

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed BOUDIAF - M'SILA

Faculté des Sciences
Département de Chimie
N° :.....



Domaine : Sciences de Matière
Filière : Chimie
Option : Chimie pharmaceutique

Mémoire
Présenté en vue de l'obtention
Du Diplôme de Master Académique

Présenté Par :

ABDESSEMED Imane BENSAOUCHE Fahima

Intitulé

Formulation d'émulsions d'intérêts
pharmaceutique stabilisés par des biotensioactifs

Devant le jury :

| | | |
|---------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Dr S. ZIDAN | Université Med. Boudiaf –M'sila | Présidente |
| Dr O. BELHADDAD | Université Med. Boudiaf –M'sila | Promotrice |
| Dr K. BOUCHELOUCHE | Université Med. Boudiaf –M'sila | Examinatrice |

Année universitaire : 2022 /2023

Remerciement

Avant tout, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage, la persistance et nous a permis d'accomplir ce modeste travail. Merci dénouas avoir éclairé le chemin de la réussite.

*Nos sincères remerciements exprimés à **Dr O. BELHADDAD***

Pour sont encadrement, son soutien moral et son aide et sa présence à tout moment durant la réalisation de notre travail.

Nous tenons également à remercier les membres du jury

Dr S. ZIDANE et Dr K. BOUCHELOUCHE

Avoir d'avoir accepté de juger notre travail.

Aussi nous remercions Mme I. BOUHANNACHE

pour avoir apporté la plante

*Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont partagés et travaillés avec nous au sein du laboratoire et surtout **Naima**.*



Dédicace

*Avant tout, je remercie, Dieu tout-puissant de m'avoir donné le courage, la force,
la volonté et la patience pour réaliser ce Travail.*

Avec les sentiments d'amour, je dédie ce modeste travail à:

*Mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce
long chemin, à la lumière de mon cœur, ma très chère mère pour son amour, ses
prières et qui a été à mes côtés et ma soutenu durant tout ma vie, et mon père qui
a sacrifié tout sa vie pour que je devienne ce que je suis " Merci mes parents ".*

A ma chère sœurs oumnia et arwaa et mes chers frères massoud et basota

A mon soutien et mon âme sœur abdou

*A mes très chers amis qui n'ont pas cessé de m'encourager dans les moments
difficiles que Dieu les protège: Amina, Sahar, safia , sabrina*

Ma binôme et ma meilleure amie fahima

Et à tous les étudiants de chimie pharmaceutique promotion 2023.



IMANE



Dédicace

Je dédie ce travail

À la perle qui orne ma vie « ma mère», Les mots ne peuvent exprimer ce que je ressens dans mon cœur envers vous d'amour, d'appréciation, de respect et de toute gratitude Toutes les lettres de la langue ne peuvent pas remplir votre droit. Merci pour ton soutien et pour tous les sacrifices que tu as fait pour arriver là où je suis aujourd'hui. Que Dieu te protège et vos bergers et vous garde une couronne sur nos têtes.

A mes chères frère :Abdelouahab, Youcef et salah, Merci pour votre soutien et pour votre aide.

A Mes chères soeurs :safia , hadjer,malika.

A Mes bébés d'amour :anes et khadidja.

A tous les membres de ma famille, proche ou loin.

A mes chères amies surtout Sahar, Amina , Sabrina, je vous remercie pour tous les souvenirs que nous avons passé, et pour tout le bonheur que vous me procurez.

Merci encore... Imane

FAHIMA



Résumé

Dans le cadre de la valorisation de matières premières naturelles et renouvelables et pour répondre au besoin de plus en plus pressant des consommateurs pour des produits naturels moins nocifs pour la santé, on est synthétisé des biosurfactants ou tensioactif naturelle, que il est respectueux de l'environnement et utilisés pour la préparation de produits cosmétiques. Une première partie du travail consiste à l'extraction des polysaccharides hydrosolubles des racines de *Carthamus caeruleus*, en utilisant l'extraction par décoction. Après élimination d'extrait éthanolique, la précipitation des polysaccharides est faite par l'éthanol. Le rendement massique de l'extrait polysaccharidique est de 50.41 %. L'analyse physicochimique a montré que ces polysaccharides ont un pouvoir émulsifiant significatif et une bonne propriété de gonflement. Le pourcentage d'oses totaux dans de l'extrait brut des polysaccharides hydrosolubles est de 83.98 ± 1.26 %. L'activité antioxydante est évaluée par le test de réduction DPPH. Il est signalé que l'extrait polysaccharidique hydrosoluble possèdent une faible activité antioxydante avec une IC_{50} % de 1.57 ± 0.502 .

Mots clés : polysaccharide, extraction, émulsion, tensioactif, sucre, estérification.

Abstract

In the context of the valorization of natural and renewable raw materials and to meet the growing need of consumers for natural products less harmful to health, we synthesized the biosurfactants or natural surfactant that it is environmentally friendly and used for the preparation of cosmetic products. A first part of the work involves extracting of polysaccharides from the roots of *Carthamus caeruleus*, using the decoction extraction. After removal of ethanolic extract, the precipitation of polysaccharides is made by ethanol. The mass yield of the polysaccharide extract is 50.41%. Physicochemical analysis has shown that these polysaccharides have a significant emulsifying power and a good swelling property. The percentage of total sugar in the crude extract of polysaccharides is 83.98 1.26%. Antioxidant activity is evaluated by the DPPH reduction test. It is reported the polysaccharides extract and oligosaccharides have low antioxidant activity with an IC₅₀% of 1.57 0.502 mg/mL.

Keywords: polysaccharide, extraction, emulsion, surfactant, sugar, esterification.

Liste des abréviations

| | |
|-------------|-----------------------------|
| H | Hydrophile |
| L | Lipophile |
| W | Water |
| O | oil |
| E | Eau |
| µm | Micromètre |
| HLB | Balance hydrophile-lipophil |
| pH | Potentiel d'hydrogène |
| Å | Ångström |
| CI50 | Concentration inhibitrice |
| G | Gramme |
| M | Molaire |
| Min | Minute |
| Mol | Mole |
| Rpm | Rotation par minute |
| % | Pourcent, pour cent |

Liste des Figures

Partie théorique

- Figure I.1:** Les 2 types d'émulsions simples
- Figure I.2:** Les deux types d'émulsions doubles
- Figure I.3:** Phénomène de sédimentation et crémage.
- Figure I.4:** Phénomène de floculation
- Figure I.5:** Phénomène de coalescence.
- Figure I.6:** Phénomène de Mûrissement d'Ostwald
- Figure I.7:** Phénomène d'inversion de phase
- Figure I.8:** Schéma de Emulsifiants
- Figure I.9:** Principe de fonctionnement de rotor-stator et d'un moulin colloïdal
- Figure II.1:** Structure simplifiée d'un tensioactif.
- Figure II.2:** Comportement des tensioactifs en milieu aqueux.
- Figure II.3:** schéma d'adsorption aux interfaces
- Figure II.4:** schéma représente une mousse.
- Figure II.5:** schéma représente le mécanisme de l'action d'agents détergents.
- Figure III.1:** Structure des alginates.
- Figure III.2:** Structure de carraghénane.
- Figure III.3:** Structure du glycogène.
- Figure III.4:** Structure de la chitine.
- Figure III.5:** Diagramme de classification des polysaccharides végétaux.
- Figure III.6:** Représentation schématique de la cellulose.
- Figure III.7:** Structure d'hémicellulos.
- Figure III.8:** Représentation schématique des structures pectiques.
- Figure III.9:** Structures d'amylose (a) et l'amylopectine (b).
- Figure III.10:** Structures des fructanes type inuline et lévane.

Partie expérimentale

- Figure I.1:** Photographie des différentes parties de *Carthamus caeruleus* L.
- Figure I.2 :** schéma des étapes d'extraction des polysaccharides.
- Figure II.5:** L'activité antiradicalaire des polysaccharides.

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau I.1: Exemples d'ingrédients de la phase huileuse

Tableau I.2 : Les symboles utilisés pour désigner chacune des phases

Tableau I.3: Taille des gouttes et aspect des émulsions

Tableau I.4: Types d'émulsions selon la concentration de la phase interne

Sommaire

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Partie théorique

Chapitre I : Les émulsions

| | |
|--|----|
| I.1. Définition | 3 |
| I.2. Les divers types d'émulsions | 4 |
| I.2.1. Les émulsions simples..... | 4 |
| I.2.2. Les émulsions multiples | 5 |
| I.3. Description des émulsions | 6 |
| I.3.1. Aspect..... | 6 |
| I.3.2. Type..... | 6 |
| I.3.3. Concentration | 6 |
| I.3.4. Granulométrie..... | 7 |
| I.3.5. Viscosité..... | 7 |
| I.3.6. Texture | 8 |
| I.3.7. Stabilité des émulsions | 8 |
| I.3.7.1. Migration des particules | 8 |
| I.3.7.2. Changement de taille | 9 |
| I.4.3. Inversion de phase | 10 |
| I.5. Molécules stabilisant les émulsions | 10 |
| I.5.1. Emulsifiants..... | 11 |
| I.5.2. Additifs de viscosité | 11 |
| I.6. Procédé d'émulsification | 12 |
| I.6.1. Étapes de mélange | 12 |
| I.6.2. Homogénéisation..... | 12 |

Chapitre II :Les tensioactifs

| | |
|--|----|
| II.1. Introduction général | 14 |
| II.2. Définition des tensioactifs | 14 |
| II.3. Classification des tensioactifs | 15 |
| II.3.1. Les tensioactifs anioniques | 15 |
| II.3.2. Tensioactifs cationiques..... | 16 |
| II.3.3. Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques | 16 |
| II.3.4. Les tensioactifs non ioniques | 17 |
| II.3.4.1 Les esters | 17 |
| II.3.4.2. Les éthers..... | 17 |
| II.4. Les tensioactifs naturels | 18 |
| II.5. Propriétés des tensioactifs | 18 |
| II.5.1. Stabilisation des émulsions | 18 |
| II.5.2. Les mouillages..... | 19 |
| II.5.3. Adsorption aux interfaces | 19 |
| II.5.4. Le moussage..... | 20 |
| II.5.5. Solubilité..... | 20 |
| II.5.6. Agents détergents..... | 20 |

Chapitre III :Les polysaccharides

| | |
|---|----|
| III.1. Généralités sur les polysaccharides | 21 |
| III.2. Classification des polysaccharides | 21 |
| III.2.1. Polysaccharides bactérien et fongique..... | 21 |
| III.2.2. polysaccharides extraits d'algues | 22 |
| III.2.3. polysaccharides animales | 24 |
| III.2.3.1. Le glycogène | 24 |
| III.2.3.2. La chitine | 24 |
| III.2.3.3. L'héparine..... | 25 |
| III.2.4. Les polysaccharides végétaux | 25 |
| III.2.4.1. Les polysaccharides de structure | 26 |
| III.2.4.2. Les polysaccharides de réserve | 29 |
| III.2.4.3. Les exsudats et les mucilages | 31 |

Partie expérimentale

Chapitre I: Matériels et méthodes

| | |
|---|-----------------------------------|
| I.1. Matériel végétal | 33 |
| I.2. Méthodes d'étude | 33 |
| I.2.1. Méthode d'extraction | 33 |
| I.2.1.1. 1ère étape : prétraitement par Soxhlet | 33 |
| I.2.1.2. 2ème étape: Isolation de polysaccharides | 34 |
| I.2.2. Dosage des oses totaux | 34 |
| I.3. Caractérisation physico-chimique des polysaccharides extraits | 35 |
| I.3.1. Mesure de l'indice de gonflement | 35 |
| I.3.2. Capacité d'émulsion | 35 |
| I.4. Chromatographie sur couche mince des oses constitutifs des polysaccharides | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.4.1. Etude de la cinétique de l'hydrolyse | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.4.2. Détermination des monosaccharides constitutifs | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.5. Hydrolyse partiel des polysaccharides (obtention d'oligosaccharides) | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.7. synthèse des tensioactifs | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.8. Caractérisation des produits par FTIR infrarouge | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.7. Activité antioxydant | 35 |
| I.8 Préparation des émulsions | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.9. Contrôle des émulsions | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.9.1. Teste de pH | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.9.2. Type d'émulsion | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.9.2.1. Teste de conductivité (sens d'émulsion) | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.9.2.2. Teste de coloration | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.9.4. teste de microscope (détermination de la taille des gouttelettes) | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| I.9.5 teste de stabilité | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |

Chapitre II : Résultats et discussion

| | |
|--|----|
| II.1. Rendement d'extraction des polysaccharides | 40 |
| II.2. Résultat de teneur en sucres totaux | 40 |
| II.3. de caractérisation de l'extrait de polysaccharides | 41 |
| II.3.1. Mesure de l'indice de gonflement | 41 |

| | |
|---|-----------------------------------|
| II.3.2. Capacité d'émulsion..... | 41 |
| II.4.1. Suivi cinétique de l'hydrolyse | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| II.5.2. Détermination de la composition en oses constitutifs par CCM | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| II.5.3. Les hydrolysats partiels (synthèse des oligosaccharides) | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| II.6. Test d'activité antioxydant (DPPH)..... | 41 |
| II.7. L'estérification de la poly et oligosaccharides par des chaînes grasses | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| II.8. Identification du mucilage par FTIR | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| II.9. Teste de pouvoir émulsifiant des tensioactifs préparés ... | خطأ! الإشارة المرجعية غير معروفة. |
| Conclusion générale..... | 51 |
| Références | 52 |



Introduction general

Introduction générale

La chimie des tensioactifs fournit aujourd'hui une gamme extrêmement variée de produits liés soit directement à notre vie quotidienne (détergents ménagers, formulations cosmétiques, domaine alimentaire, etc.), soit indirectement via les besoins industriels croissants (pharmacie, peintures, encres, textiles, revêtements routiers, le cuir, etc.).

Les tensioactifs sont de plus en plus utilisés dans les formulations et, par conséquent, une quantité importante de tensioactifs est produite et se retrouve ensuite dans la nature. Ceci implique la production de composés à la fois économiques (matières premières et procédés de fabrication) et respectueux de l'environnement. Les végétaux constituent une source inépuisable et diversifiée de matériaux de base. Les polysaccharides sont arrivés dans ce contexte, apportant de nouvelles solutions aux industriels du secteur des tensioactifs [1]. Ils sont des tensioactifs très intéressants en raison de leur grande biodégradabilité, leur faible toxicité et leur grande tolérance vis-à-vis des yeux et de la peau [2].

Dans ce contexte, ce thème centré sur l'extraction de tensioactifs non ioniques à partir de matières premières renouvelables. La partie hydrophile est des polysaccharides bioactifs extrait des racines de *Carthamus caeruleus*. Après extraction, les propriétés physico-chimiques et leur activité antioxydant d'extrait sont aussi déterminées..

La présente étude est structurée en deux parties l'une bibliographique comporte un aperçu général sur les émulsions, sur les tensioactifs ainsi que des études bibliographiques sur les polysaccharides. Le premier chapitre de la partie expérimentale décrit les différentes techniques d'extraction et de caractérisations d'extrait de polysaccharides et les différentes voies de synthèse utilisées afin de réaliser ce travail.

Les résultats expérimentaux de la caractérisation physicochimique des polysaccharides et de synthèse on fait l'objet du dernier chapitre. Enfin nous terminons ce mémoire par une conclusion générale pour mettre en évidence les résultats forts de ce travail et les objectifs atteints.



Étude bibliographique

Chapitre I: les émulsions

I.1. Définition

Les émulsions font partie de la famille des colloïdes [3]. Ils sont des systèmes comprenant au moins deux liquides non miscibles, dont l'un est dispersé dans l'autre sous forme de fines gouttelettes plus ou moins stable [4]. Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe, appelée également phase huileuse, phase lipophile ou phase organique. L'autre est hydrophile, on parle aussi de phase aqueuse [5].

La phase huileuse d'une émulsion est généralement composée d'un mélange d'ingrédients. Le tableau I.1 donne quelques exemples d'ingrédients de la phase huileuse. La phase aqueuse contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse : ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines, etc [6,7].

Tableau I.1: Exemples d'ingrédients de la phase huileuse.

| Origine | Cires | Graisses | Huiles |
|-------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Animale | Cire d'abeille blanc de balenie | Lanoline | Huile de baleine, de fois de resquin |
| Végétale | Cire de carnauba | Beurre de cacao Beurre de karité | Huile d'arachide, d'olive, d'amande, de soja... |
| Minérale | Paraffine | Vaseline | Vaseline paraffine |
| Synthétique | Esters gras | Esters grass | Esters et alcools gras Huiles de silicone |

Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire stable), il est nécessaire d'utiliser un agent émulsionnant ou émulsifiant. Son rôle est de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation. Les tensioactifs, les polymères et les solides divisés sont des agents émulsionnants. Ceux les plus utilisés sont les tensioactifs [4].

I.2. Les divers types d'émulsions

Il existe différents types d'émulsions selon la nature de la phase dispersée et de la phase dispersante.

I.2.1. Les émulsions simples

On définit deux types d'émulsions simples:

- Émulsions directes ou émulsion huile dans l'eau (H/E, O/W en anglais) quand la phase externe est la phase aqueuse.
- Émulsions inverses ou émulsions eau dans huile (E/H, W/O en anglais) quand la phase externe est la phase huileuse [3,6].

Le tableau ci-dessous donne tous les symboles utilisés pour désigner chacune des phases. La figure I.1 donne une représentation schématique des deux types d'émulsions.

Tableau I.2 : Les symboles utilisés pour désigner chacune des phases.

| Phase lipophile | | Phase hydrophile | |
|-----------------|-----------|------------------|------------|
| symbole | Origine | symbole | Origine |
| L | Lipophile | H | Hydrophile |
| H | Huile | E | Eau |
| O | Oil | W | Water |

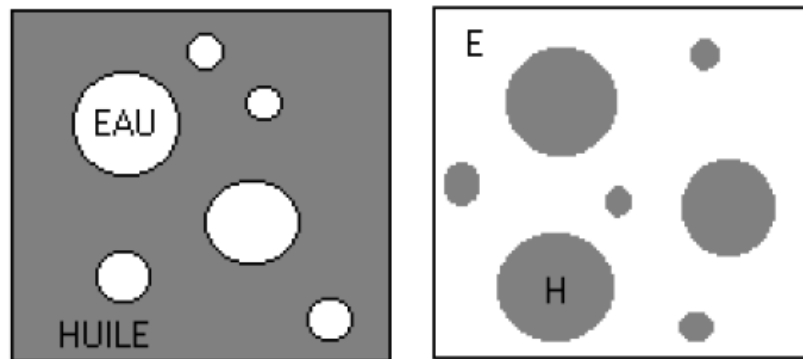


Figure I.1: Les 2 types d'émulsions simples.

I.2.2. Les émulsions multiples

Elles correspondent aux émulsions composées de deux phases entrelacées dans une troisième. Il s'agit donc d'une émulsion simple dispersée à son tour dans une autre phase. Il y a deux types ici (figure.I.2) :

- La dispersion de l'émulsion H/L dans la phase aqueuse (H) donne l'émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W)
- A l'inverse, la dispersion de l'émulsion L/H dans la phase huile (L) donne une émulsion L/H/L.

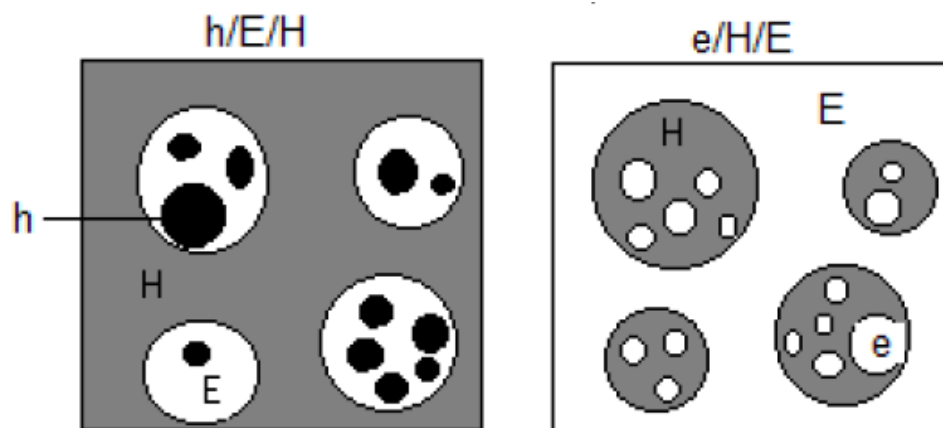


Figure I.2: Les deux types d'émulsions doubles.

Les émulsions multiples sont principalement utilisées en pharmacie et en cosmétique, leur formulations sont plus complexes que les simples émulsions [6].

Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles mais ne devant pas être en contact dans la même phase.

I.3. Description des émulsions

I.3.1. Aspect

L'aspect de l'émulsion dépend du rapport de la lumière transmise à la lumière diffusée. Plus la taille des gouttelettes sont grosses, plus la diffusion est importante, et plus l'émulsion présentera un aspect opalescent, blanc. Plus l'émulsion se rapproche de la solution (finesse des gouttelettes, dilution importante), plus elle est transparente [7,8].

Le tableau I.4 donne l'aspect des différents types de dispersions liquide-liquide en fonction de la taille des globules.

Tableau I.3: Taille des gouttes et aspect des émulsions

| Taille des gouttelettes | Aspect de l'émulsion |
|-------------------------|----------------------|
| > 100 μm | visibles |
| 10-100 μm | Blanc laiteux |
| 0,1- 10 μm | opalescent |
| < 0,1 μm | Translucide |

I.3.2. Type

Il y a différentes méthodes pour le déterminer le type d'une émulsion. Le contact avec l'émulsion se faisant par la phase externe, les propriétés de dispersion sont celles de la phase continue. Par exemple, si une petite quantité d'émulsion H/E est versée dans un milieu aqueux, sa phase externe va se dissoudre dans la phase aqueuse et les gouttelettes d'huile vont se disperser, ce qui n'est pas le cas pour une émulsion E/H. On peut aussi utiliser la méthode des colorants, c'est-à-dire qu'on ajoute à l'émulsion un colorant hydrosoluble (érythrosine ou bleu de méthylène): si l'émulsion est du type H/E, la coloration se propage dans l'émulsion, si elle est du type E/H, elle ne s'étend pas [9].

I.3.3. Concentration

La concentration de l'émulsion, ou concentration de la phase dispersée, est mesurée par la fraction volumique de phase dispersée appelé également taux de rétention, qui donnée par l'équation suivante [6]:

$$\phi = \frac{V_D}{V_D + V_C}$$

Avec :

VD: le volume de la phase dispersée

VC: le volume de phase continue

Ce paramètre est important car il étudie la stabilité de l'émulsion, sa préparation et ses propriétés macroscopiques. Il y a trois types d'émulsions définis par ce paramètre. Le tableau ci-dessous donne les valeurs seuils communément admises [7].

Tableau I.4: Types d'émulsions selon la concentration de la phase interne.

| Φ | Type d'émulsion |
|---------------------|--------------------------|
| <0,02 | Emulsion diluée |
| 0,3 < ϕ < 0,74 | Emulsion concentrée |
| >0,74 | Emulsion très concentrée |

I.3.4. Granulométrie

La granulométrie correspond à la taille des gouttelettes de la phase dispersée. Dans une émulsion (ceci est vrai aussi pour les suspensions) la taille des particules dispersées est théoriquement comprise entre 0,10 et 50 μm (en dessous de 0,1 μm , il s'agit d'une microémulsion). La taille des gouttes peut être mesurée par plusieurs techniques : turbidité, diffraction laser, sédimentométrie, atténuation ultrasonore, comptage individuel ou fractionnement capillaire. La diffraction laser est aujourd'hui la méthode la plus répandue [8].

I.3.5. Viscosité

La viscosité de l'émulsion est un paramètre très important. La viscosité dépend de plusieurs paramètres tels la fraction volumique de la phase dispersée, la nature des particules et des gouttelettes, le type, la concentration, la constitution chimique de l'agent émulsifiant. La viscosité de l'émulsion dépend aussi fortement de la granulométrie et plus particulièrement de la dispersité de la distribution. Plus il y a des gouttelettes de tailles différentes au sein de

l'émulsion, plus la viscosité sera faible. En effet, les espaces entre les grosses gouttelettes sont occupés par les petites gouttelettes ce qui facilite l'écoulement. A contrario, l'empilement est plus compact lorsque la dispersité est plus faible et donc la viscosité est plus élevée [23].

I.3.6. Texture

La texture peut être caractérisée par diverses propriétés physiques telles que la viscosité, la rhéologie, la texture apparente et la sensation en bouche. Ces propriétés sont souvent interdépendantes et peuvent être affectées par les conditions de fabrication de l'émulsion et les propriétés des ingrédients utilisés. En général, les émulsions avec des gouttelettes plus petites ont tendance à avoir une texture plus lisse et plus homogène, tandis que les émulsions avec des gouttelettes plus grosses ont tendance à avoir une texture plus grossière et plus granuleuse. Cependant, de très petites tailles de gouttelettes peuvent entraîner une augmentation de la viscosité et une sensation pâteuse en bouche [23].

I.3.7. Stabilité des émulsions

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. Donc avec le temps, l'émulsion évolue invariablement vers la séparation des deux phases qui la constituent. Le mécanisme de déstabilisation de l'émulsion peut être divisé en deux catégories [10].

I.3.7.1. Migration des particules

I.3.7.1.1. Crémage et sédimentation

Ce processus résulte de forces externes généralement gravitationnelles ou centrifuges. Lorsque de telles forces dépassent le mouvement thermique des gouttelettes, un gradient de concentration se crée dans le système, les grosses gouttelettes se déplacent plus rapidement vers le haut (si leur densité est inférieure à celle du milieu) ou vers le bas (si leur densité est supérieure à celle du milieu) du conteneur (Figure I.3) [10, 23].

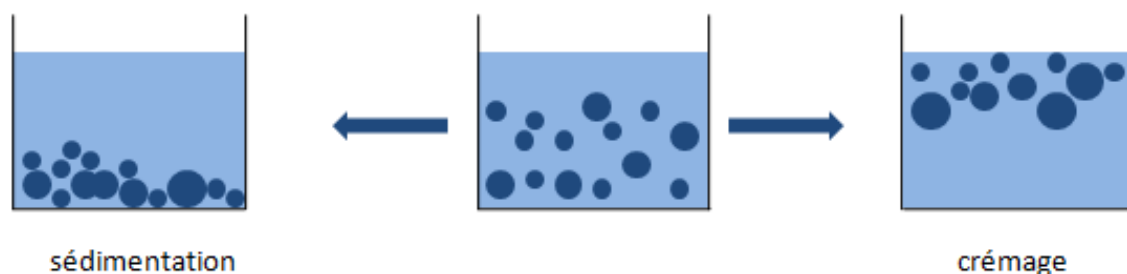


Figure I.3: Phénomène de sédimentation et crémage.

I.3.7.1.2. Floculation

C'est le phénomène de formation d'agglomérats généré par les forces d'attraction entre particules [10]. L'énergie d'interaction entre les particules est répulsion électrostatique et au potentiel d'attraction de type Van der Waals. Ce phénomène pourrait être réversible si l'énergie d'attraction est faible ou irréversible lorsqu'elle est très énergétique [11].

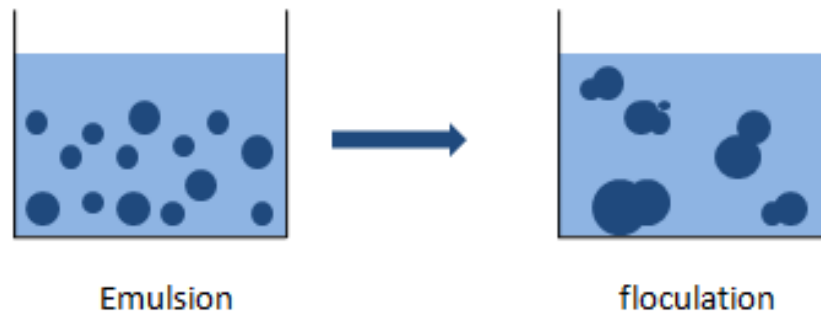


Figure I.4: Phénomène de floculation

I.3.7.2. Changement de taille

I.3.7.2.1. Coalescence

Elle correspond à la rupture du film interfaciale séparant les globules. Les gouttes fusionnent pour former une goutte plus grosse. L'aire interfaciale devient de plus en plus petite et le système revient diphasique [12].

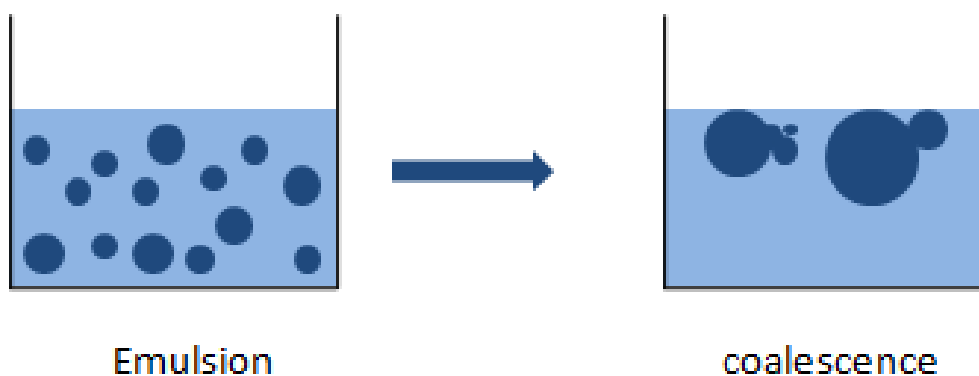


Figure I.5: Phénomène de coalescence.

I.3.7.2.2. Mûrissement d'Ostwald

Avec les émulsions qui sont généralement polydispersées, les gouttelettes plus petites auront une solubilité plus grande que les gouttelettes plus grosses, avec le temps elles disparaissent et leurs molécules se diffusent dans la masse et se déposent sur les gouttelettes plus grosses donc la distribution de la taille des gouttelettes passe à des valeurs plus grandes (Figure I.6) [13].



Figure I.6:Phénomène de Mûrissement d'Ostwald

I.4.3. Inversion de phase

Cela fait référence au processus par lequel il y'aura un échange entre la phase dispersée et le milieu. Ce phénomène est observé uniquement lorsque on rajoute trop d'huile dans l'eau, on n'obtient pas donc plus des micelles huile-dans-eau, mais des micelles eau-dans-huile [10].



Figure I.7:Phénomène d'inversion de phase.

I.5. Molécules stabilisant les émulsions

Pour que l'émulsion soit durable (c'est-à-dire que l'état dispersé demeure lorsque l'agitation mécanique cesse), il est nécessaire d'utiliser un agent stabilisant. Son rôle est de stabiliser le système dispersé en inhibant les phénomènes de dégradation. Les tensioactifs, les polymères et les solides divisés sont des agents émulsionnants. Ceux les plus largement utilisés sont les tensioactifs.

I.5.1. Emulsifiants

Les émulsifiants forment un film interfacial ou membrane interfaciale autour des globules de phase dispersée. Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactants ou agents de surface [10]. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe.

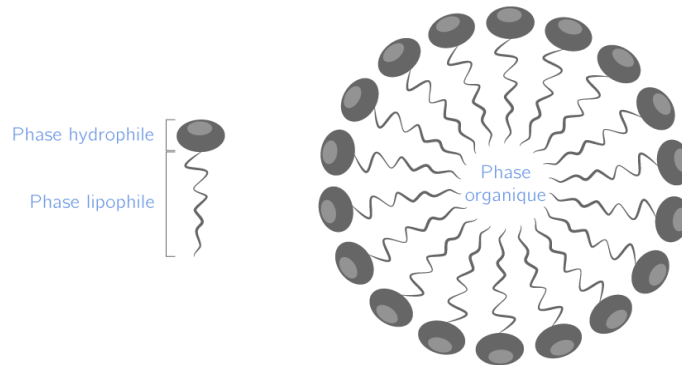


Figure I.8:Schéma d'émulsifiant.

I.5.2. Additifs de viscosité

Les additifs sont des produits chimiques liquides ou solides en général, est introduite avant ou pendant la préparation du produit afin d'apporter ou d'améliorer une ou plusieurs propriétés physico-chimiques. Les additifs modificateurs de viscosité, également appelés agents texturants. Ils sont des molécules qui augmentent la viscosité de la phase dispersante et stabilise l'émulsion ou en réduisant la viscosité afin de séparé les deux phases d'émulsion [14].

- Les additifs E/H les plus couramment utilisés sont les hydrocolloïdes. Il est stabiliser la phase aqueuse à faible concentration par épaissement ou gélifiantes majoritairement des glucides (gomme arabique, agar, amidon), mais présents protéine (gélatine) ou molécule synthétique (polymèrecarboxyvinyle)pouvant remplir ce rôle.
- Les additifs H/E sont majoritairement synthétiques ou semi-synthétiques (silices colloïdales). Ils sont moins employés que les additifs E/H car les phases huileuses ont une viscosité plus élevée que l'eau et il est souvent plus facile de modifier la composition de la phase grasse plutôt que d'ajouter des additifs de viscosité [8].

I.6. Procédé d'émulsification

La production d'émulsions de haute qualité dépend d'une profonde connaissance des propriétés physico-chimiques et de stabilité des émulsions. L'objectif de l'émulsification est de transformer ce mélange instable en un produit qui doit présenter une stabilité remarquable pouvant atteindre plusieurs années. Il existe de nombreux procédés permettant de former des émulsions. Le choix de la technique se fait suivant de nombreux paramètres : la taille des gouttes souhaitées, la viscosité des phases, la fraction volumique des phases, la température d'émulsification... [15]. Généralement le processus se décompose en deux grandes étapes. Une première dite de pré-émulsification de la phase dispersée au sein de la phase continue. La deuxième étape est un processus d'homogénéisation permettant la réduction de la taille des gouttelettes [16].

I.6.1. Étape de mélange

Le type de dispersion créé dépend de la formulation mais également du mode opératoire et de la façon dont la phase dispersée est introduite dans la phase continue. Cette opération est réalisée sur des cuves à mobiles radiaux dont le rôle consiste en la simple mise en suspension des gouttes, ce qui conduit à une granulométrie relativement élevée (autour de 100 μm) [17].

I.6.2. Homogénéisation

L'homogénéisation est une étape dont le but est de réduire la taille des gouttes de façon à conférer à l'émulsion les propriétés requises et à la stabiliser, au moyen d'outils à très fort taux de cisaillement, la taille des gouttes passant de l'ordre de 10 à 100 μm à une valeur inférieure au micromètre.

Il existe plusieurs techniques pour la mise en émulsion. L'une des technologies le plus couramment utilisées est le dispositif rotor/stator. Il est constitué d'un stator percé d'ouvertures ou fentes plus ou moins étroites et d'un rotor tournant à grande vitesse. Le produit est aspiré dans la tête de travail, puis expulsé après avoir traversé les lames du rotor et du stator, où il subit de très forts cisaillements du fait de l'entrefer entre le rotor et le stator (de l'ordre de 1 mm ou moins).

Le second dispositif utilisé est le moulin colloïdal, encore appelés homogénéisateurs rotatifs, qui comportent un stator et un rotor tournant à très grande vitesse. L'émulsion grossière arrive par le haut et, sous l'action combinée de la pesanteur et de la force centrifuge, est entraînée entre le rotor et le stator dont l'écartement très réduit a été réglé au préalable (figure). Les globules sont ainsi étirés et réduits en globules très fins et très réguliers. Pour

éviter l'échauffement qui peut être très important, ces appareils doivent être munis d'un système de refroidissement[9].

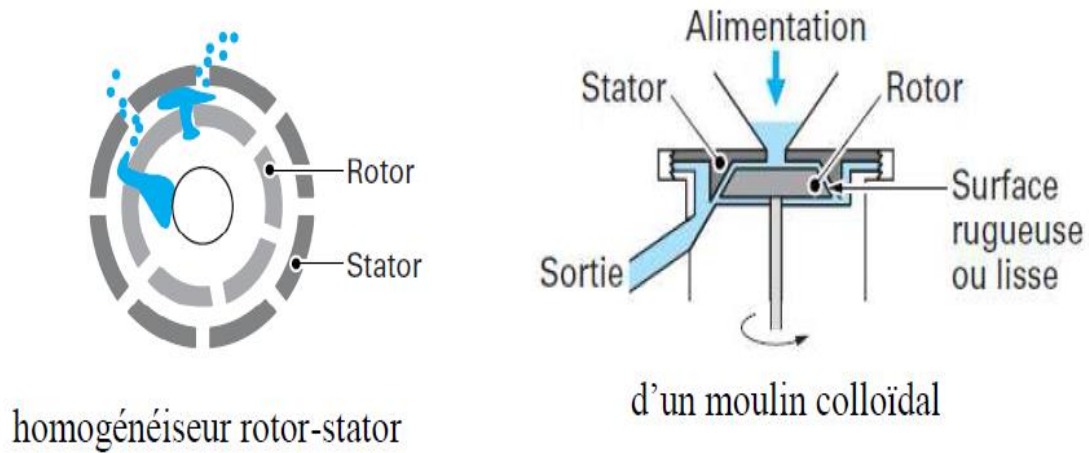


Figure I.9: Principe de fonctionnement et différentes géométries de rotor-stator et d'un moulin colloïdal.

Chapitre II : les tensioactifs

II.1. Introduction général

Les tensioactifs sont des molécules intéressantes dont le squelette amphiphile est révélé propriétés de surface spécifiques. Cette caractéristique structurale lui permet d'être utilisé pour la formulation de produits courants tels que les détergents et les cosmétiques (agent de stabilisation), mais également dans de nombreuses industries telles que les textiles, du cuir, de la métallurgie et de la peinture [18,19].

II.2. Définition des tensioactifs

Un tensioactif ou surfactant (chimique ou biologique) est une molécule amphiphile. Autrement dit, il se compose de deux parties : l'un est hydrophobe ou lipophile (la queue), il est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, ou aromatiques ou encore alkylaromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications [20]. Et l'autre hydrophile, ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques qui contiennent des hétéroatomes (O, P, S ou N) (figure.1) [19]. Ils peuvent s'accumuler à l'interface entre deux phases non miscibles telles que l'huile et l'eau tout en réduisant la tension de surface, et par conséquent, ils permettent à celles-ci de se mélanger et de s'interagir plus facilement [21].

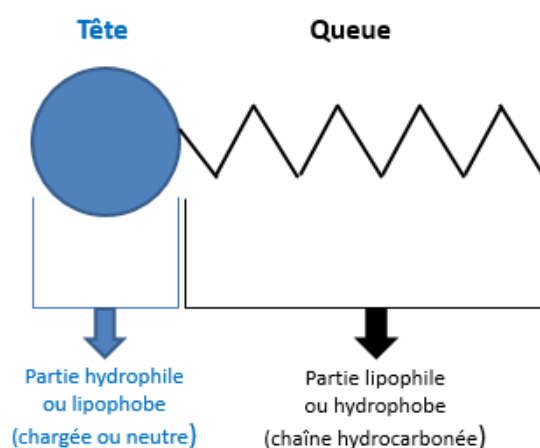


Figure II.1: Structure simplifiée d'un tensioactif.

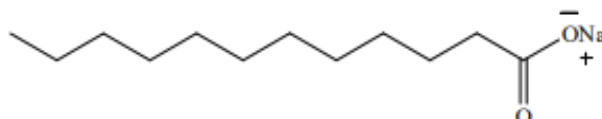
II.3. Classification des tensioactifs

Il existe différentes classification possibles de tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère), de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C8-10), détergents (C12-16) et émulsionnants ou adoucissants (C18-22). Et en fonction de leur origine (naturelle ou synthétique) [19]. Quatre classes de tensioactifs peuvent être distinguées, à savoir anionique, cationique, amphotère et non-ionique.

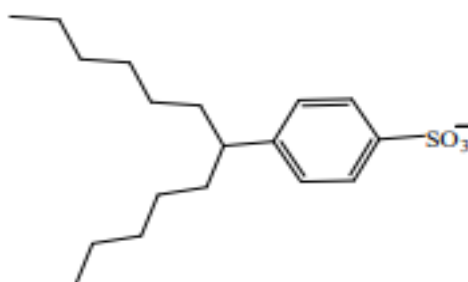
II.3.1. Les tensioactifs anioniques

Ces composés sont les tensioactifs les plus utilisés à l'échelle industrielle et se retrouvent principalement dans les cosmétiques tels que les savons, les shampoings et les gels douche. Il a un fort pouvoir moussant et émulsifiant [22]. Les tensioactifs anioniques possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement [23]. Parmi les tensioactifs anioniques, on peut compter :

-Les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique. Ces sels résultent de la saponification de triglycérides d'origine végétale (huile de palme, d'olive,...) ou animale (suif). Ce sont des produits détergents, mouillants et moussants. Un exemple typique est *savon à base d'acide laurique*.



-Les composés sulfonés sont issus de l'industrie de raffinage du pétrole. Leur partie hydrophile est constituée d'un radical sulfone salifié et leur partie lipophile est une chaîne grasse. Toutefois, les utilisations en cosmétique comme tensioactifs restent limitées bien qu'ils soient de bons agents dégraissants. Un exemple typique est *alkyl benzène sulfonate*.



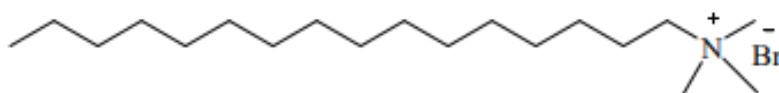
- Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Un exemple typique est le dodécyle sulfate de sodium [23].



II.3.2. Tensioactifs cationiques

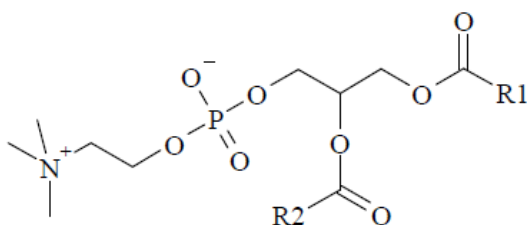
Les tensioactifs cationiques ont un ou plusieurs groupes qui s'ionisent en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques [24]. Ils sont utilisés pour leur pouvoir détergent dans des formulations d'hygiène (shampoings ou gels douches). Les dérivés cationiques ont également des propriétés antibactériennes. La principale utilisation des tensioactifs cationiques concerne des applications textiles comme agent adoucissant.

Exemple : bétaines



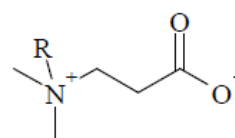
II.3.3. Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Les tensioactifs de ce type sont peut-être légèrement cationiques ou anioniques selon le pH de la solution dans laquelle ils se trouvent solubilisation [18]. Ils sont utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles [23]. Les dérivés de la bétaine et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus rencontrés.



R1 et R2 : chaîne aliphatique

exemple de phospholipide



cétylbétaine

exemple de dérivé de la bétaine

II.3.4. Les tensioactifs non ioniques

Ces tensioactifs présentent une tête hydrophile non chargée (alcool, éther, ester, amide) contenant un hétéroatome tel que l'azote ou l'oxygène. Les tensioactifs non ioniques sont émulsionnants, solubilisant et mouillants. Ils sont principalement utilisés dans la formulation des émulsions [19]. En cosmétique, ils sont utilisés dans le maquillage, démaquillage, soins du corps et du visage [25]. Parmi les tensioactifs non ioniques, on peut compter:

1. Les esters

qui ont pour formule générale $R-COO-R'$. Ils sont principalement utilisés en temps qu'émulsionnants et peuvent avoir des propriétés de promoteurs d'absorption.

- **Les esters de glycérol :** Esters de glycérine (monoesters et diesters), appelés glycérides. Le monostéarate de glycérol est un exemple classique de monoglycéride. A noter que les triglycérides dans lesquels les trois groupements hydroxyle du glycérol sont estérifiés par des acides gras sont des lipides hydrophobes (graisses) [23].
- **Les dérivés du sucre :** Les tensioactifs dérivés des sucres sont appelés esters de sucre. Les esters de sucre peuvent être définis comme des esters d'acides gras et de sucres, généralement du saccharose. Ils sont d'origine végétale et sont dérivés de produits intermédiaires appelés acides gras. Ceux-ci subissent une estérification pour produire des esters de sucre et des esters de glycérol [22]. Ils occupent un vaste marché industriel, et rien n'échappe à leur utilisation, en passant par l'industrie alimentaire, cosmétique, détergente et pharmaceutique. Plus récemment, des propriétés antibiotiques, antitumorales et insecticides ont été mises en évidence, impliquant ainsi une production beaucoup plus importante [26].
- **Les esters de PEG :** Ils résultent de la polycondensation d'un acide gras avec plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène (POE). Les plus utilisés ont une longueur de chaîne de POE de 8 à 12 motifs. Ce sont des produits plutôt lipophiles utilisés facteur de consistance et stabilisateur d'émulsion.

2. Les éthers

Ils ont une formule générale $R-O-R'$, où R représente la chaîne hydrocarbonée lipophile provenant d'un alcool gras ou d'un alkyl phénol et R' une chaîne dont la longueur varie. Étant non ioniques, ce sont des tensioactifs peu irritants en comparaison aux ioniques cependant, une toxicité supérieure par rapport aux esters a été démontrée.

II.4. Les tensioactifs naturels

Les tensioactifs naturels sont dérivés de sources naturelles. Cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation et la distillation [27]. Leur obtention ne nécessite donc pas l'utilisation de la synthèse organique [28]. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Un facteur limitant dans la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que des tensioactifs synthétiques aux propriétés comparables. En effet, ces produits ne sont généralement présents qu'en petites quantités et les procédés de séparations sont laborieux [27].

II.5. Propriétés des tensioactifs

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, tels que la nature de la molécule et la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif et enfin la température [29].

II.5.1. Stabilisation des émulsions

La nature des tensioactifs et la température du milieu sont des facteurs qui influencent la dispersion des particules tensioactives d'une phase liquide dans une autre phase liquide non miscible. Les tensioactifs, en se plaçant à l'interface entre les deux liquides et en abaissant ainsi la tension interraciale permettent de stabiliser ce système. Ce phénomène est définie par la balance hydrophile/lipophile (HLB). Elle conditionne les affinités respectives de cette molécule pour l'eau et pour les solvants organiques peu polaires.

L'échelle empirique HLB de Griffin permet de comparer, au sein d'une famille de tensioactifs, les capacités tensioactives d'un composé. La valeur HLB d'un tensioactif est liée à sa solubilité, par exemple, un émulsifiant de HLB faible (sucroester substitué par des chaînes longues) aura plutôt tendance à être soluble dans de l'huile. Par contre un sucroester peu substitué avec des chaînes courtes aura une hydrosolubilité élevée. L'obtention d'un type d'émulsion dépend du caractère plus ou moins hydrophile/hydrophobe du tensioactif, lui-même relie à sa structure. Afin de quantifier ce caractère, la notion de balance hydrophile lipophile (HLB) a été introduite par Griffin en 1949 (Griffin 1949) [30].

$$HLB = 20 \frac{\text{Masse moléculaire de la partie hydrophile}}{\text{Masse moléculaire de la molécule}}$$

Le tableau suivant permet de situer un tensioactif d'une HLB connue en fonction de l'application recherchée.

Le tableau II.1 : L'application d'émulsion en fonction de la valeur de HLB.

| Comportement après addition dans l'eau | Valeurs de HLB | Applications |
|---|----------------|-------------------------|
| Totalement insoluble | 1,5 - 3 | Anti moussant |
| Faiblement hydrodispersable | 3 - 6 | Emulsion eau dans huile |
| Dispersion laiteuse si agitation vigoureuse | 7 - 9 | Mouillage, moussant |
| Dispersion laiteuse stable | 8 - 13 | Emulsion huile dans eau |
| Dispersion translucide | 13 - 15 | Détergence |
| Solution limpide | 15 - 18 | Solubilisation |

II.5.2. Les mouillage

Les tensioactifs réduisent la tension interfaciale entre les liquides et les solides. Il facilite la distribution du produit et augmente la vitesse de pénétration dans les matériaux poreux. En présence d'un tensioactif, la tension superficielle est abaissée (faible cohésion), donc le liquide s'étale et la mouillabilité est améliorée [31].

II.5.3. Adsorption aux interfaces

Les molécules tensioactives ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile/phase hydrophobe). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à saturation de l'interface [32].

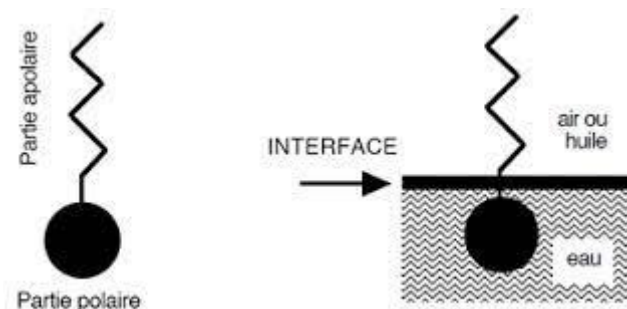


Figure II.2: schéma d'adsorption aux interfaces.

II.5.4. Le moussage

La formation de mousses, qui sont de grandes quantités de gaz dispersées dans de petites quantités de liquide, nécessite la présence de tensioactifs qui s'adsorbent aux deux interfaces eau/air pour former une double couche, les groupements hydrophiles sont en contact avec l'eau et les chaînes hydrophobes forment le cœur des micelles [33].

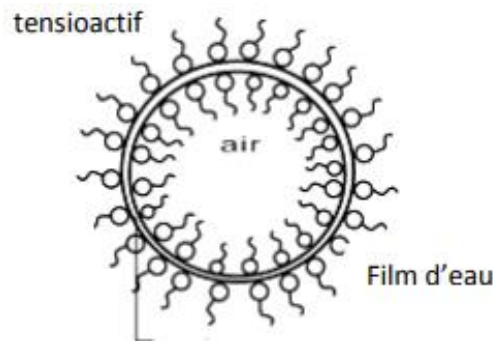


Figure II.3: schéma représente une mousse.

II.5.5. Solubilité

La solubilité d'un tensioactif dépend principalement de l'équilibre entre ses parties hydrophile et lipophile qualifié par Griffin (Griffin, 1949) de « Hydrophilic-Lipophilic-Balance » (HLB) ; lorsque la partie hydrophobe devient plus grande ou la partie hydrophile devient plus petite ou moins polaire, la solubilité du tensioactif dans l'eau diminue tandis que sa solubilité dans l'huile augmente. Inversement, diminuer la longueur de la chaîne ou augmenter la taille ou la polarité du groupe polaire augmente la solubilité du tensioactif dans l'eau.

II.5.6. Agents détergents

La détergence est la combinaison de plusieurs propriétés physicochimiques. En effet cela comporte le mouillage des débris cellulaire et la solubilisation ou l'émulsification des lipides cutanés ce qui permet un rinçage par l'eau d'où l'utilisation de molécule tensioactives de haut HLB qui orientent les émulsions dans le sens H/E [13].



Figure II.4: schéma représente le mécanisme de l'action d'agents détergents.



***Chapitre II : les
polysaccharides***

III.1. Généralités sur les polysaccharides

Les polysaccharides forment l'une des familles les plus diverses de biopolymères. Ils sont des polymères d'oses de très hautes masses molaires. Le D-glucose est le monosaccharide prédominant dans les polysaccharides bien que le D-fructose, le D- et le L-galactose, le D-xylose, le L-arabinose, le D-glucosamine, la D-galactosamine et l'acide D-glucuronique sont également présents. Certains dérivés de monosaccharides peuvent également être trouvés comme produits d'hydrolyse de polysaccharides naturels. C'est le cas de la de l'acide N-acétyl-neuraminique et de l'acide N-acétyl-muramique [34].

Les polysaccharides sont issus de différentes sources. Ils peuvent provenir de plantes, de champignons, d'algues et de bactéries [35]. Ils sont utilisés comme réserves énergétiques par les êtres vivants (tels que l'amidon ou le glycogène) et aussi pour fournir un soutien structurel (cellulose ou chitine) [34].

Ce groupe de biomolécules représentent une classe très intéressante de produits actifs et ils sont identifiés comme composés multifonctionnels, avec plusieurs activités pharmacologiques, telles que la régulation immunitaire, l'activité anti-inflammatoires et anti-tumoral. Leurs propriétés rhéologiques (gélifiantes, stabilisantes, émulsifiantes, épaississantes, etc.) sont utilisées dans les secteurs pharmaceutiques, cosmétiques, l'industrie agroalimentaire et pétrolière, etc [36].

III.2. Classification des polysaccharides

Les polysaccharides peuvent être classés sur la base de leur structure, leur solubilité, leurs sources, leurs rôles biologiques et leurs applications.

III.2.1. Polysaccharides bactérien et fongique

Les microorganismes synthétisent différents types de polysaccharides. Les bactéries produisent plusieurs types de polysaccharides classés selon leur localisation cellulaire. Certains ont un rôle de réserve et sont localisés dans le cytoplasme. D'autres sont des macromolécules constitutives de la paroi. Ces macromolécules de très haute masse molaire sont généralement hydrosolubles et leur excrétion dépend des conditions de culture telles que le rapport C/N ou l'environnement physico-chimique. Le gros avantage en termes d'applications industrielle de ces

polysaccharides est la possibilité de les produire en bioréacteur et donc de s'affranchir des contraintes climatiques, écologiques et politiques [37].

III.2.2. polysaccharides extraits d'algues

Ils sont obtenus à partir de la paroi cellulaire de toutes les algues, Parmi les différentes classifications de polysaccharides issus de macro algues on peut citer les polysaccharides sulfatés et non sulfatés [38].

Polysaccharides sulfatés sont des hydro-colloïdes de structures très complexes parmi lesquels on trouve notamment des galactanes sulfatés, des fucoidanes et des ulvanes. **Les carraghénanes** sont des D-galactanes sulfatés de masses moléculaires élevés issus de macro algues rouges marines [39]. Ils sont composés d'unités disaccharidiques répétitives avec une alternance de β -D-galactopyranose (unité G) et d' α -D-galactopyranose (unité D) ou 3,6-anhydro- α - galactopyranose (unité DA) liées respectivement en (1 \rightarrow 3) et (1 \rightarrow 4) (Figure III.1) [40]. Du fait de leurs propriétés gélifiantes, les carraghénanes sont un bon substitut à la gélatine et aux pectines. Ils sont également utilisés comme additifs alimentaires (E 407) pour leurs propriétés stabilisantes et épaississantes (yaourts, glace, sauce, etc.) ou bien dans les cosmétiques (dentifrice, crème hydratante, etc.)[41]. **Les fucoïdanes** sont les composants principaux des parois cellulaires de plusieurs ordres d'algues brunes. Les fucoïdanes sont des polysaccharides sulfatés composés majoritairement de résidus L-fucoses liés en α - (1 \rightarrow 3) ou en α -(1 \rightarrow 4) variablement substitués par 1 ou 2 non sucres (sulfate ou acétate) sur le C-2, le C-3 ou le C-4. Des unités mono-, di- et trisaccharidiques composés de D-xylose, d'acide D-glucuronique, le D-galactose et le D-mannose viennent ramifier cette structure principale [42]. **Les ulvanes** sont des hétéro polysaccharides hydrosolubles hautement sulfatés extraits de la paroi cellulaire de certaines algues vertes. Les principaux constituants de l'ulvane sont des unité disaccharidique de type 4- β -D-glucuronosyl- (1 \rightarrow 4)- α -L-rhamnose-3-sulfate-(1 \rightarrow 4), appelé acide aldobiouronique, variablement ramifiées par des résidus de xylose, mannose, galactose et glucose[43].

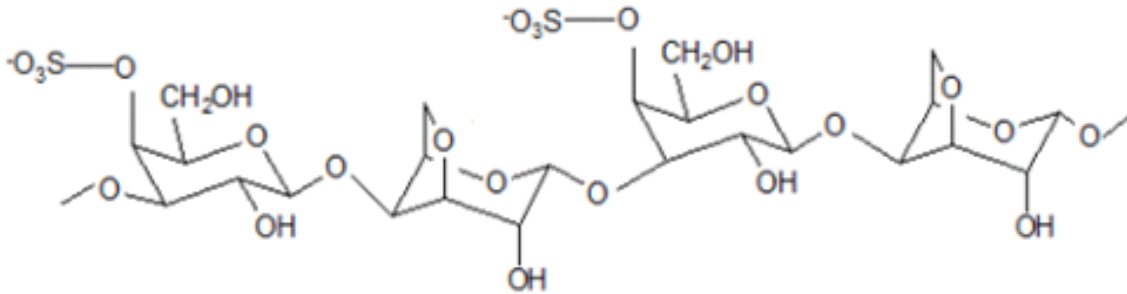


Figure III.1: Structure des carraghénanes.

Les macro algues marines possèdent assez peu des polysaccharides **non sulfatés**. Les **alginates**, sont des hétéropolyuronides constitués d'acides β -D-mannuronique (M) et α -L-guluronique (G) liés respectivement en β - et en α -(1 \rightarrow 4) (figure III.2). Ils sont produits par des macro algues brunes [44]. Les alginates ne sont pas des polysaccharides exclusivement extraits d'algues, ils sont également synthétisés par certaines espèces bactériennes (*Pseudomonas aeruginosa* et *Azotobacter vinelandii*) [45]. Les alginates font l'objet de nombreuses applications industrielles principalement comme texturant (agents gélifiant et épaississant). Dans l'industrie textile, la papeterie ou la céramique, ils sont utilisés pour les traitements de surface [46].

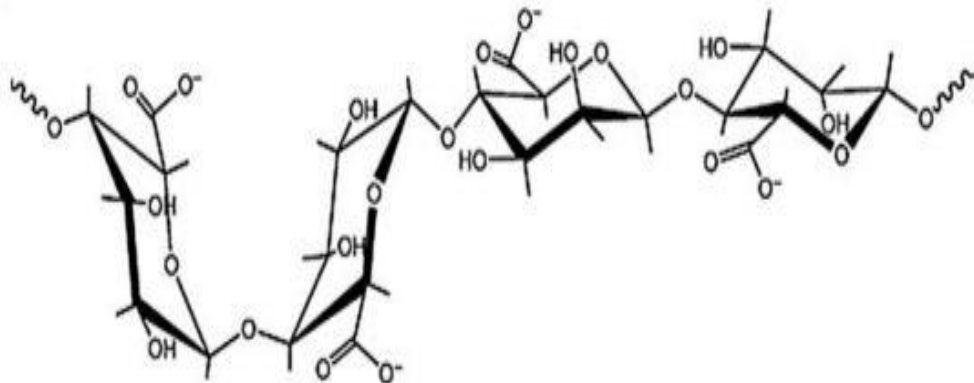


Figure III.2: Structure d'alginate.

III.2.3. polysaccharides animales

III.2.3.1. Le glycogène

Le glycogène est l'analogue de l'amidon dans les plantes, appelé parfois l'amidon animal, ayant une structure similaire à l'amylopectine mais plus ramifié et compact que l'amidon. Le glycogène est constitué de nombreuses unités de D-glucose lié en α (1 \rightarrow 4) et est branché en α (1 \rightarrow 6) tous les 8 ou 12 résidus et une ramification tous les 20 à 30 résidus chez l'amylopectine (figure III.3).

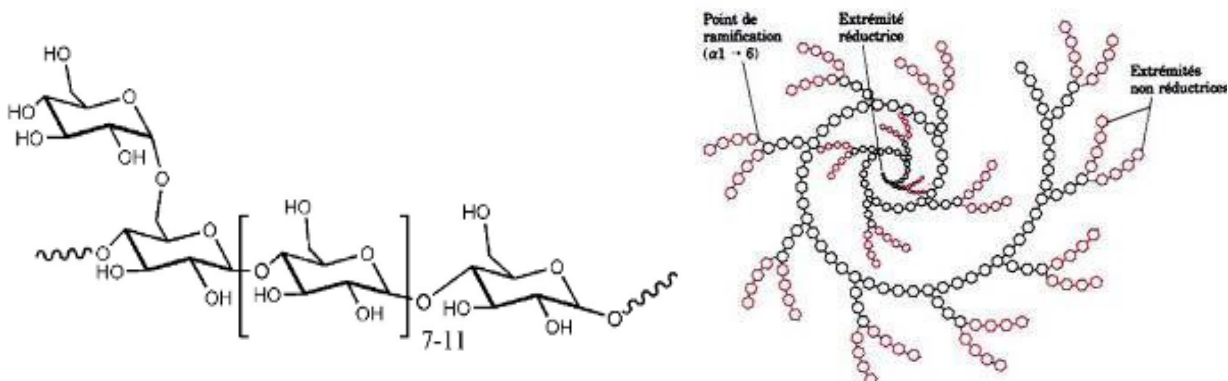


Figure III.3: Structure du glycogène.

Le glycogène du foie contient ainsi 30000 unités de glucose. Son poids moléculaire varie de 1 à 5×10^6 g/mol selon son origine [47]. Le glycogène sert pour le stockage de l'énergie dans des cellules animales et fongiques, et permet de libérer rapidement du glucose (principalement dans le foie et dans les cellules musculaires) au même titre que l'amidon chez les végétaux. Ainsi il se retrouve dans d'autres organismes tels que les archées, les bactéries et certains eucaryotes [48].

III.2.3.2. La chitine

La chitine est un polysaccharide azoté blanc, dur et inélastique. C'est le deuxième biopolymère le plus abondant après la cellulose. On le trouve dans l'exosquelette des arthropodes, dans les parois cellulaires de champignons et de levures mais aussi chez d'autres plantes inférieures ainsi que dans les structures internes des invertébrés. Il s'agit d'un polymère linéaire de résidus *N*-acétyl-glucosamines et de résidus glucosamines liés en β -(1 \rightarrow 4). La chitine existe

sous en trois isoformes α , β , et δ , l' α -chitine est la plus abondante [48]. Sa masse moléculaire est comprise entre $1,03.10^6$ et $2,5.10^6$ g/mol [51] (figure III.4).

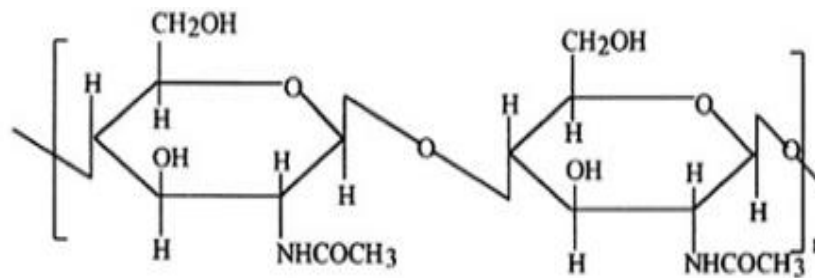


Figure III.4: Structure de la chitine.

Chitosane donné par désacétylation partielle de la chitine. Il fait l'objet de nombreuses applications dans différents domaines industriels du fait de ses propriétés uniques. Il est utilisé dans le domaine médical comme agent de cicatrisation, dans l'encapsulation de médicaments [51], comme agent flocculant, épaississant et stabilisant [52].

III.2.3.3.L'héparine

L'héparine est un mélange hétérogène de polysaccharides sulfatés de charge négative composés de résidus d'acide glucuronique et d'acide uronique [53]. Il s'agit en fait de l'enchaînement d'hexasaccharides contenant de l'acide iduronique (IdoA) 2-sulfate, glucosamine (GlcN) 2,6-disulfate et de l'acide glucuronique (GlcA) non sulfaté [54]. En médecine, il est utilisé comme un anticoagulant très puissant, pour traiter et prévenir la formation des caillots de sang dans les veines et les artères (la thrombose) [55].

III.2.4.Les polysaccharides végétaux

Les polysaccharides végétaux sont divisées en polysaccharides de réserve (amidon, fructanes), on polysaccharides de structures (cellulose, hémicelluloses et pectines), on polysaccharides exsudats (gomme arabique) et enfin on mucilages (figure III.5) [56].

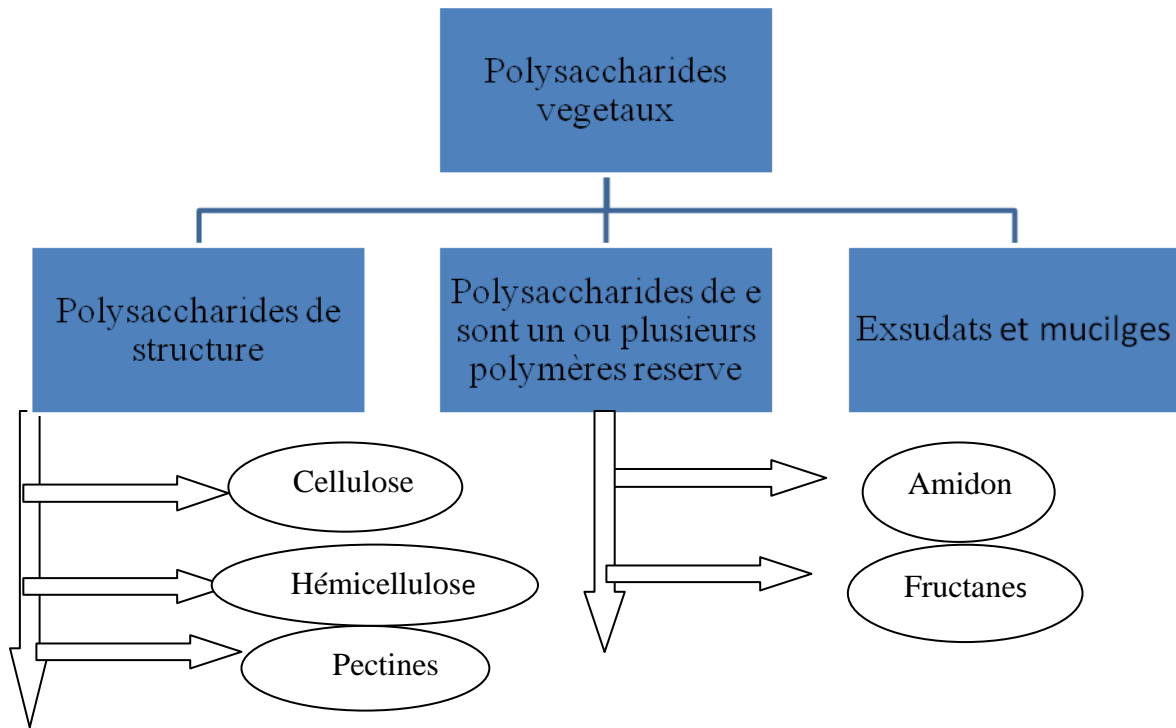


Figure III.5:Diagramme de classification des polysaccharides végétaux.

III.2. 4.1.Les polysaccharides de structure

III.2.4.1.1.La cellulose

La cellulose est polymère considéré comme le plus abondant sur terre (plus de 50% de la biomasse terrestre), elle est le constituant principal de la paroi cellulaire des végétaux [57]. La cellulose est une molécule linéaire non ramifiée constituée de milliers de monomères de glucoses liés par des liaisons osidiques β (1→4) (Figure III. 6). Environ 80 molécules de cellulose s'associent par des liaisons hydrogène pour former des microfibrilles. Un grand nombre de microfibrilles entrelacées forme une fibrille de cellulose [58].

La cellulose est utilisée dans divers domaines tels que l'industrie alimentaire, industries chimiques et pharmaceutiques, biocarburant et cosmétiques, fabrication de matières plastiques telles que la cellophane [59].

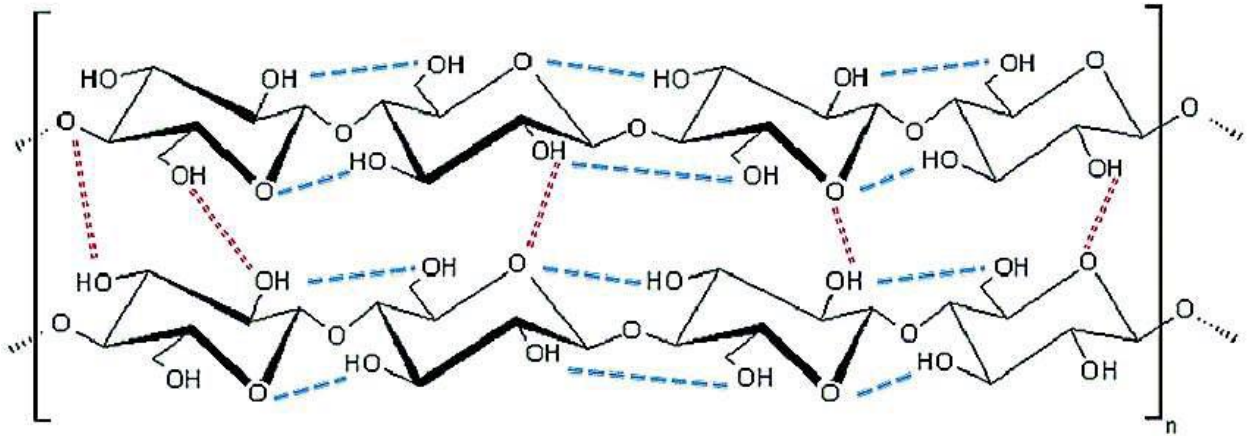


Figure III.6: Représentation schématique de la cellulose. Les liaisons hydrogènes intramoléculaire représentées en bleu et intermoléculaire en rouge.

III.2.4.1.2. Les hémicelluloses

L'hémicellulose est considérée comme la deuxième plus abondante composante de la biomasse lignocellulosique qui représente 20% à 40% selon les espèces. Les hémicelluloses sont une classe de polysaccharides hétérogènes courts et hautement ramifiés dont les unités osidiques sont de nature variée et reliées entre elles par des liaisons osidiques α ou β [60]. Ces monomères essentiellement présents sous forme pyranose, sont des hexoses (glucose, galactose, mannose), des pentoses (rhamnose, xylose) et des déoxyhexoses (rhamnose, fucose) [61].

Les xylanes sont des composés hémicellulosiques trouvés dans les parois cellulaires des plantes. Ce sont des hétéropolymères constitués principalement de résidus de D-xylose reliés en β (1 \rightarrow 4) [62].

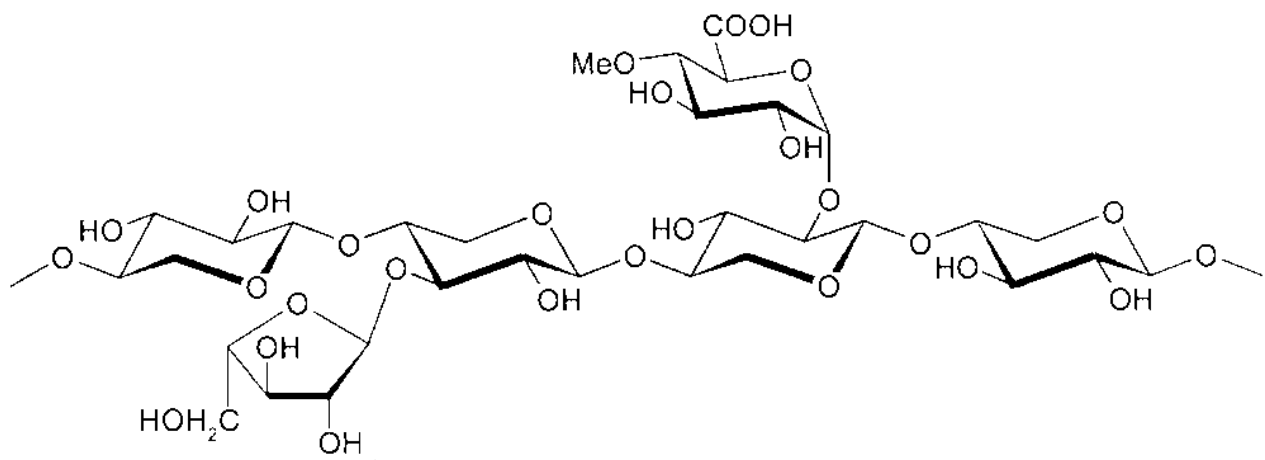


Figure III.7 : Structure primaire de Xylane.

III.2.4.1.3. Les pectines

Les propriétés de certaines substances contenues dans les fruits sont connues depuis longtemps sert à faire de la confiture. En 1825, le chimiste Braccano isole cette molécule, et il explique que c'est ce qui cause la gélification. Cette molécule était appelée pectine en grec vieux "pectos", signifiant coagulant. L'analyse de cette pectine révèle que ce n'était pas une molécule, c'était un groupe de substances très importantes hétérogène, c'est un hétéropolysaccharide [63]. La pectine forme la classe la plus complexe de polysaccharide que l'on trouve dans la plupart des plantes supérieures. On peut séparer les pectines en plusieurs catégories, à savoir l'homogalacturonan (HGA), rhamnogalacturonan I (RGI) et rhamnogalacturonan II (RGII) (Figure III.8) [64].

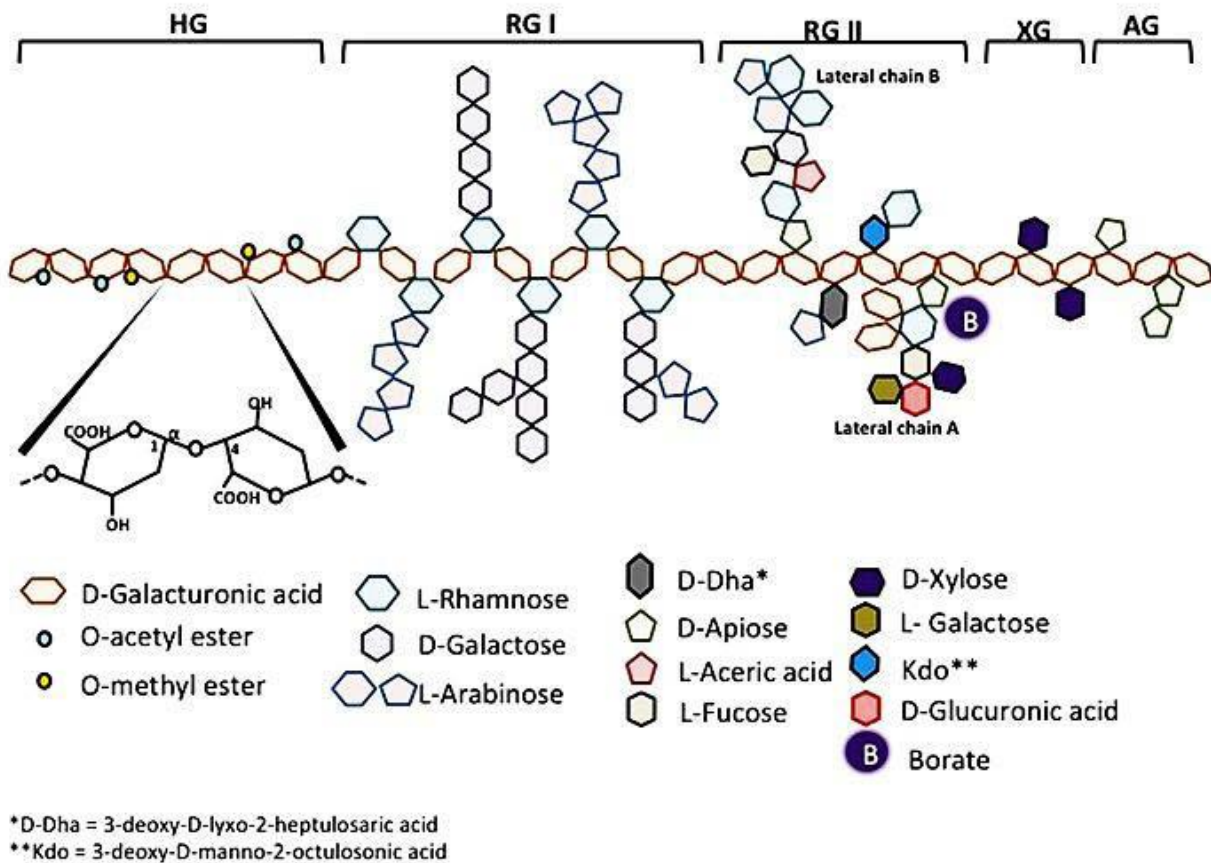


Figure III.8 : Représentation schématique des structures pectiques. **AG** : arabinogalactane, **HGA** : homogalacturonane, **RG** : rhamnogalacturonane, **XG** : xylogalacturonane.

Les pectines capables de piéger l'eau pour former des gels à faible concentration, de sorte qu'elles sont largement utilisées comme agent gélifiant, épaississant ou stabilisant dans les confitures, la boulangerie, les confiseries et les produits laitiers [65].

III.2.4.2. Les polysaccharides de réserve

Les polysaccharides de réserve sont des sources d'énergie nécessaire pour les cellules. Le plus connu chez les végétaux est l'amidon.

III.2.4.2.1. L'amidon

L'amidon est la principale source de glucides dans les plantes, où il est stocké abondamment dans les organes de stockage (graines, tubercules) [66]. L'amidon est un homopolymère de D-glucose. Il se compose principalement de deux polymères de structures diverses, dont l'amylose, qui est un polymère linéaire, et l'amylopectine, un polymère ramifié (figure III.9) [67]. Dans la plupart des types communs d'amidon, la teneur en amylopectine se situe entre 72 % et 82 %, alors que la teneur en amylose est comprise entre 18 % et 28 %. L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités glucose liées par des liaisons glycosidiques de type α -(1→4). Le degré de polymérisation (DP) est de 500-6000. L'amylose forme des hélices simples ou doubles [68]. L'amylopectine est un polymère hautement ramifié de D-glucopyranosyle lié par des liaisons α -(1→4) et greffé par des liaisons glycosidiques de type α (1→6). Par conséquent, elle se distingue de l'amylose en ce que l'effet α (1→6) [69].

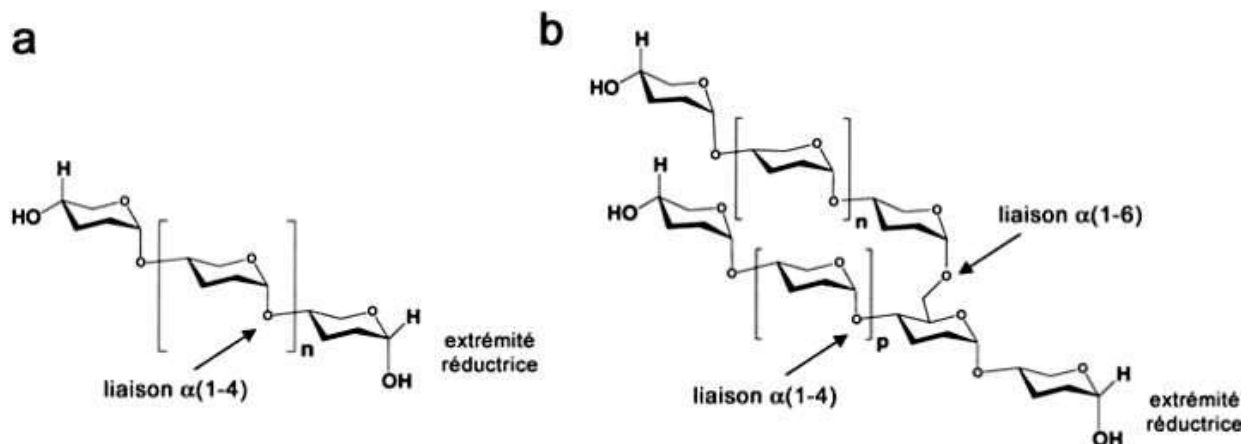


Figure III.9 : Structures d'amylose (a) et l'amylopectine (b).

C'est une substance très importante, en particulier dans l'industrie alimentaire en raison des propriétés nutritives, non toxique, biodégradable et renouvelable. Il est contenu dans de nombreux aliments comme épaississant, gélifiant et stabilisation, Il est également utilisé dans d'autres industries telles que les produits pharmaceutiques, cosmétiques et textiles[70].

III.2.4.2.1.2. Les fructanes

Une quinzaine de plantes à fleurs utilisent les fructanes comme stockage, il développe non seulement de l'énergie, mais aussi de la résistance au froid et de la résistance au froid et à la sécheresse. Les fructanes sont principalement composés de fructose [71]. En fonction des liaisons glycosidiques entre les unités de fructose, elles sont divisées en différentes classe (Figure III.10).

L'inuline est un groupe de fructanes naturels présents dans de nombreuses plantes (ail, oignon, artichaut, oignon vert, chicorée, etc). Ils sont constitués de D-fructose Connecté via une liaison β (2 \rightarrow 1) [72]. Ces composés sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire pour l'amélioration des caractéristiques organoleptiques des aliments [73]. **Les lévanes** sont des polymères linéaires de fructose avec des liaisons β (2 \rightarrow 6), synthétisés principalement par les plantes et aussi par les bactéries [74].

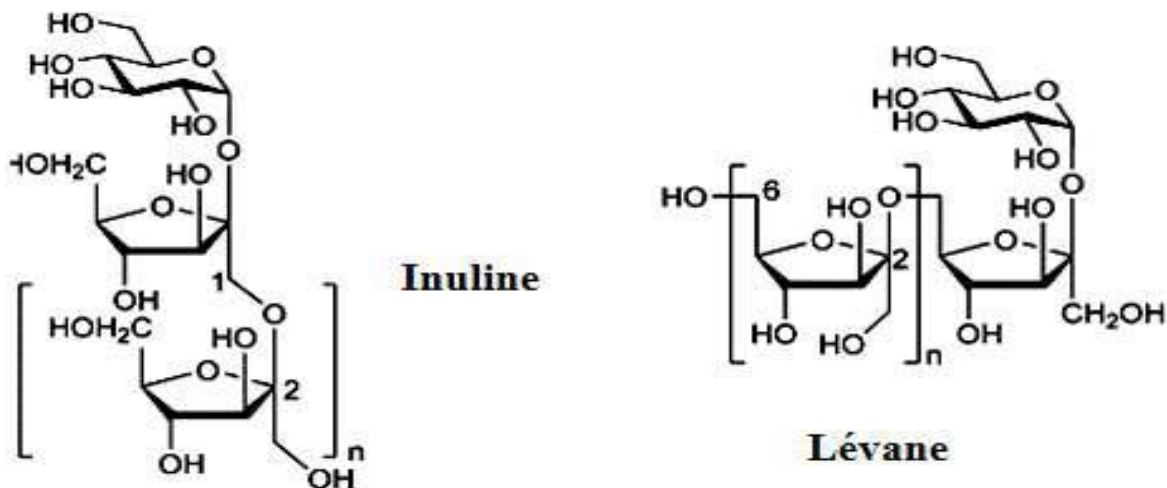


Figure III.10: Structures des fructanes type inuline et lévane.

III.2.4.3. Les exsudats et les mucilages

Les gommés et le mucus sont principalement des hydrocolloïdes végétaux, les gommés et les mucilages ont certaines similitudes [75].

III. 2.4.3.1. Les exsudats (les gommés)

Les gommés sont des produits exsudés suite à une blessure de la plante (accidentelle ou délibérée), infection fongique ou en raison de conditions défavorables comme la sécheresse. Ce sont des hydrocolloïdes végétaux généralement de nature hétéro polysaccharidiques partiellement anioniques [75]. Les gommés sont des polysaccharides complètement solubles dans l'eau, tels que la gomme arabique. Certaines gommés végétales, par exemple la gomme adragante, la gomme karaya, le tara, la gomme ghatti, la gomme de caroube et la gomme persane ne sont que partiellement solubles dans l'eau [76]. Elles sont utilisées dans les produits pharmaceutiques en raison de leur capacité à former des gels et à stabiliser des émulsions [77].

III. 2.4.3.2. Les mucilages

Les mucilages sont visqueux polymères complexes composés principalement de polysaccharides ramifiés et de certaines glycoprotéines [78]. Elles sont définies comme une substance gélatineuse d'origine naturelle avec un poids moléculaire élevé ou un type d'hydrocolloïde avec des fortes interactions entre les polysaccharides et les protéines. Les polysaccharides constituant ces mucilages sont souvent polaires et très hydrophiles, de très hautes masses molaires, hautement ramifiés et composés de différents monosaccharides (arabinose, de xylose, de mannose, de galactose et de glucose) [79].

Le rôle physiologique du mucilage n'est pas négligeable puisqu'il permet à la plante d'absorber et stocker des quantités hydriques importantes. En cas de besoin, la libération progressive de l'eau vers d'autres tissus est possible en période de sécheresse. Inversement, en présence de quantités d'eau trop importantes, le gonflement du mucilage peut entraîner l'éclatement des tissus [80].

Les propriétés thérapeutiques des mucilages sont reliées à leurs pouvoir hydratant, sa capacité de gonflement en présence de l'eau et de donner des solutions visqueuses et des gels. Par conséquent, les mucilages trouvent diverses applications en pharmacie. Ces polymères sont utilisés comme liants dans la fabrication des comprimés, possédant les propriétés émulsifiantes et gélifiantes. Ils sont aussi utilisés autant qu'agents de suspension, stabilisants, épaississants, comme des agents désintégrant dans les comprimés et des colloïdes protecteurs en suspension [81].

A decorative horizontal border with a scroll-like appearance on the left and right sides, containing the text.

Partie expérimentale

A decorative horizontal border with rounded ends, resembling a scroll, containing the chapter title. The border is black with a white fill and has small circular details at the corners.

Chapitre I: Matériels et méthodes

I.1. Matériel végétal

Carthamus caeruleus L. une plante de la famille *Asteraceae* [82]. Cette espèce préfère les endroits secs et ensoleillés de la mer Méditerranée. Elle est distribuée en Afrique de l'Est et du Nord (Algérie, Maroc, Tunisie, Libye) [83]. Elle est utilisée dans la médecine traditionnelle par la population sous forme de pommade pour traiter les brûlures.



Figure I.1: Photographie des différentes parties de *Carthamus caeruleus* L. : a) fleurs; b) feuilles; c) rhizomes ou racines

Pour la présente étude les racines de *Carthamus caeruleus* ont été récoltées en Août 2022 dans la wilaya de Tipaza. Les racines sont lavées et séchées à température ambiante, à l'abri de la lumière et dans des endroits bien aérés. Après le broyage, la poudre est conservée dans des sacs en papier en endroit frais et sec à l'abri de la lumière.

I.2. Méthodes d'étude

I.2.1. Méthode d'extraction

Cette étape consiste à extraire le maximum des polysaccharides contenant dans les parties sélectionnées de la plante en utilisant des solvants organiques qui accélèrent et augmentent le rendement d'extraction. Le polysaccharide a été extrait à partir de la matière végétale en suivant deux étapes.

I.2.1.1. 1ère étape : prétraitement par Soxhlet

Une quantité de 50g du broyat séché de la matière végétale, est prétraité par 250ml d'éthanol au Soxhlet à la température de 80°C pendant 4 heures afin d'éliminer les monosaccharides, les oligosaccharides, les polyphénols et les constituants colorés.

I.2.1.2.2ème étape: Isolation de polysaccharides

Après séchage, le broyat est décocté sous agitation dans l'eau distillé pendant 3 heures à 100°C sous reflux. Après une filtration, le filtrat récupéré est concentré au tiers du volume initial sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif à une température de 65°C. Les polysaccharides présents dans le concentrât sont alors précipités par addition de double volumes d'éthanol à 99,9% et conservé dans réfrigérateur pendant une nuit. Après centrifugation à 3000 rpm pendant 10 min, le culot est séché dans une étuve ventilée (50 °C, 1 nuit). Les polysaccharides obtenus sont conservées dans un endroit frais et sec à l'abri de la lumière.

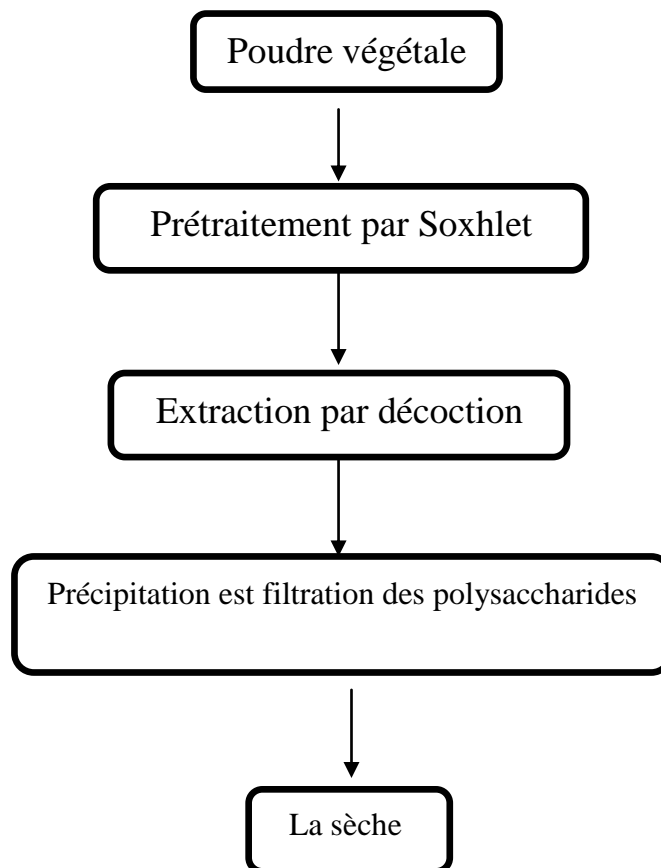


Figure I.2 : schéma des étapes d'extraction des polysaccharides.

I.2.2. Dosage des oses totaux

La teneur en oses totaux est quantifiée par la méthode colorimétrique utilisant l'acide sulfurique et le phénol comme réactifs. Les liaisons glycosidique sont hydrolysées, à chaud, en présence d'acide sulfurique concentré et la déshydratation des unités osidiques conduit à la

formation de composés sulfuriques. Ces derniers interagissent avec le phénol par condensation pour former des composés de coloration orange-jaune absorbant à 485 nm (Dubois *et al.* 1956).

Pour évaluer la teneur en polysaccharides d'extrait, 500 µL de solution d'extrait (0 à 0,25 mg/ml) sont mélangés avec 200 µL de la solution de phénol 5% et dans 2,5 ml d'H₂SO₄ à 80 %. Les tubes sont incubés à 90°C pendant 5 min, puis ils sont laissés 30 min à température ambiante à l'abri de la lumière. L'Absorbance est mesurée à 492 nm. Une courbe d'étalonnage est réalisée en parallèle dans les mêmes conditions opératoires en utilisant le glucose à différentes concentrations (0 - 0,14 g/L). La concentration des polysaccharides est calculée à partir de la droite d'étalonnage. Les résultats sont exprimés en milligrammes d'équivalent d'acide glucose par grammes d'extrait [84].

I.3. Caractérisation physico-chimique des polysaccharides extraits

Les caractéristiques physico-chimiques des polysaccharides extraits ont été déterminées.

I.3.1. Mesure de l'indice de gonflement

L'extrait de polysaccharides (0,5 g) a été solubilisé dans 12,5 ml d'eau distillé, ensuite le mélange a été agité pendant 10 min. La solution obtenue est mise en repos pendant 14h à la température ambiante. Après repos, le volume occupé par les polysaccharides a été mesuré. L'indice de gonflement est le volume de l'eau en ml occupé par 1g de la substance.

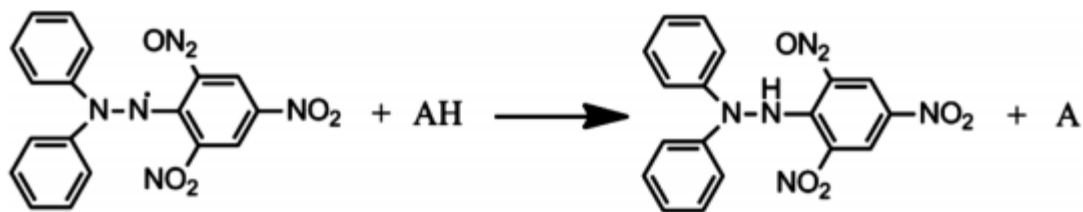
I.3.2. Capacité d'émulsion

L'extrait (0,5 g) a été solubilisé dans 25 ml d'eau distillée, on l'ajoute 25 ml d'huile d'amande. On prépare ensuite l'émulsion en homogénéisant pendant 1 min, et centrifuge à 4100 tr pendant 5min. Finalement la hauteur de la couche émulsionnée est mesurée comparée. La capacité d'émulsion est calculée par l'équation suivante :

Capacité d'émulsion = la hauteur de la couche émulsionnée / la hauteur totale.

I.4. Activité antioxydant

La détermination de l'activité antioxydant est réalisée par le test DPPH qui est considéré comme un radical libre relativement stable. Les antioxydants réduisent le radical DPPH (2,2diphényl-1-picrylhydrazyle) ayant une couleur violette en un composé jaune (2,2diphényl-1-picrylhydrazine). Dans cette technique, l'effet antioxydant peut être facilement évalué par la diminution de l'absorption de DPPH et la réaction est contrôlée à 517 nm [83].



Dans ce test, 100 μ l de chacun produits (polysaccharide et oligosaccharide) à différentes concentrations ont été mélangés avec 2.5 ml d'une solution de DPPH (0.04 %). Après une 30 minutes d'incubation, la réaction est suivie par spectroscopie visible en enregistrant la décroissance de la bande d'absorption du DPPH $^{\bullet}$ à 517 nm. La capacité antioxydant d'extraits est déterminée en évaluant le pourcentage d'inhibition de l'absorbance du radical DPPH:

$$\% \text{ d'inhibition} = 100 (C_{\text{contrôle}} - E_{\text{échantillon}}) / C_{\text{contrôle}}$$

$A_{\text{contrôle}}$: Absorbance sans antioxydant

$A_{\text{échantillon}}$: Absorbance avec antioxydant

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1. Rendement d'extraction des polysaccharides

Dans le but d'extraire les polysaccharides hydrosolubles des racines de *Carthamus caeruleus*, nous avons adapté un protocole d'extraction fréquemment utilisé dans la médecine traditionnelle. Il s'agit d'une décoction après un prétraitement par Soxhlet, afin d'éliminer les monosaccharides, les oligosaccharides, les polyphénols et les constituants colorés. Le rendement massique est calculé par rapport à la masse de matières sèches, il est exprimé en pourcentage.

Le rendement massique de l'extrait de polysaccharides hydrosolubles des racines de *Carthamus caeruleus* est l'ordre de 50.41 %. Ce rendement est très plus élevé de ceux décrits dans la littérature. Pawar et Varkhade (2014) ont obtenu un rendement de 32 % après extraction aqueuse des graines de *P. ovata* [85]. Ce résultat est comparable à ce obtenu lors d'extraction des polysaccharides de *Opuntia joconostle* où le rendement décrit était de 30 % [86]. Tandis que les travaux de Muralikrishna et al. (1987) montrent de rendement très faible, avec une valeur de 6% à partir de graines de *lin* [87]. Les travaux de Boual et al. (2015) montrent aussi des rendements très faibles pour un extrait de polysaccharides issus des feuilles de *P. notata L* [88].

De manière générale, le rendement d'extraction des polysaccharides varie selon le type d'espèce concernée et aux parties analysées, les conditions climatiques, la localisation, l'origine géographique, la période de récolte et les méthodes d'extraction utilisées [89].

II.2. Résultat de teneur en sucres totaux

La quantification des oses constitutifs des polysaccharides s'effectue essentiellement par des dosages colorimétriques.

La concentration en oses totaux de polysaccharide extraire est calculée à partir de la droite d'étalonnage établie avec le glucose. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

L'extrait de polysaccharide hydrosoluble isolé à partir des racines de *Carthamus caeruleus* semble très riche en oses totaux (83.98 ± 1.26 %), la faible teneur en protéines détectée attestant de la bonne pureté en polysaccharides d'extrait. Cette teneur est proche de ce décrit dans les travaux de LI *et al.* (2016), qui montrent de teneur proche de 93,2 % pour des tiges de *Lepidium meyenii Walp* [90]. En plus, cette teneur est plus supérieure que celui trouvé chez la fraction isolée à partir des graines d'*Astragalus gombo* (44.17%) [88].

II.3. de caractérisation de l'extrait de polysaccharides

II.3.1. Mesure de l'indice de gonflement

Le résultat de l'indice de gonflement effectuée sur des polysaccharides est d'ordre de 41.6 %. Ces résultats signifient que le polysaccharide hydrosoluble révèle une bonne capacité de rétention de l'eau. Cette capacité de gonflement est due à la présence de groupes importants d'hydroxyle dans la structure de ce biopolymère.

Les propriétés thérapeutiques des polysaccharides sont reliées à leur pouvoir hydratant, sa capacité de gonflement en présence de l'eau et de donner des solutions visqueuses et des gels [80].

II.3.2. Capacité d'émulsion

La capacité d'émulsion est de l'ordre de 50 %, cette valeur indique une significative capacité d'émulsification. La stabilité de l'émulsion est vérifiée après la centrifugation, On a remarqué l'absence de phénomènes de sédimentation et de crémage.

II.6. Test d'activité antioxydant (DPPH)

La mesure de l'effet antioxydant est effectuée de manière spectrale à partir de la spectroscopie UV-visible par le test de piégeage du radical DPPH. Les valeurs obtenues nous ont permis de tracer les courbes qui représentent les variations de pourcentage d'inhibition de l'extrait de polysaccharides et les polysaccharides hydrolysés (oligosaccharides) en fonction de la concentration.

La détermination graphique des IC₅₀ % se fait à partir de ces courbes, qui constituent l'activité antioxydante de nos extraits. Les polysaccharides et oligosaccharides montrent une très faible activité antiradicalaire avec des valeurs d'IC₅₀ % de 1.57 ± 0.502 mg/ml.



Conclusion

Conclusion générale

Les tensioactifs dérivés de sucres sont des ingrédients de choix pour les formulations cosmétiques. Ils sont performants et présentent de bonnes propriétés dermatologiques et toxicologiques.

Dans cette optique là, une première partie du travail a consisté extraire des polysaccharides hydrosolubles a été effectuée à partir des racines de *Carthamus caeruleus*. Le rendement massique obtenu est très élevé.

Les résultats des dosages des oses totaux d'extrait des polysaccharides ont révélé une bonne richesse en ce composé.

Le polysaccharide hydrosoluble révèle bonne capacité de gélification. Ainsi, nous avons formulé des émulsions à partir de polysaccharides et nous pouvons conclure que le mucilage possède des significatives propriétés émulsifiantes.

Les polysaccharides montrent une très faible activité antiradicalaire.

Références

- [1] Piccicuto, S., Blecker, C., Brohée, J C., Mbampara, A., Lognay, G., Deroanne, C., Paquot, M., Marlier, M. Les esters de sucres : voies de synthèse et potentialités d'utilisation. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, 2001. **5** (4) 209–219.
- [2]Khaled, N., et al., Synthèse de mono-esters de sucre par biocatalyse. *Oléagineux (Paris)*, 1992. 47(4)181-190.
- [3]Caullet, L., Dos Santos, A., Knipper, G ., Rusalen, M et Seigneur , M, Les émulsions alimentaires et cosmétiques. *Projet Professionnel*, 2017. p. 1-50.
- [4]Pierat, N., Préparations d'émulsions par inversion de phase induite par agitation., 2010. Thèse doctorat, Université de Henri Poincare, Nancy.
- [5]Tea, L., Stabilisation et caractérisation des émulsions eau dans eau stabilisées par des polysaccharides linéaires. 2020, Thèse doctorat, Université de Le Mans.
- [6]Doumeix, O., Les émulsions. Opérations unitaires en génie biologique. Tome 1. Ed. Masson. Crdp D'aquitaine, 2001.
- [7]Stauffer, F., La préparation d'émulsions doubles par un système microfluidique. *Sciences pharmaceutiques*, 2014. Thèse doctorat. Université de Lorraine.
- [8]Ouatas, H., S. Mansouri A, and W. Arbia, Développement d'une crème cicatrisante à base de chlorophylle. 2020.
- [9]Chikhoune, A. and H. Namoune, Texture d'une margarine nouvellement formulée et effet des huiles incorporées. 2011, Thèse doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine.
- [10]Pierat, N., Préparations d'émulsions par inversion de phase induite par agitation. Thèse doctorat, Université Henri Poincare, Nancy, 2010.
- [11]Ouaddar, T., Etude des propriétés emulsifiantes de mélanges de tensioactifs vis-à-vis d'huiles utilisées en cosmétologie. 2019, Oummto.
- [12]Dhouib, A., et al., Degradation of anionic surfactants by *Citrobacter braakii*. *Process Biochemistry*, 2003. 38(8): p. 1245-1250.
- [13] Bouketita, M., Etude des effets thermiques du pétrole brut dans les pipe-lines. 2012, Hamou zahloul.
- [14]Carrier, O., De la formation de gouttelettes à l'émulsification: approche expérimentale à micro-échelle. 2012, Thèse doctorat, Université de Lorraine.
- [15]poux, M. and J.-P. CANSÉLIER, Procédés d'émulsification. *Techniques et appareillage. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 2004. 2(J2153): p. J2153. 1-J2153. 14.

- [16] Benmeriem, R., M. Iteb, and F. SEFHA, Formulation d'une émulsion stabilisée par un tensioactif non ionique de type sucroester pour une application en cosmétique. 2021.
- [17] Grantet, M.R., Nouvelles méthodes délaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée cycloaddition-dipolaire. 2007, Université de Limoges.
- [18] Lemery, E., Structure et physicochimie des tensioactifs, leurs impacts sur la toxicité cutanée et la fonction barrière. 2015, Université Claude Bernard-Lyon I.
- [19] Larpent, C., Technique de l'Ingénieur, traité constantes physico-chimiques. K342, 1995: p. 1-15.
- [20] Jennings, E. and R. Tanner, The effects of a Bacillus biosurfactant on methanogenic hexadecane degradation. *Bioremediation journal*, 2004. 8(1-2): p. 79-86.
- [21] Andrieu, A., et al., Synthèse de tensioactifs, identification et caractérisation Projet de physique P6, L'institut national des sciences appliquées. L'université de Saint-étienne-du-Rouvray-DU-ROUVRAY, 2019.
- [22] Wertz, J.-L., Aperçu sur les biotensioactifs et les biosolvants. Note de synthèse, document ValBiom-Gembloux Agroalimentaire Biologie Technologie, 2012: p. 9.
- [23] Le Perchec, P., Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection: une introduction à la science cosmétologique. 1994: Nathan.
- [24] Nardello-Rataj, V. and L. HO TAN TAÏ, Formulation des détergents: Produits d'entretien des articles textiles. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, 2006(J2280).
- [25] Ademe, R., Bio Intelligence Service. Aria Consult, "Segmentation des utilisations des agrotensioactifs et de leurs marché potentiels, 2002.
- [26] Rondel, C., Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives. 2009.
- [27] Hanis, L. and I. Hedir, Extraction et caractérisation d'un tensioactif naturel: les Saponines végétales. 2014, UMMTO.
- [28] KEerrouche, S., Y. Brik Ibtissem, and F. Sefha, Etude des propriétés emulsifiantes des tensioactifs non ioniques. Application pharmaceutique. 2020.
- [29] Scorzza, C., et al., Synthesis and surfactant properties of a new "extended" glucidoamphiphile made from d-glucose. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2002. 5(4): p. 331-335.
- [30] Mayota, E. (2007). " monobacatames et thiazoles fluora carbones amphiphiles : vers des systèmes cationique a propriétés multiples ,thèse de doctorat, université henri poncaré en chimie et physicochimie moléculaires P25.
- [31] Ghezouali, C., Interaction des polyelectrolytes complexestensioactifs. 2010.

- [32] Germain, L., J. Rouquet, and L. Colas, *Le traitement des eaux: destinées à l'alimentation des chaudières à vapeur, aux circuits de réfrigération, aux réseaux de distribution et d'eaux industrielles et potables*. 1976: Dunod.
- [33] Chouana, T., *Caractérisation structurale et activités biologiques des polysaccharides d'Astragalus gombo bunge*. 2017, Université Clermont Auvergne(2017-2020).
- [34] Srivastava, R. and D.K. Kulshreshtha, *Bioactive polysaccharides from plants*. *Phytochemistry*, 1989. 28(11): p. 2877-2883.
- [35] Liu, J., S. Willför, and C. Xu, *A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications*. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 2015. 5(1): p. 31-61.
- [36] Mišurcová, L., J. Orsavová, and J.V. Ambrožová, *Algal polysaccharides and health*. *Polysaccharides: Bioactivity and biotechnology*. Springer International Publishing Switzerland, 2014.
- [37] de Jesus Raposo, M.F., A. De Moraes, and R. De Moraes, *Bioactivity and applications of polysaccharides from marine microalgae*. 2014, Springer: Cham, Switzerland. p. 1683-1727.
- [38] Rehm, B. and S. Valla, *Bacterial alginates: biosynthesis and applications*. *Applied microbiology and biotechnology*, 1997. 48: p. 281-288.
- [39] Morris, V.J. and P.S. Belton, *Specific ion effects in ι-carrageenane gels*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1980(20): p. 983-984.
- [40] Sartal, C.G., M.C.B. Alonso, and P. Bermejo Barrera, *Application of seaweeds in the food industry*. *Handbook of Marine Macroalgae: Biotechnology and Applied Phycology*, 2011: p. 522-531.
- [41] Costa, L.S., et al., *Biological activities of sulfated polysaccharides from tropical seaweeds*. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2010. 64(1): p. 21-28.
- [42] Shanmugam, M., et al., *Screening of Codiacean algae (Chlorophyta) of the Indian coasts for blood anticoagulant activity*. 2002.
- [43] Shanmugam, M., et al., *Screening of Codiacean algae (Chlorophyta) of the Indian coasts for blood anticoagulant activity*. 2002.
- [44] Miller, I.J., *Alginate composition of some New Zealand brown seaweeds*. *Phytochemistry*, 1996. 41(5): p. 1315-1317.
- [45] Ertesvåg, H., et al., *Biochemical properties and substrate specificities of a recombinantly produced Azotobacter vinelandii alginate lyase*. *Journal of bacteriology*, 1998. 180(15): p. 3779-3784.

- [46]Liu, C., et al., Extraction of water-soluble polysaccharide and the antioxidant activity from Semen cassiae. *Journal of food and drug analysis*, 2014. 22(4): p. 492-499.
- [47]Kumar, M.N.R., A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 2000. 46(1): p. 1-27.
- [48]Roberts, G.A. and G.A. Roberts, Structure of chitin and chitosan. *Chitin chemistry*, 1992: p. 1-53.
- [49]Venter, C., et al., Incidence of parentally reported and clinically diagnosed food hypersensitivity in the first year of life. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2006. 117(5): p. 1118-1124.
- [50]Kauss, H., W. Jeblick, and A. Domard, The degrees of polymerization and N-acetylation of chitosan determine its ability to elicit callose formation in suspension cells and protoplasts of *Catharanthus roseus*. *Planta*, 1989. 178: p. 385-392.
- [51]Kosyakov, V., et al., Water-soluble chitosans as flocculants for deactivation of liquid radioactive wastes. *Radiochemistry*, 2003. 45: p. 403-407.
- [52]Efthimiadou, E. and A. Metaxa, George Kordas (2015). Modified in Polysaccharides for Drug Delivery in In Ramawat, KG, and Mérillon JM, editors. *Polysaccharides*. 2015, Springer International Publishing.
- [53]Streusand, V.J., et al., Mechanism of acceleration of antithrombin-proteinase reactions by low affinity heparin: role of the antithrombin binding pentasaccharide in heparin rate enhancement. *Journal of Biological Chemistry*, 1995. 270(16): p. 9043-9051.
- [54]Soukoulis, C., C. Gaiani, and L. Hoffmann, Plant seed mucilage as emerging biopolymer in food industry applications. *Current Opinion in Food Science*, 2018. 22: p. 28-42.
- [55] Naseri-Nosar, M. and Z.M. Ziora, Wound dressings from naturally-occurring polymers: A review on homopolysaccharide-based composites. *Carbohydrate polymers*, 2018. 189: p. 379-398.
- [56]Yang, X., et al., An overview of classifications, properties of food polysaccharides and their links to applications in improving food textures. *Trends in Food Science & Technology*, 2020. 102: p. 1-15.
- [57]Eloutassi, N., et al., Valorisation de la biomasse lignocellulosique pour la production de bioéthanol de deuxième génération. *Journal of Renewable Energies*, 2014. 17(4): p. 600–609-600–609.
- [58]Moreira, L. and E. Filho, Insights into the mechanism of enzymatic hydrolysis of xylan. *Applied microbiology and biotechnology*, 2016. 100: p. 5205-5214.
- [59]Leclere, L., P.V. Cutsem, and C. Michiels, Anti-cancer activities of pH-or heat-modified pectin. *Frontiers in pharmacology*, 2013. 4: p. 128.

- [60]Ruff, Y., Biopolymères dynamiques: Oligo-et polysaccharides. 2008, Strasbourg 1.
- Pauly, M., et al., Hemicellulose biosynthesis. *Planta*, 2013. 238: p. 627-642.
- [61]Kato, N., et al., Structuring of multiple parallel pectin gel filaments by applied shear. *International journal of biological macromolecules*, 2019. 128: p. 304-313.
- [62]Wicker, L., et al., Pectin as a bioactive polysaccharide—Extracting tailored function from less. *Food Hydrocolloids*, 2014. 42: p. 251-259.
- [63]Scheller, H.V., et al., Biosynthesis of pectin. *Physiologia plantarum*, 2007. 129(2): p. 283-295.
- [64]Barclay, T.G., et al., Review of polysaccharide particle-based functional drug delivery. *Carbohydrate polymers*, 2019. 221: p. 94-112.
- [65]Montesanti, N., Système modèle de cristallisation de l'amylose A. 2008, Université Joseph Fourier (Grenoble I).
- [66]Vereyken, I.J., et al., Structural requirements of the fructan-lipid interaction. *Biophysical journal*, 2003. 84(5): p. 3147-3154.
- [67]Rozan, P., et al., Effects of lifelong intervention with an oligofructose-enriched inulin in rats on general health and lifespan. *British journal of nutrition*, 2008. 100(6): p. 1192-1199.
- [68]Nielsen, J.W., et al., Degradation of the starch components amylopectin and amylose by barley α -amylase 1: role of surface binding site 2. *Archives of biochemistry and biophysics*, 2012. 528(1): p. 1-6.
- [69]Somerville, C., Cellulose synthesis in higher plants. *Annu. Rev. Cell Dev. Biol.*, 2006. 22: p. 53-78.
- [70]Soria, A.C., et al., Sample preparation for the determination of carbohydrates in food and beverages. 2012.
- [71]Jani, G.K., et al., Gums and mucilages: versatile excipients for pharmaceutical formulations. *Asian J Pharm Sci*, 2009. 4(5): p. 309-323.
- [72]Mirhosseini, H. and B.T. Amid, A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. *Food research international*, 2012. 46(1): p. 387-398.
- [73]Ma, T., et al., Polysaccharide extraction from *Sphallerocarpus gracilis* roots by response surface methodology. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016. 88: p. 162-170.
- [74]Raoufi, N., et al., Ultrasonic degradation of Persian gum and gum tragacanth: Effect on chain conformation and molecular properties. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019. 52: p. 311-317.

- [75]Basiri, S., et al., Flaxseed mucilage: A natural stabilizer in stirred yogurt. *Carbohydrate Polymers*, 2018. 187: p. 59-65.
- [76]Rayegan, A., et al., Synthesis and characterization of basil seed mucilage coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as a drug carrier for the controlled delivery of cephalixin. *International journal of biological macromolecules*, 2018. 113: p. 317-328.
- [77]Yang, X., et al., An overview of classifications, properties of food polysaccharides and their links to applications in improving food textures. *Trends in Food Science & Technology*, 2020. 102: p. 1-15.
- [78]BENAÏSSA MARWA, K.S., Etude phytochimique et activités biologiques de la gomme arabique (*Acacia sénégale*). 2022.
- [79]Deore, S. and S. Khadabadi, Standardisation and pharmaceutical evaluation of *Chlorophytum borivilianum* mucilage. *Rasayan J Chem*, 2008. 1(4): p. 887-92.
- [80]Saffidine, K., Etude analytique et biologique des flavonoïdes extraits de *carthamus caeruleus* L. et de *plantago major* L. 2018.
- [81]Djidda, A. and L. Nait Chalal, Extraction de biomolécules actives à partir d'une plante médicinale: *Carthamuscaeruleus* L. 2020, Université Mouloud Mammeri.
- [82]Chouana, T., Caractérisation structurale et activités biologiques des polysaccharides d'*Astragalus gombo bunge*. 2017, Université Clermont Auvergne(2017-2020).
- [83]Haninia, M. and C. MESSAOUDI, Contribution à l'étude des activités biologiques des polysaccharides d'*Oudneya africana*R. Br. récoltée de la région d'El Oued. 2019.
- [84]Seba, N. and S.Y. Gaoua, Etude expérimentale de la stabilité d'une émulsion H/E diluée. 2021.
- [85]Muralikrishna, G., P.V. Salimath, and R.N. Tharanathan, Structural features of an arabinoxyylan and a rhamno-galacturonan derived from linseed mucilage. *Carbohydrate Research*, 1987. 161(2): p. 265-271.
- [86]Bal, T., P.N. Murthy, and S. Sengupta, Isolation and analytical studies of mucilage obtained from the seeds of *Dillenia indica* (family dilleniaceae) by use of various analytical techniques. *Asian journal of pharmaceutical and clinical research*, 2012. 5(3): p. 65-68.
- [87]Akrou, A., et al., Screening of antiradical and antibacterial activities of essential oils of *Artemisia campestris* L., *Artemisia herba alba* Asso, & *Thymus capitatus* Hoff. et Link. growing wild in the Southern of Tunisia. *Recent Research in Science and Technology*, 2009. 2(1).
- [88]Li, S., et al., Purification, characterization and biological activities of a polysaccharide from *Lepidium meyenii* leaves. *International journal of biological macromolecules*, 2017. 103: p. 1302-1310.

- [89]Mehellou, Z., Caractérisation partielle et activités biologiques des polysaccharides hydrosolubles issus de deux plantes spontanées récoltées au Sahara septentrional Est algérien. 2016. Thèse doctorat, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.
- [90]Wang, W., et al., Optimization of extraction, characterization and antioxidant activity of polysaccharides from Brassica rapa L. International Journal of Biological Macromolecules, 2016. 82: p. 979-988.