visualiser la pectine (Figure III.2).

۲.۴.۳. Teneur en humidité

La teneur en humidité a été calculée selon la méthode proposée par Mc Cready [50]. Un échantillon de pectine de l'ordre de 0.25g a été chauffé dans l'étuve à 105°C pendant 3h. L'échantillon a été gardé pour la détermination du taux de cendres. La teneur en humidité (H) a été exprimée en pourcentage, et elle est donnée par la formule II.3.

$$H(\%) = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \quad (II.3)$$

Avec :

P₀ : Poids initial de la pectine en g.

P₁: Poids de la pectine après séchage en g.

۲.۴.۴. Taux de cendres

Un échantillon de pectine de l'ordre de 0.2g a été incinéré dans un four à moufle à 600°C pendant 4h, puis refroidi et stocké dans un dessiccateur. Le taux de cendres (C) est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule II.4.

$$C(\%) = \frac{P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Avec :

P₁ : Poids initial de pectine en g.

P₂ : Poids de pectine après incinération en g.

2.4.5. Degré d'estérification

Le degré d'estérification des pectines a été déterminé par un titrage. Un échantillon de pectine de l'ordre de 0.25g a été transféré dans un erlenmeyer de 250 mL, humidifié avec 2 mL d'éthanol et solubilisé dans 100 mL d'eau distillée (libre de CO₂). Après la dissolution complète, 5 gouttes de phénophtaléine ont été ajoutées, et la solution a été titrée avec NaOH (0.1M) et le résultat a été enregistré comme titre initial. Puis, 10mL de NaOH (0.1M) a été ajoutée, et le mélange a été agité rigoureusement, et laissé reposer 5 min, en suite 10mL d'HCl a été ajouté et le mélange a été agité jusqu'à disparition de la couleur rose. Cinq gouttes de phénophtaléine ont été ajoutées et la solution est titrée avec NaOH (0.1M) à une couleur rose clair. Ce volume de titrage est enregistré comme le titre final.

Le degré d'estérification est calculé par la formule II.5.

$$DE(\%) = \frac{V_f}{V_i + V_f} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

Avec :

V_i: volume initial

V_f: volume final

2.4.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Protocole expérimental :

Spectrophotomètre utilisé au cours de cette étude est de type FTIR-8400. Les spectres FTIR ont été obtenus par des pastilles de pectine / KBr, la proportion de pectine étant de 1 %.

Pour produire les pastilles, la pectine a été broyée et mélangée avec du KBr, le mélange est ensuite comprimé sous une presse de type Perkin-Elmer. Nous avons obtenus des pastilles translucides. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 8 cm^{-1} et un nombre de scans égale à 128.

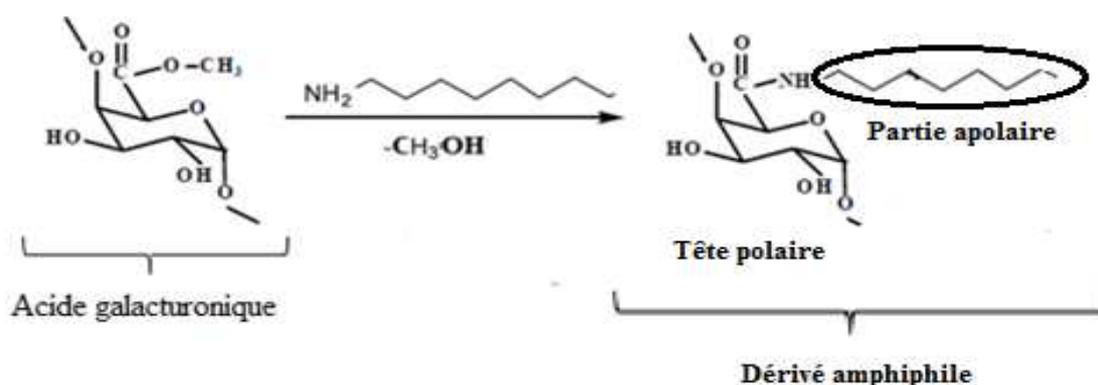
2.5. Modification chimique des pectines

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressées au greffage des chaînes hydrocarbonées aliphatiques et plus essentiellement des groupements amines primaires de différentes longueurs de chaîne alkyle sur les unités de l'acide galacturonique, ce qui correspond à la fixation des groupements très hydrophobes. Nous nous sommes intéressées par l'obtention de nouveaux polysaccharides modifiés en dérivés amphiphiles

La fonctionnalisation de la pectine par amidation a été effectuée dans :

1. Un milieu hétérogène (biphasique) selon la méthode décrite par Synytsya et al [52]
2. Un milieu homogène (monophasique) dans lequel, la pectine et l'amine sont complètement dissoutes [52].
3. Un milieu homogène où l'amidation de la pectine est faite par déméthylation en présence de l'ammoniaque selon la méthode décrite par Lockwood [52].

La structure générale des molécules ciblées est décrite par la réaction suivante :



2.5.1. Amidation dans un milieu hétérogène

2.5.1.1. Protocole expérimental d'amidation

A) Amidation par une amine primaire

La pectine (1g) a été solubilisée dans 25 mL de méthanol (solution 1) et 2 g de dodécylamine ont été dissoutes dans 60 mL de méthanol (solution 2). La solution 2 a été ajoutée graduellement à la première solution sous agitation continue. Les réactions ont été effectuées sous agitation continue à une température ambiante pendant 7 jours. À la fin de la réaction, le mélange a été filtré afin de séparer le produit sous forme solide, puis lavé avec le méthanol trois fois à la température ambiante pour éliminer l'amine libre, puis lavé 3 fois avec l'HCl (0.1N) pour convertir les groupements carboxyliques ionisés à la forme de proton. Cette étape est nécessaire pour l'hydrolyse du sel d'alkyl ammonium qui peut être formé au cours de la réaction de la pectine avec l'alkylamine. Finalement, le produit a été lavé avec l'éthanol à 96%, filtré et séché à 60°C pendant 6h [50].

Le protocole expérimental d'amidation de la pectine dans un milieu hétérogène est résumé sur l'organigramme présenté par la figure II.3. La pectine issue de cette amidation est notée :

PC₁₈-métha

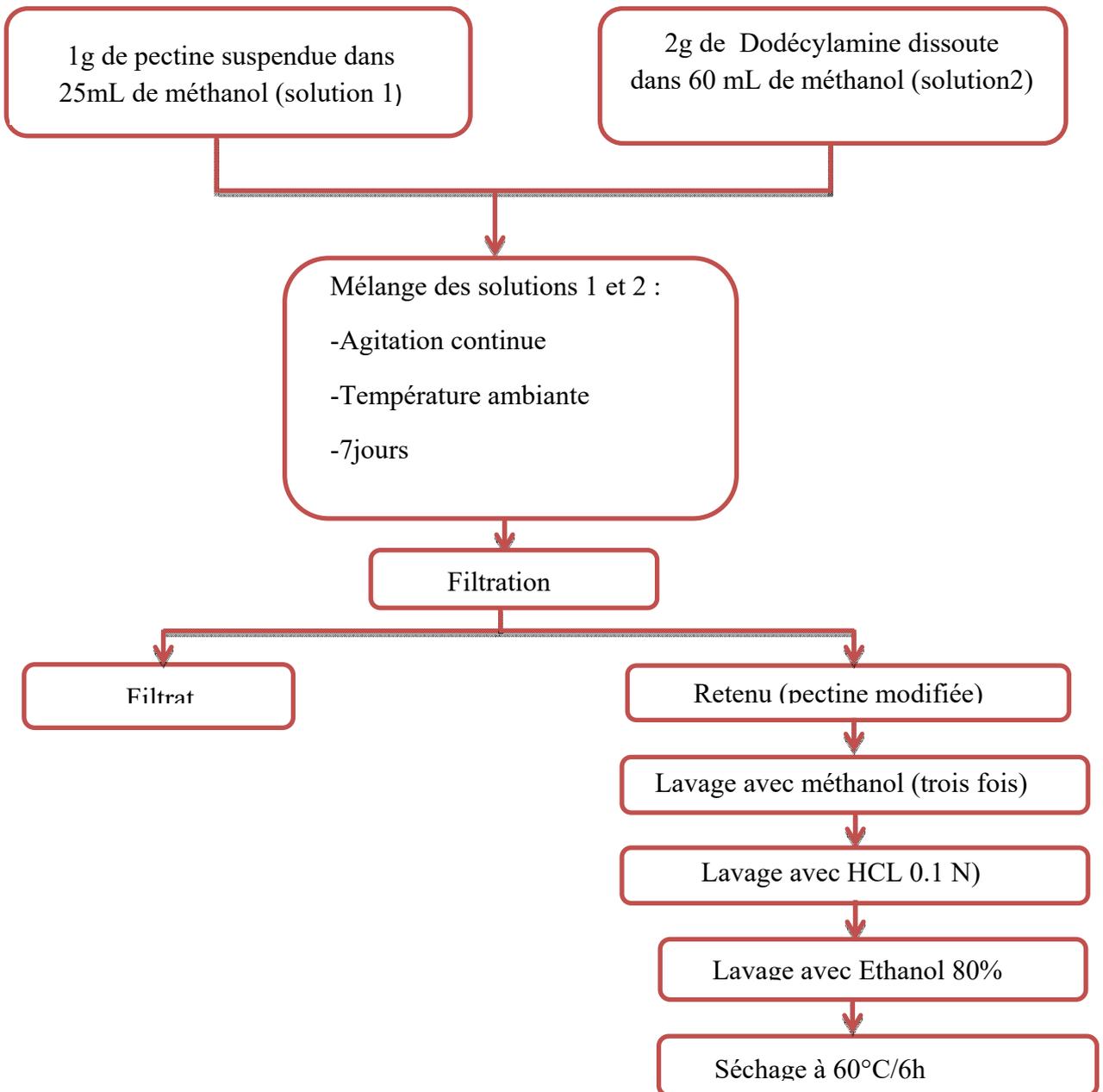


Figure ۲.۳. Protocole d'amidation de la pectine dans un milieu hétérogène

A. Amidation par démethylation en présence d'ammoniaque

La pectine (1g) est dissoute dans 20 mL d'un mélange pré refroidi d'éthanol, d'eau distillée et d'ammoniaque (25%) selon les proportions données dans le tableau II.1. Le mélange est agité doucement pendant 2h à la température ambiante. A la fin de la réaction, la pectine modifiée a subi les différents traitements résumés par l'organigramme représenté par la figure II.5. La pectine issue de cette modification est notée **P_{NH3}**

Tableau 2.1. Amidation de la pectine par l'ammoniaque

Conditions expérimentales	
Ethanol pure (ml)	12
Eau (ml)	6
Ammoniac 25% (ml)	2
Temps d'agitation (h)	2
Température de la réaction (°C)	21

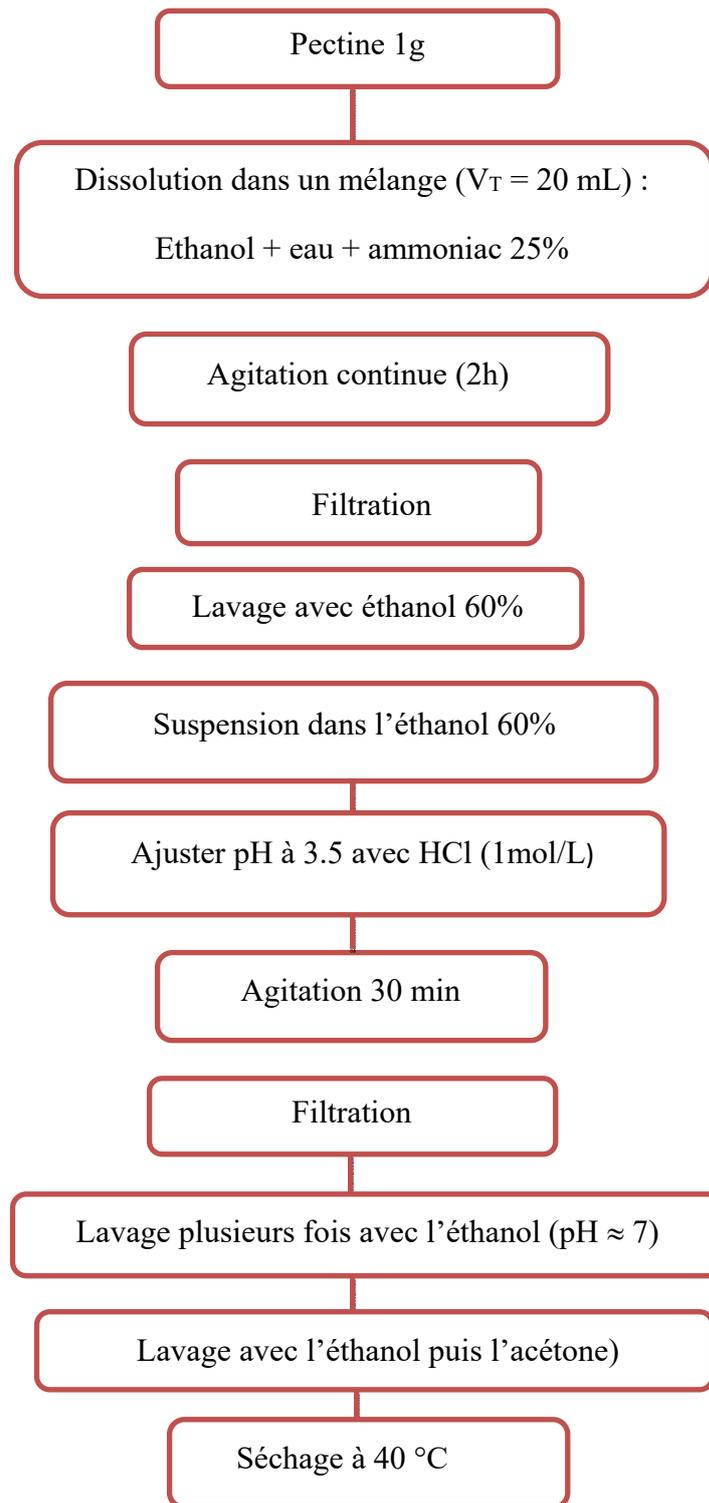


Figure ۲.۴. Organigramme d'amidation de la pectine dans un milieu homogène par l'ammoniac

2.5.2. Amidation des pectines dans un milieu homogène :

L'objectif de cette partie d'étude est de réaliser le processus d'amidation des pectines dans un milieu homogène ou plus spécifiquement dans un milieu monophasique. Donc, nous nous sommes intéressés initialement à la recherche d'un solvant ou bien un mélange de solvants qui nous permet de dissoudre à la fois la pectine et l'agent hydrophobisant.

Généralement, les pectines sont solubles dans l'eau et insolubles dans la plupart des solvants organiques. Selon la littérature, les pectines sont souvent solubles dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le Formamide, le Déméthylformamide (DMF) et le glycérol.

De plus, et dans l'optique de la chimie verte, nous avons pensé à minimiser au maximum possible l'utilisation des solvants organiques, c'est la raison pour laquelle, nous avons pensé à un mélange de solvants pour la dissolution de la pectine et du Dodecylamine au même temps. Notre choix s'est porté sur le mélange eau/méthanol et eau/DMF [53].

A. Dans le mélange eau/méthanol

Une solution de dodecylamine préparée dans le méthanol a été ajoutée à une solution de pectine préparée dans l'eau distillée dont les proportions sont données sur la figure II.6. l'amidation de la pectine a été réalisée sous les mêmes conditions opératoires de l'amidation dans un milieu hétérogène (rapport pectine/amine : 1/2, température ambiante, 7 jours, sous agitation continue et à l'abri de la lumière). À la fin de chaque réaction, deux volumes d'éthanol (96%) ont été ajoutés à un volume du mélange sous agitation continue pendant 20 min. Par la suite, la pectine est filtrée, lavée plusieurs fois avec le méthanol et puis avec l'HCl (0.1 mol/l). Finalement, le produit a été lavé avec l'éthanol à 96%, filtré et séché à 60°C pendant 6h. La pectine issue de cette modification est notée **PC₁₈-H_{méthanol}**.

B. Dans le mélange eau/DMF

En ce qui concerne l'amidation en utilisant le DMF, la réaction d'amidation a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires utilisées dans le cas du mélange eau/méthanol sauf à la place du méthanol nous avons utilisé le DMF. La pectine issue de cette modification est notée : **PC₁₈-H_{DMF}**

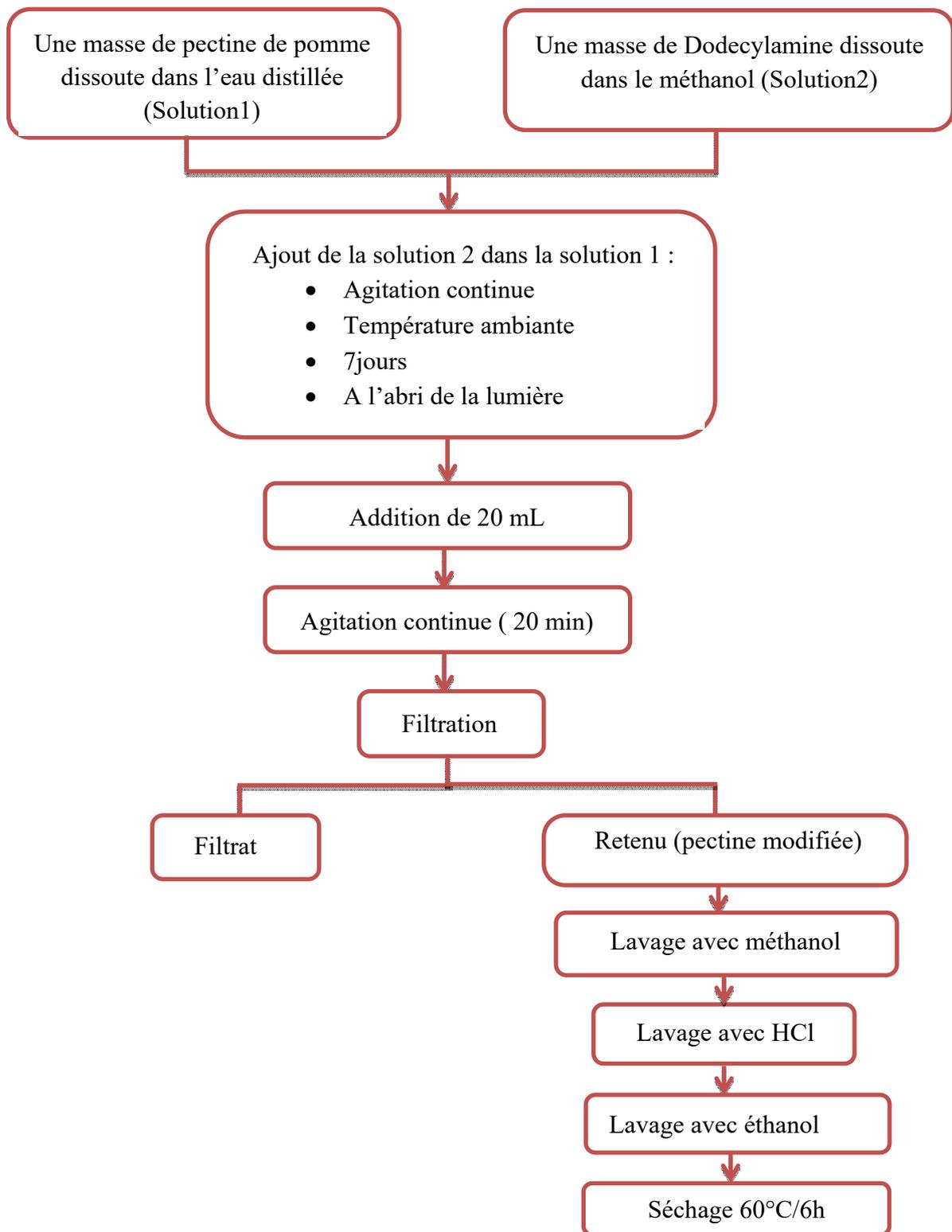


Figure 1.5. Protocole d'Amidation de la pectine dans un milieu homogène

C. Amidation par une amine liquide

Dans cette partie, nous avons procédé à l'amidation de la pectine de pomme en milieu homogène en utilisant une amine liquide qui est diéthylamine. La réaction d'amidation a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires de l'amidation dans un milieu homogène en présence et sans ajout du DMF. Les pectines issues de cette modification sont notées : **PC₈-H** et **PC₈-H_{DMF}**

۲.۵.۳ . Degré d'estérification DE

Le degré d'estérification des pectines modifiées a été déterminé de la même méthode décrite dans la section II.3.

۲.۵.۴. Test de solubilité

Une quantité de l'ordre de 0.05 g de pectine modifiée a été pesée puis 20 mL d'eau distillée a été ajoutée. Le mélange a été agité en continu pendant 5 jours puis le mélange a été filtré à travers un papier filtre. 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.

۲.۶.Application

۲.۶.۱.Préparation d'un shampoing

Dans cette étape, nous nous sommes intéressées par la préparation de deux différents shampoings, le premier avec la pectine modifiée et l'autre sans pectine dans le but de comparer les caractéristiques des deux shampoings.

۲.۶.۱.۱.Shampoing sans pectine

Protocole expérimental

Une quantité d' éther de sodium a été solubilisée dans l'eau distillée sous agitation pour une durée de 30 min , ensuite le sel NaCl a été ajouté sans arrêter l'agitation, puis l' Alkyl poly glycoside APG a été ajouté tout en ajoutant de l'eau distillée en continuant l'agitation pour une deuxième 30 min. Vers la fin de la réaction, le parfum et le conservateur et le

colorant ont été ajoutés, en contrôlant le pH qu'il ne doit pas dépasser l'intervalle de 5.5 à 7.30.

2.6.1.2. Shampoing avec pectine modifié

Protocole expérimental

Le même protocole a été suivi dans l'application de shampoing sans pectine, sauf en remplaçant le sel NaCl par la pectine.

2.6.2. Caractérisation physico-chimique du shampoing préparé

2.6.2.1. Masse volumique

La masse volumique (ρ) d'une espèce chimique peut être calculée en divisant la masse (m) de cette espèce chimique par le volume (V) qu'elle occupe ce qui peut se traduire par la formule II.4.

$$\rho = m/V \text{ (Kg/m}^3\text{)} \dots\dots\dots \text{(II.4)}$$

2.6.2.2. La densité

La densité d'une substance correspond au rapport de la masse volumique de cette substance par la masse volumique de l'eau pure

La densité peut donc être calculée en utilisant la relation dans la section II.5.:

$$d \text{ (substance)} = \rho \text{ (substance)} / \rho \text{ (eau)} \dots\dots\dots \text{(II.5)}$$

2.6.3. Les analyses microbiologiques

Les bactéries sont des microorganismes vivant, au même titre que les virus et les champignons. Les analyses microbiologiques ont été effectuées au niveau de laboratoire d'hygiène de l'hôpital de Ferroudja de Blida. Les résultats de ces analyses seront regroupés dans le tableau III.5 (chapitre 3).

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1.Extraction par macération

3.1.1. Aspect général

La pectine obtenue est une poudre fine inodore avec une couleur marron clair comme le montre la figure III.1.



Figure 3.1. Pectine de pomme obtenue.

3.1.2. Chromatographique sur couche mince(CCM)

Pour un essai d'analyse qualitative du différent composé extrait (pectine extraite et pectine industrielle), on a le recours à la chromatographie sous couche mince (CCM,, cette technique est largement utilisée pour l'identification des composés car est une méthode simple de séparation évidente à séparer les différents constituant d'un extrait végétal. Le résultat est présenté sur la figure III.2.

A : pectine industrielle

B : pectine extraite



Figure 3.2. La chromatographie sur couche mince (CCM) pour les pectines (Trait jaune pectine extraite et trait blanc pour la pectine industrielle).

Le nombre de taches indique que la quantité des composés pectines est élevée. Analysant cette figure, il a été remarqué que l'allure de deux traits est similaire, ce qui indique que notre produit est la pectine et la couleur jaune est probablement due à l'extraction de la matière végétale avec la pectine d'où il fallut une purification de notre pectine extraite par macération à partir des peaux de pomme. Ce résultat est en accord avec ceux de certains travaux avec d'autres plantes.

3.1.3. Teneur en humidité

La teneur en humidité (H) est exprimée en pourcentage, et elle est donnée par la formule II.3.

Le résultat obtenu montre que la pectine de pomme a une teneur en humidité inférieure à 10% qui est de l'ordre de 8.4%. Ce niveau de perméabilité permet une bonne conservation de la pectine. Il faut noter ici que, le mode de stockage a aussi une influence sur la teneur en humidité. De ce fait, il faut stocker la pectine dans des flacons hermétiquement fermés et dans des endroits secs.

۳.۱.۴. Taux de cendres

-

. Le taux de cendres (C) est exprimé en pourcentage, et il est donné par la formule II.4.

La pectine utilisée a un taux de cendres de 0.743% ce qui montre que cette dernière est pauvre en minéraux.

۳.۱.۵. Degré d'estérification

Le degré d'estérification des pectines a été déterminé par un titrage. Il est calculé par la formule II.5.

La détermination du degré d'estérification nous a permis de conclure que la pectine utilisée est dite hautement méthylée avec un degré d'estérification supérieur à 50% et qui est de l'ordre de 70.58%. Il est à noter que le DE est un paramètre d'intérêt qui influence fortement la solubilité des pectines et leur tendance de former un gel.

۳.۱.۶. Caractérisation par FTIR

L'extraction de pectine par macération, résulte dans le spectre FTIR représenté par la figure III. 3.

Le spectre FTIR de la pectine de pomme étudiée donne des pics, spécifiques aux substances pectiques, pour un certains groupements :

- les pics d'absorption entre 3200 et 3600 cm^{-1} correspondent à l'absorption O-H
- les pics d'absorption entre 2900 et 3000 cm^{-1} correspondent à l'absorption C-H (CH_3).
- Les bandes entre 1730 et 1750 cm^{-1} représentent les groupements carbonyles esters COOCH_3
- les pics d'absorption entre 1600 et 1630 cm^{-1} représentent les groupements carboxyles COO^- .
- Les pics entre 1330 et 1430 représentent l'absorption C-H (CH_3)
- les pics d'absorption entre 1000 et 1200 cm^{-1} représentent une élongation C-C-O,
- les pics d'absorption entre 800 et 1100 cm^{-1} représentent les liaisons glucidiques.

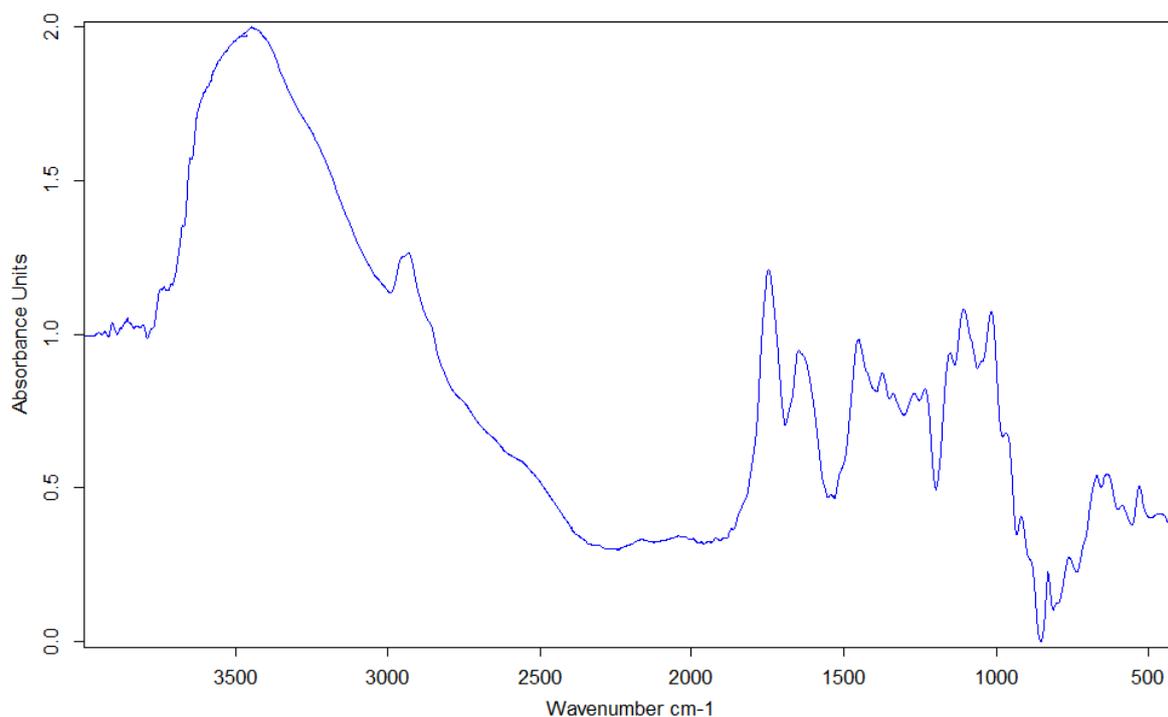


Figure 3.3. Spectre FTIR de la pectine de pomme obtenue par macération

3.2. Pectines modifiées

Après les différents modes opératoires effectués sur les pectines obtenus par macération à savoir la modification hétérogène, homogène et par déméthylation en présence de l'ammoniaque. Ces différentes pectines ont subi une caractérisation par des méthodes physico-chimiques et analytique en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

3.2.1. Degré d'estérification

Le DE est calculé de la formule noté dans section II.2 (chapitre II). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau 3.1. Degré d'estérification des pectines amidées

Pectine amidée	PC ₁₈ -méthanol	P _{NH3}	PC ₁₈ -H _{méthanol}	PC ₁₈ -H _{DMF}	PC ₈ -H	PC ₈ -H _{DMF}
DE (%)	46	41.66	41.18	58.82	37.5	50

L'analyse des résultats donnés sur le tableau III.2 montre que l'amidation des pectines mène à une diminution des DE. C'est à dire que lorsque le taux des groupements amides augmente, le taux d'ester décroît, ce résultat confirme la réaction de substitution.

3.2.2. Test de solubilité

Les résultats sont présentés dans le tableau III.2

Tableau 3.2. Test de solubilité des pectines modifiées

Pectine modifiée	Solubilité (à 2.5 g/L)
PC₁₈	Soluble
PC_{NH3}	Soluble
PC₁₈-H_{méthanol}	Partiellement soluble
PC₁₈-H_{DMF}	Partiellement soluble
PC₈-H	Partiellement soluble
PC₈-H_{DMF}	Partiellement soluble

Le test de solubilité des dérivés des pectines amidées dans une solution aqueuse d'eau, montre que les pectines modifiées dans un milieu hétérogène donne une meilleure solubilité dans l'eau comparées à celles préparées dans un milieu homogène. Ce résultat peut être expliqué par la différence en taux de substitution qui peut être meilleur dans le cas de la modification en milieu homogène. Donc on peut conclure que la solubilité des pectines amidées est inversement proportionnelle au taux de substitution.

3.2.3. Caractérisation par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) des pectines amidées sont représentés sur la figure (III.4). L'amidation de la pectine avec des n-alkylamines et l'ammoniac résulte dans l'apparition des nouvelles bandes d'absorption correspondantes aux nouveaux groupements substitués.

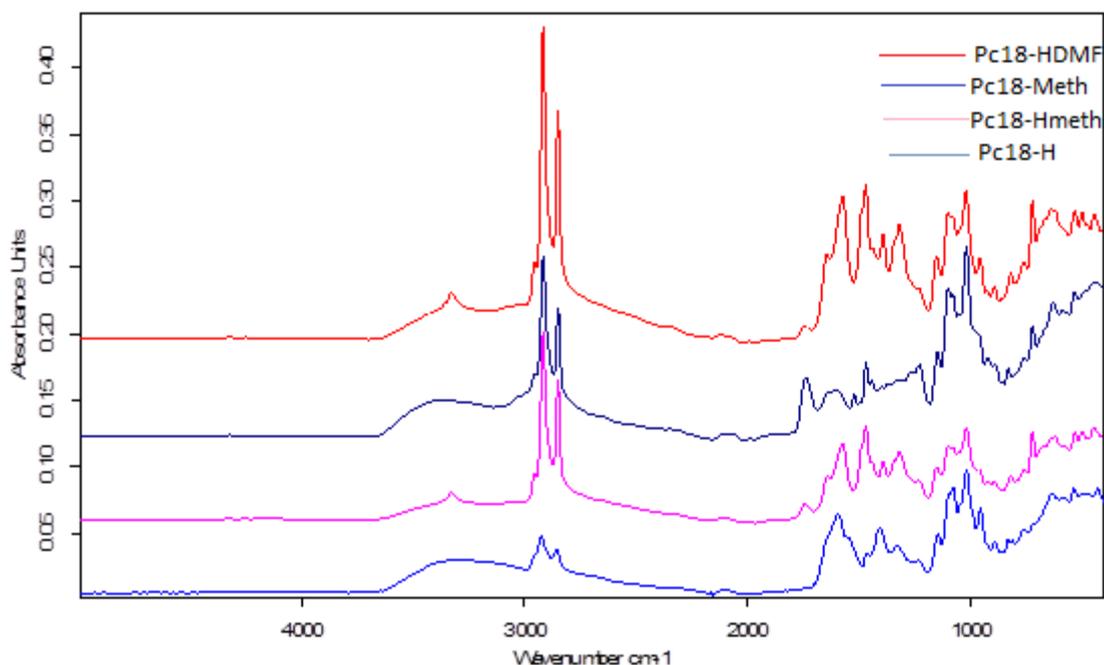


Figure 3.4. Spectre FTIR des pectines amidées

La région de vibration de carboxyle entre $1900\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ est la plus importante pour l'analyse des pectines. Les quatre spectres FTIR des pectines amidées (figure III.4) en milieu biphasique et monophasique, montrent tous l'apparition de nouvelles bandes entre 1500 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} assignés aux groupements CONHR substitués ce qui prouve que la fonctionnalisation des pectines par des groupements amides a été faite par sucés.

Les spectres des dérivés des pectines présentent aussi deux pics intenses à $2920\pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $2850\pm 5\text{ cm}^{-1}$ qui ont été assignés aux élongations C-H symétriques et asymétriques des groupements méthylènes. De plus, les bandes à $1458\pm 5\text{ cm}^{-1}$ et $720\pm 5\text{ cm}^{-1}$ sont aussi indicatives des groupements méthylènes des n-alkyls.

De plus, les spectres FTIR des pectines amidées montrent aussi que l'intensité des pics dans la région entre 2930 et 2855 cm^{-1} est proportionnelle à la longueur de la chaîne hydrocarbonée des n-alkylamines comme le montre la figure III.4.

3.3. Application des pectines modifiées dans la préparation d'une formule de

shampooing

A travers cette étude, nous avons essayé de préparer deux types de shampooing, un premier sans l'ajout de pectine et un deuxième en ajoutant la pectine modifiée afin de comparer les performances de deux formulations. Les différents shampooings obtenus sont présentés par les figures (III.5, III.6.) respectivement.



Figure 3.5. Shampooing sans pectine.



Figure 3.6. Shampooing avec pectine modifiée.

3.3.1. Caractérisation physico-chimique de shampooing

Les résultats obtenus de caractérisation physico-chimique de deux types de formulation de shampooing préparés sont mentionnés dans le tableau III.3.

Les matières actives ont été effectuées au niveau de

Tableau ۳.۳. Caractérisation physico-chimique de deux types de shampooing.

Les analyses	Résultats	
	Avec pectine	Sans pectine
Masse volumique	0.99	0.98
Densité	0.99	0.98
pH	6.25	5.58
Matière active (%)	10.5	8.25

Analysant ces résultats, il a été remarqué que les deux shampooings possèdent des caractéristiques légèrement différentes, il a été signalé que le shampooing préparé avec les pectines modifiées est plus dense, plus brillant et contient plus de vitamines qui seront nécessaires pour la chevelure cela est traduit par le pourcentage des matières actives. Ces nouvelles propriétés apportées au shampooing est dû principalement à l'existence des pectines qui possèdent des propriétés épaississantes.

۳.۴. Analyse microbiologie

Dans le but de compléter la caractérisation des shampooings préparés, des analyses antibactériennes ont été effectuées. Le principe de ces analyses est de subir un changement de couleur pour le test si le résultat est positif. Ces analyses ont été effectuées pour déterminer les performances des shampooings préparés de côté micro-biologique. Les résultats des analyses sont montrés dans le tableau III.4.

Tableau ۳.۴. Analyses micro-biologiques.

Les bactéries	Résultats
Escherichia coli	Négative
Pseudomonaceae	Négative
Staphylocoques	Négative

Ces analyses montrés par le tableau ci-dessus indiquent que les formulations des shampooings préparés possèdent des bonnes propriétés micro-biologique.

CONCLUSION GENERALE

La présente étude s'intègre dans l'utilisation des pectines extraites par macération à partir des peaux de pomme, ensuite fonctionnalisées par des groupements amides et enfin appliquées en tant qu'agent épaississant dans une formulation de shampoing .

La pectine de pomme a été caractérisée par des analyses physico-chimiques (chromatographie sous couche mince, degré d'estérification, le taux de cendre ...). Les résultats obtenus ont montré que cette pectine est faiblement hygroscopique avec une teneur en humidité inférieure de 10 %, ce qui permet une bonne conservation de cette dernière, de plus, la détermination de degré d'estérification par la méthode de titrage a montré qu'il s'agit d'une pectine hautement méthylée avec un degré d'estérification de l'ordre 70.6%. Une caractérisation analytique à l'aide de la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, cette technique a prouvé que le produit extrait à partir des peaux de pomme est de la pectine.

La pectine extraite a été fonctionnalisée par des groupements amides en effectuant plusieurs procédés de fonctionnalisation à savoir un milieu hétérogène, homogène et par déméthylation en présence de l'ammoniaque. Cette fonctionnalisation a montré que tous ces milieux permettent la fonctionnalisation de la pectine néanmoins la fonctionnalisation dans le milieu homogène est meilleure comparée à celle réalisée dans un milieu hétérogène. Cette pectine modifiée a subi aussi une caractérisation en effectuant des tests physico- chimiques et analytiques moyennant la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ces techniques ont prouvé que la fonctionnalisation a été effectuée avec succès. Cette pectine marque de bonnes propriétés (acidité, gélifications) qui joue un rôle potentiel pour une valorisation industrielle.

Afin de tester les propriétés de cette nouvelle pectine fonctionnalisée, cette dernière a été appliquée dans la préparation d'une formulation de shampoing et dans le but de comparer ses performances, deux formules de shampoing ont été préparées un premier shampoing sans pectine et un deuxième avec de la pectine modifiée, il a été remarqué que les deux shampoings possèdent des caractéristiques légèrement différentes, il a été signalé que le shampoing préparé avec les pectines modifiées est plus dense et plus brillant et cela est dû à l'existence des pectines qui possèdent des propriétés épaississantes.

Vue l'importance du thème abordé au cours de ce travail, de potentielles perspectives méritent d'être accomplies par une autre étude à savoir :

- Approfondir l'étude d'extraction en utilisant d'autres méthodes telles que l'entraînement à la vapeur d'eau, extraction par Soxhlet.... Etc
- Caractériser les produits obtenus par fonctionnalisation par d'autre technique tels le microscope électronique à balayage (MEB),
- Utiliser d'autres amines pour la fonctionnalisation de pectines à savoir : octadécyl amine, octyl amine...ect
- Ce travail est une initiation à la formulation, d'autres études seront nécessaires pour optimiser les différents paramètres de formulation dans plusieurs domaines à savoir : le domaine médical.

Les références

- [1] Céline gineau « procédé d'élaboration d'agro matériaux composite naturel par extrusion biva et injection Molége de tourteau de tournesol » thèse doctorat 2006.
- [2] François stauder « fiche technique agro-industrie : biopolymères et bioplastique », fiche n°17, ed mai 2006.
- [3] adema, érection des énergies renouvelables, des réseaux et des marchés énergétiques hilairebewa « matériaux polymères biodégradables et applications note de synthèse ii », 2006.
- [4] formulation des systèmes de libération des principes actifs à bases des biopolymères présentée par mazoun khadidja et djouat soumia.
- [5] holly nadia, rabtafika , michel paquot , philipe dubois « les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique » biotechnol. agron-son . environ-2006 1053-2006 1053,185-196.
- [6] e.oumanski, « chimie organique » ed mir 1981 .p391-409.
- [7] jansson p.e , kennel, lindberg b, « structure of the extracellular polysaccharide from xanthomonas campestris, carbohydrate » reseoth, vol 45 p275-282, 1975.
- [8] scander, a. « étude physico-chimique et rhéologique des solutions des biopolymères combinées avec des bio tensioactifs », magister en génie chimique, médéa 2005.
- [9] gaël ruiz, « extraction, détermination structurale et valorisation chimique de phycolloïdes d'algues rouges » thèse doctorat, université de limoges 2005.
- [10] boussalem .k, belferrah.r , « caractérisations des pectines extraites à partir des albédos du citrang », mémoire fin d'étude 2008.
- [11] g.o.phillips, et p.a. williams,hand books of hydrocolloids, crc press,bocaton,p450,04,2000.
- [12] danato l., (2004).gélification et séparation de phase dans les mélanges protéines globulaires/pectines faiblement méthylées selon les conditions ioniques. thèse doctorat de l'école nationale supérieur des industries agricoles et alimentaires.

- [13] michel b. (2002).conservation par les sucres : confitures , gelées, fruits sur sucre .in : technologies de transformation des fruits. technique et documentation-lavoisire(ed).paris, pp 421-425.
- [14] shuryo n. (2003). pectine and their manipulation-book review-food research international, 36(6) :643
- [15] sedan david « étude des interactions physico-chimiqueaux interfaces fibres de chanvre/ciment .influence sur les propriétés mécaniques du composite » thèse doctorat, limoges 2007.
- [16] prasanna v , prabha t.n., and tharanatha r.n (2007). fruit ripening phenomena –an overview-. critical reviews in food science and nutrition,47 : 19.
- [17] leroux h. et schubert e.(1983).actualités des industries alimentaires et agroalimentaires : les applications des pectines hm dans les industries agroalimentaires .revenues des i.a.a : 615-618.
- [18] zouambia .y « Extraction et qualité de pectine de déférentes compartiments des fruits de trois d'agrumes (citron, pomme et orange) », rapport irsn/drph/2005-008
- [19] hwang j.k.kim c.j et kim c.t.,(1998).extrusion of appel pomace facilitâtes pectin extraction. journal of food science ,63(5) : 841-844.
- [20] constenla d ,ponce a.g. et lozano j.e .,(2002) .effect of pomace drying on appel pectin .le bensmittel wissenschaft und technologie.35(3) : 216-221.
- [21] belhamri r. , (2005). extraction des macromolécules pariétales des eaux de presse de betteraves sucrières : étude de leurs compositions, de leurs propriétés physico-chimiques et de leur effet sur le procès sucrier .thèse de doctorat de l'université de reims champagne ardennes.
- [22] steen, h., christeusen « pectin in food hydrocolloids », volume iii maetin glicksman, chap 12, p205-229.
- [23] tillmann s., roland w., rob v.& werner l.,(2202). enzymatic modifications of pectins and the impact on their rheological propriétés. carbohydrate polymers ,47[2]99-108.

- [24] bonnin e.,le goff a .,körner r. , vigourpux j., roepstorff p.& thibault j.f .,(2002).hydrolysis of pectins with deferent degrees and patterns of methylation by the endopolygalacturonase of fusarium moniliforme. biochimica et biophysica acta (bba) – protein structure and molécular enzymology,1596(1) :83-94.
- [25] levigne s .,thomas m .,ralet m.-c.,quemner b.&thibault j.f.,(2002).determination of the degrees of methylation and acetylation of pectins using a c18 column and internal standards.food hydrocolloids,16(6) : 547-550.
- [26] matia-merino l., lau k.& dickinson e., (2004).effects of low-methoxyl amidated pectin and ionic calcium on rheology and microstructure of acid-induced sodium caseinate gels.food hydrocolloids, 18(2) : 271-281.
- [27] guillotín s.e.,van loey a .,boulenguer p.,schols h.a.& voragen a.g.j.,(2007).rapid hplc method to screen pectins for heterogeneity in methyl-esterification and amidation. food hydrocolloids,21(1) : 85-91.
- [28] van alebeek g.j.w.m.,schols h.a.& voragen a.g.j.,(2001).amedation of methylesterified oligogalacturonides : examination of the reaction products using malditof ms.carbohydrate polymers , 46(4) : 311-321.
- [29] zouambia.y, 2012, « fonctionnalisation des polysaccharides en vue de la préparation des dérivés amphiphiles associatifs. etude comparative des propriétés physico-chimiques », thèse doctorat, université saad d’haleb, blida, algérie.
- [30] akelah, a., and moet a. « functionalizes polymers and their application» chapman ana hall,london,first edition(1990).
- [31] zouambia.y, « extraction, caractérisation et modification des propriétés émulsifiantes d’un biopolymères naturel», thèse magister,(2006),cu de médéa.
- [32] corporate groupe herbstreith & fox « pectins by h&f fand their usein pharmaceuticals, cosmetic and the non-plus.com »à division of nature’s health supply,inc.
- [33] john e.rushing.ph.d.manufacturing jelly and preserve products departement of food science fse.99-21.
- [34] hasnaoui,h. « formation d’un système de libération des médicaments à base d’un biopolymère végétal »,mémoire de fin d’étude (2008).

[35] direction de la radio protection de l'homme « évaluation de l'emploi de la pectine chez les enfants vivants sur les territoires contaminés par le césium »irns rapport.

[36] emmanuelle canal« les shampoings et les principales pathologies capillaires a l'officine» these pour le diplome d'etat de docteur en pharmacie(2013)

[37] dr. benabdallah hassiba« techniques d'extraction, de purification et de conservation» master i: analyses biochimiques(2015) .

[38] moussaoui yassine « modification chimique de pvc et étude des propriétés du mélange pvc modifié polybutadiène» mémoire de magister 2003,école militaire polytechnique.

[39] anders,c.,gartner r.,v.,b., zschoche,s.«surface modification with hydrogels via macroinitiators for enhanced friction properties of biomaterials»,j.macromol.sci.pure appl.chem.a36,(1999),1017-1029 .

[40] ernest,m.,«polycondensation,polyaddition et modification des polymères».techniques de l'ingénieur,traite de génie des procédés,(2000)

[41] lazart,m.,bleka,t.,rychly,j.« chemical reaction of natural and synthetic polymers» ,wiley new york,(1989).

[42] anne-cécile pettingénieur enscr « modification d'un exo polysaccharide bio synthétisé par une bactérie issue des écosystèmes hydrothermaux profonds»,thèse doctorat 16/12/2005,université de rennes1,ecole nationale supérieure de chimie de rennes (enscr).p 137

[43] yalpani m.,hall,ld« some chemical and analytique aspects of polysaccharide ,odifications.i.nitroxide spin-labelling studies of alginicacid,cellulose,and xanthan gum».canj.che, 59,(1981),3105,-3119.

[44] draget ,k-i.,skjak-brek.g.,smidsrod,o., «alginate based new materials »,int j biological macromolecules 21 (1997),47-55.

[45] <http://www.adem.fr> «tensioactifs et oléagineux : etude sur les matérièremière oléagineuses disponibles sur le marché européen pour la production des tensioactifs »,2001.

- [46] voragen,a.,thibault,j-f .,pilnik ,w.,axelos,m.a.v, renard,c.m.g.c. «pectins :in food polysaccharides and thier applications »,ed:stephen ,a.m.,newyork,marcel dekker (1995),287-339.
- [47] maude.g« etude qualitative et quantitative des interactions entre la β -lactoglobuline et la pectine en système dilué»thèse doctorat,(2003),université laval,quebec
- [48] morris ,g.a. ,hromadkova,z.,ebringerova,a., malkovikova,a., alfoldi,j.,&harding,s. «modification of pectin with uv-absorbing substituents and its effect on the structural and hydrodynamic properties of the water –soluble derivatives» ,carbohydrate polymers, 48,(2002),351-359.
- [49] synytsya ,a.,copikova ,j .,marounek ,m.havlicek,j. «preparation of n-alkylamides of highly methylated (hm) citrus pectin» ,czech j.food sci.vom.21,no.5:162-166.
- [50] iglesias,m-t.,lozano,j-e. « extraction and characterization of sunflower pectin» ,journal of food engineering,62,(2004),215-223.
- [51] prud'homme,j. ,prud'homme,r.«synthèse et caractérisation des macromolécules»,presse de l'université de montréal(1981).
- [52] sinitsya,a.j., prutyaynov,v.,skoblya,s., &machovic,v «amidatio, of highly methoxylated citrus pectin with primary amines» carbohydrate polymers,42, (2000) ,359-368)
- [53] voragen a.g.f.,pilnikw.thibault j.f., axelos ,m.a.v., renard c.m.g.c (1996).the food polysaccharides.edition :stephen,marcel dekker ,chapter 10,287-338.