REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : chimie pharmaceutique

Par :

GUADGUAD Kaouther

BEN MAHDJOUB Nour Elhoda

Thème

Développement d'un système pharmaceutique à base de biopolymères : formulation et caractérisation.

Soutenue publiquement le : 20/06/2022, Devant le jury composé de :

Dr. Rebouh Samia	MCA	Université : UYFM	Présidente
Dr. LEFNAOUI Sonia	Professeur	Université : UYFM	Examinatrice
Dr. YAHOUM Madiha M	M C B	Université : UYFM	Encadreur
M^{lle} TOUMI Selma	Doctorante	Université : UYFM	Co-Encadreur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciement

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

Nous souhaitons remercier chaleureusement notre promotrice ***Dr. Yahoum Madiha Melha****, Maitre de conférences classe A à l'université de Médéa, pour Sa disponibilité, sa modestie, sa gentillesse et ses précieuses directives tout au long de la réalisation de ce travail nous a beaucoup impressionnés*

Nos sincères remerciements vont à ***Dr. LEFNAOUI Sonia****, professeur à l'université de Médéa pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

On adresse également nos remerciements à ***Dr. REBOUH Samia,*** *Maitre de Conférence classe A à l'université de Médéa pour avoir accepté de présider ce jury.*

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

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



Dédicace

Que ce travail témoigne de mes respects à l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, mon père ***Abdelhalim****.*

Et à la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore ***Leila****, je remercie de m'avoir donné tant d'amour et de tendresse « je suis très fière d'être votre fille »*

Je dédie ce modeste travail également :

À mes adorables sœurs ***Rofaida*** *et* ***Affef*** *et mon cher frère* ***Ahmed*** *bien aimés ; dont la présence à mes côtés m'a été d'un soutien solide durant mon parcours*

À toute la famille ***BEN MAHDJOUB*** *et* ***BEN BAHA***

À mes amies de promotion chimie pharmaceutique 2022 pour tous les moments vécus à leur coté

A mon cher binôme et ma sœur ***Kaouther*** *pour avoir m'accompagné et me supporte.*

Tous ceux qui m'aiment,

Et tous ce que j'aime

BEN MAHDJOUB Nour Elhoda

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents

Il n'y a pas des expressions pour montrer mon respect, mon amour éternel et ma gratitude pour ce que vous avez sacrifié pour mon éducation et mon bonheur.

Mon frère Yacine pour son soutien, ses conseils et son encouragement

Mon grand père et ma grande mère

Mes chères tantes

***Wahiba, Khadîdja** sutout **Anfel Meriem** pour leurs amabilités et leurs soutiens dans les moments difficiles.*

*Mes oncles : **Hamza** et **Mohamed***

*Ma meilleure amie, Ma cousine **Affaf** pour son soutien moral et son amour*

*Mon binôme : **Nour elhoda** pour son patience et sa gentillesse*

*Mes chères copines : **Houda,Hiba,Nabila,Khadidja,Warda et Hadjer.** Pour tous les bons moments qu'on a partagés ensemble et leurs amitiés sincères*

Mes collègues de promotion Chimie pharmaceutique 2022 pour tous les moments vécus à leur cotés.

Tous les membres de la famille qui m'ont soutenue de près ou de loin au long de mes études

GUADGUAD***Kaouther.***



ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو صياغة وتمييز المستحلبات البسيطة المثبتة بواسطة مركب متعدد الإلكتروليت (PEC) المتكون من السكريات القابلة للذوبان في الماء مثل صمغ الكزنتان الأنيوني (GX) و صمغ الغوار الموجب (GGC).

تم تقييم الخواص الفيزيائية والكيميائية للمستحلبات التي تم تطويرها بتركيزين من البوليمرات الحيوية (0.5 و 1٪) وبنسب مختلفة من خلائط GX / GGC عن طريق قياس الأس الهيدروجيني ، الناقلية واللزوجة بالإضافة إلى قوة الاستحلاب. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن استقرار المستحلبات يزداد مع تركيز البوليمرات الحيوية و نسبة GX.

تم الحصول على المستحلبات الأكثر ثباتًا (EM4 و EM9) بناءً على الخليط الأمثل المكون من 75٪ GX و 25٪ GGC. أظهرت المستحلبات المعتمدة على هذا الخليط ثباتًا أعلى من المستحلبات التي استقرت بواسطة مخاليط أخرى وخاصة عند تركيز 1٪ من البوليمر.

الكلمات المفتاحية : متعدد السكريات، صمغ الكزنتان، صمغ الغوار الموجب، مركب متعدد الإلكتروليت ، مستحلب.

RESUME :

Le principal objectif de ce travail est de formuler et caractériser des émulsions simples stabilisées par un complexe polyélectrolyte (PEC) formé par des polysaccharides hydrosolubles tels que la gomme xanthane (GX) anionique et la gomme de guar cationique (GGC). Les propriétés physico-chimiques des émulsions développées à deux concentrations en biopolymères (0.5 et 1%) et à différentes proportions des mélanges GX/GGC, ont été évaluées par la mesure du pH, de la conductivité et la viscosité ainsi que le pouvoir émulsifiant.Les résultats obtenus révèlent que la stabilité des émulsions augmente avec la concentration en biopolymères et la fraction de GX. Les émulsions les plus stables (EM4 et EM9) ont été obtenues à base du mélange optimal formé de 75% de GX et 25% de GGC. Les émulsions à base de ce mélange ont montré une stabilité supérieure que les émulsions stabilisées par d'autres mélanges et en particulier à la concentration de 1% en polymère.

Mots clés : Polysaccharides, gomme xanthane, gomme de guar cationique, complexe polyélectrolyte, émulsion.

ABSTRACT :

The main objective of this work is to formulate and characterize simple emulsions stabilized by a polyelectrolyte complex (PEC) formed by water-soluble polysaccharides such as anionic xanthan gum (GX) and cationic guar gum (GGC). The physico-chemical properties of the developed emulsions at two concentrations of biopolymers (0.5 and 1%) and at different proportions of GX/GGC mixtures were evaluated by measuring the pH, conductivity and viscosity as well as the emulsifying power. The obtained results have shown that the stability of the emulsions increases with the concentration of biopolymers and the fraction of GX. The most stable emulsions (EM4 and EM9) were obtained based on the optimal mixture formed of 75% GX and 25% GGC. The emulsions based on this mixture showed a higher stability than the emulsions stabilized by other mixtures and in particular at the concentration of 1% of polymer.

Keywords: Polysaccharides, xanthan gum, cationic guar gum, polyelectrolyte complex, emulsion.

TABLE DES MATIERES

REMERCEMENTS

DEDICACES

RESUME

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE…… …… 01

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. INTRODUCTION……. 03

1.2. LES BIOPOLYMERES…… 03

1.2.1. Définition……. **03**

1.2.2. Classification des biopolymères ……. **04**

1.2.2.1. Biopolmères issus de la biomasse……... **04**

1.2.2.2. Biopolymères d'origine bactérienne…… **04**

1.2.2.3. Biopolymères synthétiques…….. **04**

1.2.3. Propriétés des biopolymères……. **05**

1.2.3.1. Biodégradabilité…… **05**

1.2.3.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité des biopolymères…… **05**

1.2.3.3. Perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères…… **05**

1.2.3.4. Propriétés chimiques …… **05**

1.2.3.5. Autres propriétés…….. **05**

1.2.4. Domaines d'Applications……. **06**

1.3. LES MELANGES DE POLYMERES…….. 08

1.3.1. Définition…….. **08**

1.3.2. Types des mélanges…….. **08**

1.3.2.1. Mélanges miscible…… **08**

1.3.2.2. Mélange non miscible……... **08**

a) Mélange de polymères compatibles…….. **08**

b) Mélanges de polymères totalement incompatibles…… **09**

1.3.3. Mélange de polymère et compatibilité……. **09**

1.3.4. L'importance des mélanges de polymères…… **10**

1.3.5. Polyélectrolyte…….. **10**

1.3.5.1. Définition…….. **10**

1.3.5.1.1. Classification des polyélectrolytes…… **10**

1.3.6. Complexes de polyélectrolytes (PECs)…….. **12**

1.3.6.1. Définition (PECs)…… **12**

TABLE DES MATIERES

1.3.6.2. Formation des complexes polyelectrolytes ……... **12**

1.4. GENERALITES SUR LES POLYSACCHARIDES…….. 13

1.4.1. Définition ……. **13**

1.4.2. Propriétés des polysaccharides ……. **13**

1.4.3. Classification des polysaccharides…… **14**

1.4.3.1. Selon leur origine…….. **14**

a) Polysaccharides d'origine animale……... **14**

b) Polysaccharides d'origine végétale…….. **14**

c) Polysaccharides d'origine microbienne…… **14**

d) Polysaccharides d'origine marine : extraits d'algues … **15**

1.4.3.2. Selon leur structure …….. **15**

a) Homo-polysaccharides……. **15**

b) Hétéro-polysaccharides…… **15**

1.4.4. Dispersion des polysaccharides…… **15**

1.4.5. Applications des polysaccharides …… **16**

1.5. LES GOMMES……... 17

1.5.1. Définition…….. **17**

1.5.2. Avantages et inconvénients…….. **17**

1.5.3. Propriétés fonctionnelles des gommes ……. **17**

1.5.4. Classification …… **18**

1.5.4.1. En fonction de la charge ……... **18**

1.5.4.2. En fonction de la source ……... **18**

1.5.5. Relation entre la fonctionnalité et la structure des gommes …….. **20**

1.6. LES GOMMES UTILISEES……. 20

1.6.1. Gomme de guar cationique…… **20**

1.6.1.1. Définition …….. **20**

1.6.1.2. Propriétés……..…… **21**

1.6.1.3. Domaines d'applications……... **22**

1.6.2. La gomme xanthane…….. **22**

1.6.2.1. Définition…….. **22**

1.6.2.2. La structure de la GX……. **22**

1.6.2.3. Caractéristiques de la gomme xanthane……. **23**

A. Les Caractéristique physicochimiques ……... **23**

B. Les Caractéristique rhéologiques…… **23**

1.6.2.4. Domaine d'application …… **24**

1.7. LE MELANGE GX/GGC…….. 24

1.8. LES ÉMULSIONS……. 25

1.8.1. Définition…….. **25**

1.8.2. Composition…….. **26**

1.8.3. Classification des émulsions…… **27**

1.8.4. Stabilité des émulsions…… **28**

1.8.4.1. Le rôle des polysaccharides aux stabilités des émulsions ….. **29**

1.8.5. Instabilité des émulsions……... **29**

1.8.5.1. Migration des gouttelettes (les phénomènes réversibles)…….. **30**

TABLE DES MATIERES

1.8.5.2. Taille des gouttelettes (les phénomènes irréversibles)…….. **30**
1.8.6. Les propriétés des émulsions…… **31**
1.8.6.1. Analyse de la macrostructure …… **32**
1.8.6.2. Analyse de la microstructure…… **32**
1.8.7. Domaines d'applications des émulsions…… **32**
1.9. CONCLUSION…… 33

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. INTRODUCTION…… 34
2.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS UTILISEE…….. 34
2.2.1. Matières premières utilisées…….... **34**
A. Biopolymères …….. **34**
B. L'huile de nigelle…….. **36**
2.2.2. Appareillages…… **37**
2.3. METHODES…….. 38
2.3.1. Formulation et Caractérisation physico-chimique des mélanges GX/GGC…….... **38**
2.3.2. Caractérisation des solutions de biopolymères et des mélanges GX/GGC…….... **38**
a) Mesure du PH …….. **39**
b) Mesure de conductivité…….... **39**
c) Mesure de la viscosité…… **39**
d) Identification par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier……. **40**
2.3.3. Formulation et caractérisation des émulsions simple H/E…… **40**
2.3.3.1. Méthode de préparation des émulsions…….. **40**
2.3.3.2. Caractérisation des émulsions…… **41**
A. Aspect macroscopique…… **41**
B. Aspect microscopique…… **41**
C. Etude de stabilité par centrifugation…… **42**
D. Mesure du PH…….. **42**
E. Sens des émulsions…….. **42**
F. Test de viscosité …… **43**
3.4. CONCLUSION …….. 43

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSION

3.1. INTRODUCTION…… 44
3.2. FORMULATION ET CARACTERISATION DES MELANGES DE BIOPOLYMERES …… 44
3.2.1. Mesure du pH des mélanges …… **44**
3.2.2. Mesure de la conductivité des mélanges…… **45**
3.2.3. Etude viscosimétrique …….. **45**
3.2.4. Analyse infrarouge…… **47**

TABLE DES MATIERES

3.3. POUVOIR EMULSIFIANT…….. 48

3.3.1. Etude de stabilité…….... **48**

a) Stabilité à la centrifugation…… **48**

b) Stabilité prolongée……. **49**

3.3.2. Mesure du PH…… **50**

3.3.3. Mesure de viscosité……... **51**

3.3.4. Aspect microscopique……... **52**

3.3.5. Aspect macroscopique…….. **53**

3.3.6. Sens des émulsions…… **54**

3.4. CONCLUSION ……... 56

CONCLUSION GENERALE …… 57

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 : REVU BIBLIOGRAPHIQUE		
Figure 1. 1.	Différent groupe de biopolymères	**4**
Figure 1. 2.	La différence entre le mélange d'un copolymère et polymère	**8**
Figure1.3.	Les types des mélanges de boipolymères.	**9**
Figure 1.4.	Représentation schématique d'un polyélectrique : (a) anionique, (b) cationique et (c) polyampholyte.	**11**
Figure 1. 5.	Représentation schématique de formation d'un PEC.	**12**
Figure 1.6.	Types de liaisons rencontrées dans les polysaccharides	**13**
Figure 1.7.	Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse	**16**
Figure 1.8.	Formule de l'unité monomériques de : **(a)** la gomme Guar, **(b)** la gomme de caroube et **(c)** la gomme d'acacia	**18**
Figure 1.9.	La structure de la gomme de guar cationique	**21**
Figure 1.10.	La réaction de production de la gomme de guar cationique	**21**
Figure 1.11.	Structure de la gomme xanthane	**22**
Figure 1.12.	Représentation schématique d'un émulsifiants.	**26**
Figure 1.13.	Les émulsions simples	**27**
Figure 1.14.	Représentation schématique d'une émulsion H/E/H et E/H/E.	**28**
Figure 1.15.	Schéma representatif les différentes formes d'instabilité des émulions	**31**
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE		
Figure 2.1.	Aspect physique des polysaccharides utilisés : (a) La gomme xanthane et (b) la gomme guar cationisée.	**34**
Figure 2.2.	L'huile de nigelle.	**36**
Figure 2.3.	Contrôle microscopique des émulsions.	**42**
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS		
Figure 3.1.	Résultats de mesure du pH des mélanges en fonction de la concentration.	**44**
Figure 3.2.	Variation de la conductivité en fonction de la variation de la concentration des mélanges.	**45**
Figure 3.3.	Variation de la viscosité apparente en fonction de la variation de la vitesse de rotation à la concentration de 0.5%.	**46**
Figure 3.4.	Variation de la viscosité apparente en fonction de la variation de la vitesse de rotation à la concentration de 1%.	**46**

Figure 3.5.	Spectre FTIR de : A) la gomme de guar cationique, B) la gomme xanthane, C) GGC25%GX75%, D) GGC50%GX50% et E)GGC75%GX25%.	**47**
Figure 3.6.	Aspect des émulsions étudiés après centrifugation.	**49**
Figure 3.7.	Aspect de l'émulsion EM1 à J1 (a) et après J30 (b).	**50**
Figure 3.8.	Résultats de mesure de pH des différentes émulsions préparées.	**50**
Figure 3.9.	Les rhéogrammes des émulsions préparées aux concentrations de 1% et 0.5% en polymères.	**51**
Figure 3.10.	Micrographes des émulsions préparées de concentration 0.5%.	**52**
Figure 3.11.	Micrographes des émulsions préparées de concentration 1%.	**52**
Figure 3.12.	Aspect macroscopique de différentes émulsions préparées de concentration 0.5%.	**53**
Figure 3.13.	Aspect macroscopique de différentes émulsions préparées de concentration 1%.	**53**
Figure 3.14.	La conductivité électrique des différentes émulsions préparées.	**54**
Figure 3.15.	Coloration des émulsions préparées 0.5% par le bleu de méthylène	**55**
Figure 3.16.	Coloration des émulsions préparées 1% par le bleu de méthylène.	**55**

Liste des tableaux

CHAPITRE 1 : REVU BIBLIOGRAPHIQUE		
Tableau 1. 1.	Propriétés particulières de quelques biopolymères et leurs applications potentielles.	**6**
Tableau 1. 2.	Différents domaines de biopolymère et ces applications.	**7**
Tableau 1.3.	Classification des gommes selon leur origine et leur composition en monomères constitutifs	**19**
Tableau 1.4.	Stabilité thermodynamique des émulsions selon la taille des gouttes de phase dispersée.	**25**
CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE		
Tableau 2.1.	Propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane.	**35**
Tableau 2.2.	Propriétés physico-chimiques de la gomme de guar cationique.	**35**
Tableau 2.3.	Carte d'identité de l'huile de nigelle.	**36**
Tableau 2.4.	Propriétés organoleptiques de l'huile de nigelle.	**36**
Tableau 2.5.	Liste du principal matériel utilisé.	**37**
Tableau 2.6.	Composition des mélanges formulés à base des solutions de GX/GGC.	**38**
Tableau 2.7.	Matrice de formulation des émulsions.	**41**
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS		
Tableau 3.1.	Interprétation des spectres FTIR des biopolymères étudiés.	**48**
Tableau 3.2.	Résultats du test de stabilité par centrifugation.	**49**

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

Symbole	**Désignation**
E/H :	Eau dans huile.
E/H/E :	Eau dans huile dans eau.
Em :	émulsion.
F :	fraction.
FTIR :	Fourier Transformed Infra Redspectroscopy
GGC :	la gomme de guar cationique.
GX :	gomme xanthane.
GX/GGC :	Gomme xanthane/gomme guar cationique
H/E :	Huile dans l'eau
H/E/H :	huile dans eau dans huile.
H/L :	huile dans l'eau.
H/L/H :	Huile dans l'eau dans l'huile.
KBr :	bromure de potassium.
L/H :	l'eau dans l'huile.
L/H/L :	l'eau dans l'huile dans l'eau.
PECs :	Complexes de polyélectrolytes
PGA :	acide polylactique-co-acide glycolique.
PHA :	polyhydroxyalkanoate.
PHB :	Polyhydroxybutyrate.
PLA :	l'acide poly lactique.
PLGA :	acide polylactique-co-acide glycolique.
TA :	Tensioactifs.
W/O/W :	water in oil in water.

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, les biopolymères font partie intégrante de notre vie quotidienne en raison de leurs propriétés intéressantes et innombrable telles que leur biocompatibilité et leur biodégradabilité. Ces polymères naturels sont issus des ressources renouvelables à base de plantes, d'algues ou d'animaux. Les premières utilisations des biopolymères ont été développées dans les domaines de la pharmacie et de l'agro-alimentaire. En effet, leur choix nécessite une compréhension des principaux paramètres rhéologiques et des propriétés physico-chimiques du produit final que l'on souhaite réaliser.

Il existe plusieurs familles de biopolymères, comme les polysaccharides, les protéines et les acides nucléiques. Les polysaccharides sont la famille la plus connue des biopolymères, car ces derniers jouent un rôle important dans la formulation de plusieurs produits grâce à leurs diverses propriétés physicochimiques et biologiques. Ce sont des polymères résultants de la condensation d'un grand nombre d'oses. Ces macromolécules sont composées d'enchaînements d'unités osidiques reliées par des liaisons glycosidiques [1] [2].

De par leurs propriétés (gélifiants, stabilisants, émulsifiants, épaississants), les polysaccharides intéressent particulièrement les industries chimiques, pharmaceutiques et médicales ainsi que l'industrie agro-alimentaire. Les polysaccharides présentent certes, beaucoup d'avantages mais également pas mal d'inconvénients limitant leur utilisation dans certains produits. Afin de pallier à ces inconvénients on a souvent recours aux mélanges de polysaccharides.

Les propriétés d'un mélange de polymères dépendent de sa composition, des propriétés de ses constituants et de la compatibilité des mélanges. Le mélange de la gomme de guar cationique (GGC) avec la gomme de xanthane (GX) est particulièrement intéressant en raison de ses propriétés spécifiques telles que le comportement rhéologique pseudoplastique et la formation de solutions stables à très haute viscosité. La présence d'une série de groupes amino fait réagir chimiquement GGC avec la GX formant ainsi un complexe polyélectrolyte qui se caractérise par ses propriétés physico-chimiques particulières.

Les émulsions sont des systèmes colloïdaux contenant au moins deux liquides non miscibles, l'un dispersé sous forme de gouttelettes dans l'autre liquide, qui est une phase continue. Elles permettent d'associer des produits normalement incompatibles en leur donnant parfois des propriétés hors du commun (touché, odeur, goût, etc.)[3]. La connaissance des mécanismes de stabilisation des émulsions et le développement des nouvelles formulations sont alors d'une grande importance [4]. Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables qui nécessitent l'usage de substances tensioactives qui sont des molécules amphiphiles. Cependant ces tensioactifs synthétiques présentent souvent des risques de toxicité et d'allergies conduisant souvent le

formulateur à les remplacer soit par d'autres tensioactifs naturels dits biotensioactifs soit à avoir recours aux biopolymères.

Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à utiliser deux biopolymères de nature polysaccharidique : la gomme xanthane et la gomme gaur cationique.

La gomme xanthane est un polysaccharide hydrophile d'origine microbienne produit par la fermentation de la bactérie Xanthomonas campestris . Le Xanthane est un des polysaccharides les plus employés pour des applications en industrie pharmaceutique [5] comme épaississant et stabilisant des dispersions. Ses solutions ont des viscosités uniformes dans un intervalle de températures allant de la congélation à presque l'ébullition et avec une stabilité thermique excellente [6].

La gomme de guar cationique est un polysaccharide obtenu par modification chimiqueme le la gomme guar d'origine végétale synthétisé à partir des graines de la plante de guar cyampopis tetragonolobus. C'est un polymère hydrophile et insoluble dans les solvants organiques et les huiles. Ce biopolymère a la capacité de former des solutions très visqueuses à de faibles concentrations.

L'objectif principal de notre projet est l'étudier de systèmes constitués de deux biopolymères de charges opposées : GGC (chargé positivement) et GX (chargé négativement) seuls et sous la forme d'un complexe polyélectrolyte. Par la suite, ces systèmes ont servi à la formulation d'émulsions directes.

Pour ce faire, ce mémoire est structuré en trois principaux chapitres :

Le chapitre 1 dans lequel, nous proposons une revue bibliographique, qui comporte des notions générales sur les bopolymères, les polysaccharidesles, les gommes et en particulier, la gomme xanthane et la gomme de guar cationique. On y retrouve également une parie sur les mélanges à base des biopolymères et à la fin, on termine par l'ensemble des notions nécessaires sur les émulsions.

Le chapitre 2 a été consacré à la présentation des travaux expérimentaux réalisés : la caractérisation des deux biopolymères (la gomme xanthane et la gomme de guar cationique), la préparation des mélanges à base de ces biopolymères, ensuite la formulation des émulsions.

Le chapitre 3 a été dédié à la présentation et l'interprétation de tous les résultats obtenus. Il résume les résultats expérimentaux obtenus à partir des tests physico-chimiques ainsi que l'interprétation de chaque résultat.

Enfin, ce manuscrit s'achève par une conclusion générale résumant tous les résultats obtenus au cours de cette étude.

Chapitre 1 : Revue Bibliographique

1.1. INTRODUCTION

Les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables comme les plantes, les algues ou les animaux ou encore synthétisés par ceux-ci. Ces polymères ont des propriétés particulières et spéciales utilisées dans une variété de domaines tels que l'emballage, l'agriculture et médicale. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange avec d'autres polymères synthétisés offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés [7].

Les polysaccharides sont des polymères naturels importants. Ils sont utilisés dans différents domaines, alimentaires et non alimentaires. Ils peuvent être d'origine végétale : plantes (cellulose, pectine, amidon), algale (agar-agar, alginate, Carraghénane) ou bactérienne (gomme gellan, gomme xanthane, alginate).

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Cependant, la plupart des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases [8].

L'objet de ce premier chapitre est de rappeler quelques notions générales nécessaires à la compréhension de cette étude. Dans cette partie nous présentons, des généralités sur les biopolmères et les polysaccharides, les mélanges de polymères, puis les gommes utilisées dans notre étude, notamment la gomme de guar et la gomme xanthane. Enfin, ce chapitre s'achève avec une partie comportant l'ensemble des notions nécessaires sur les émulsions et leurs propriétés.

1.2. LES BIOPOLMERES

1.2.1. Définition

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les biopolymères se définissent comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux [9].

Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [10].

1.2.2. Classification des biopolymère :

Les biopolymères peuvent être divisés en trois groupes selon leur mode d'obtention.

1.2.2.1. Biopolymères issus de la biomasse

C'est les plus couramment disponible, ils sont extraits d'animaux et de plantes marines. On distingue généralement la famille des polysaccharides (l'amidon, la cellulose, la lignine, le chitosane) et une autre famille, constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine) et de plantes comme (colza, tournesol, soja, gluten et la zéine) [11].

1.2.2.2. Biopolymères d'origine bactérienne

Les polymères d'origine bactérienne sont issus de la fermentation des sucres et de l'amidon par des bactéries ou produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (biotechnologie).

On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PHA), le polyhydroxybutyrate (PHB), mais aussi la cellulose bactérienne ou le xanthane [12].

1.2.2.3. Biopolymères synthétiques

Ils sont le plus souvent obtenus chimiquement à partir de monomères issus de ressources naturelles renouvelables (bio-monomères) par polymérisation. La polycondensation (chauffage) de ces bio-monomères, donne des polyesters dont le plus connus est l'acide poly lactique PLA est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables [12].

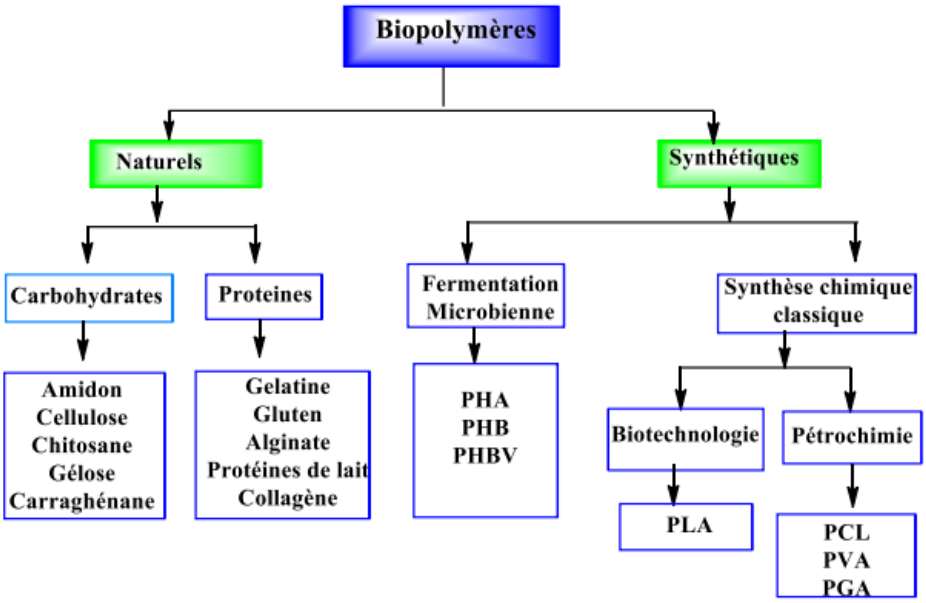


Figure 1. 1 Différent groupe de biopolymères [13]

1.2.3. Propriétés des biopolymères :

1.2.3.1. Biodégradabilité

La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique. Elle est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille [14]. Un matériau est biodégradable s'il est dégradé par des microorganismes (bactéries, champignons), le résultat étant la formation d'eau et de CO_2 (CH_4) et, éventuellement, d'une nouvelle biomasse dégradée non toxique pour l'homme et pour l'environnement. [15].

1.2.3.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité des biopolymère

La biorésorbabilité d'un matériau est recherchée pour une application médicale spécifique. Des matériaux biorésorbables peuvent se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant [16]. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

1.2.3.3. 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 hydrogènes ; ce qui leur confère aussi une propriété antistatique [17].

1.2.3.4. Propriétés chimiques

La présence de 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 réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile [18].

La présence de certaines instaurations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters [9].

1.2.3.5. Autres propriétés

Certains biopolymères ont la capacité de conférer des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières, comme présenté dans le tableau 1.1, ci-après :

Tableau 1.1: Propriétés particulières de quelques biopolymères et leurs applications potentielles [9]

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymère à base d'amidon	Antistatiques,anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymère à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymère à base de protéin	Comestibles,perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique

1.2.4. Domaines d'applications

Les applications des biopolymères reposent sur leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable, en plus du fait qu'ils ne sont pas polluants, ils peuvent même être compostés et donc servir à favoriser la croissance d'autres végétaux [19]. Le plus souvent, bon nombre de ces biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical et pharmaceutique (l'amidon gélifié pour enrober les comprimés, l'amidon et les gommes végétales) ainsi qu'en cosmétique (polyamide, silicone et guar [20]), en agriculture et aussi dans l'emballage alimentaire **(Tableau 1.2)**. Ces biopolymères sont aussi utilisés dans les textiles et vêtements jetables ou dans le traitement des eaux polluées comme par exemple la chitine et le chitosane [21].

Tableau 1.2 : différents domaines de biopolymère et ces applications.

Domaines	Applications
Le domaine médical. [22]	✓ Les implants chirurgicaux, utilisés en chirurgie vasculaire et orthopédique ; ✓ Certains polyesters de synthèse (PLA) (PGA) (PLGA) utilisés pour les fils de suture ; ✓ Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ✓ Pour assurer la réparation de tissus ; ✓ Pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein…,).
Le domaine pharmaceutique [23]	✓ Pour réguler l'assimilation d'un médicament ; ✓ Pour encapsuler les médicaments tels que l'aspirine et l'insuline dans des microcapsules de polymère ; ✓ Pour transporter les substances médicamenteuses grâce à des vecteurs à base de l'amidon ou de polymères biodégradables ; ✓ Les polymères naturels sont aussi utilisés comme excipients dans les produits pharmaceutiques (l'amidon, les gommes végétales et la cellulose) ; ✓ Pour supprimer les caractères organoleptiques défavorables.
Le domaine agricole [22]	✓ La libération contrôlée de pesticides et de nutriments ; ✓ La protection de graines et plants ; ✓ Le conditionnement de sols.
L'emballage	✓ Utilisé pour l'emballage alimentaire. ✓ Utilisé pour l'emballage industriel.

1.3. LES MELANGES DE POLYMERES

1.3.1. Définition

Un mélange de polymères est un mélange macroscopiquement homogène d'au moins deux polymères [24]. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [25], et sont de natures chimiques différentes. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [26].

Les propriétés d'un mélange polymérique dépendent de sa composition, des propriétés de ses composants et des processus technologiques ainsi que de la compatibilité des mélanges.

Le mélange de polymères est physique, au contraire des copolymères dont la liaison est chimique.



Figure 1.2. La différence entre le mélange d'un copolymère et polymère [27].

1.3.2. Types des mélanges

Il existe deux types de mélanges de polymères et/ou copolymères : les systèmes homogènes obtenus à partir de polymères miscibles et les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscibles.

1.3.2.1. Mélanges miscibles

C'est un mélange de polymère qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. La miscibilité dépend de la nature des chaines, de leur longueur, de leur concentration ainsi que de la température de fusion de chacune [28].

1.3.2.2. Mélange non miscible

a) Mélange de polymères compatibles

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles de telle sorte qu'un malaxage convenable permet de former des structures, dont la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des

Polymères incompatibles. Les propriétés mécaniques, surtout la résistance aux chocs, sont améliorées grâces aux forces d'adhésion interfaciales [29].

b) Mélanges de polymères totalement incompatibles

Cette incompatibilité des composants est due soit à la structure chimique complètement différente, soit à la masse molaire relative très élevée. L'incompatibilité des composants provoque la formation d'une structure polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [30].

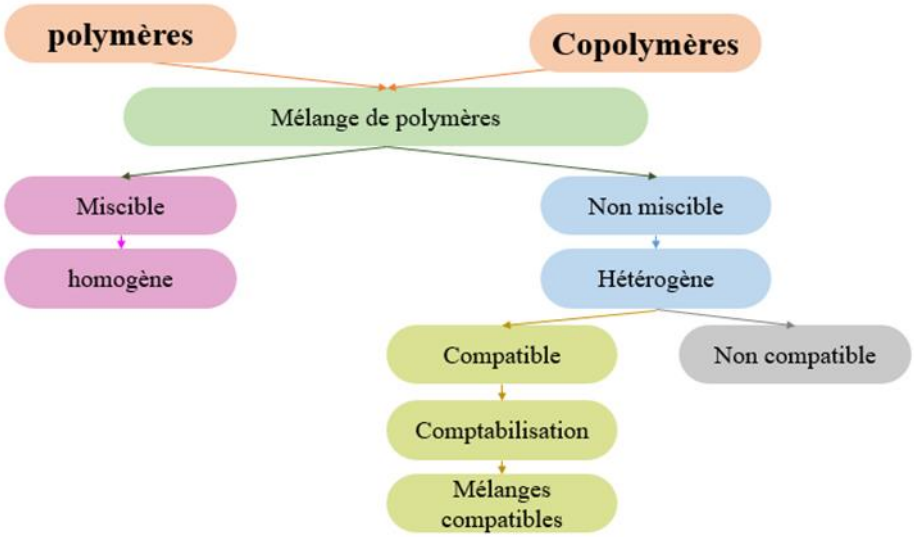


Figure 1.3. Les types des mélanges de biopolymère .

1.3.3. Mélange de polymère et compatibilité :

Dans la plupart des cas, les polymères ne sont pas miscibles, par conséquent, leurs mélanges donnent souvent des matériaux peu résistants et cassants (fragiles) [31].

Les faits expérimentaux infirment malheureusement cette vision simpliste car, dans la majorité des cas, la règle qui prévaut dans le domaine des polymères est celle de l'immiscibilité des entités macromoléculaires de nature chimique différente.

L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés médiocres qui caractérisent la plupart des mélanges de polymères. Tout au plus, peut-on attendre des mélanges incompatibles qu'ils possèdent des propriétés intermédiaires à celles des constituants... [32].

La miscibilité des composants du mélange peut être améliorée par :

a) L'addition d'un « agent comptabilisant ».

b) Le mélange des composants à travers un procédé de transformation approprié.

c) La modification chimique des composants du mélange

1.3.4. L'importance des mélanges de polymères

Le mélange de polymères donne des matériaux avec d'excellentes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. En plus de l'intérêt purement scientifique et du challenge que représente la miscibilité des polymères, il y a d'autres raisons, notamment :

- ❖ Des raisons technologiques : recherchent de « nouveaux matériaux » et de nouvelles propriétés,
- ❖ Des besoins industriels : « polymères modifiés » pour des applications spécifiques nouvelles,
- ❖ Raisons économiques : recherche de matériaux moins coûteux, obtention de « nouveaux » matériaux à partir de polymères déjà préparés et disponibles,
- ❖ Des considérations environnementales : diminuer la pollution par le recyclage et la réutilisation des matériaux plastiques en général... [31]

1.3.5. Polyélectrolytes

1.3.5.1. Définition

Un polyélectrolyte est un polymère ionique comportant un grand nombre des sites ioniques et ayant une continuité des régions d'interactions ioniques. Une fois dissous dans un solvant polaire comme l'eau, le polymère se dissocie, et apparaissent des charges sur son squelette et des contre-ions en solution. La charge est dépendante des groupements chimiques présents et parfois du pH de la solution. [33]. Ils sont généralement solubles dans l'eau. Leur solubilité est entraînée par les interactions électrostatiques entre l'eau et le monomère chargé.

1.3.5.2. Classification des polyélectrolytes

La classification des polyélectrolytes est établie en fonction de la nature des charges portées par le polymère : [33]

- **charges positives (polycations) :** Un poly-cations peut être un polyacide, selon la terminologie des polymères, s'il contient des groupes basiques en fraction substantielle dans son motif de répétition. Les principaux groupes basiques sont les groupes amines.
- **Charges négatives (polyanions) :** Un poly-anions peut être un polyacide, selon la terminologie des polymères, s'il contient des groupes acides en fraction substantielle dans son motif de répétition. Les principaux groupes acides sont –COOH, $–SO_3H$ et$–PO_3H_2$;
- **Charges positives et négatives (polyampholyte) :** Parmi les polyampholytes les plus connus on peut citer les polybétaïnes.

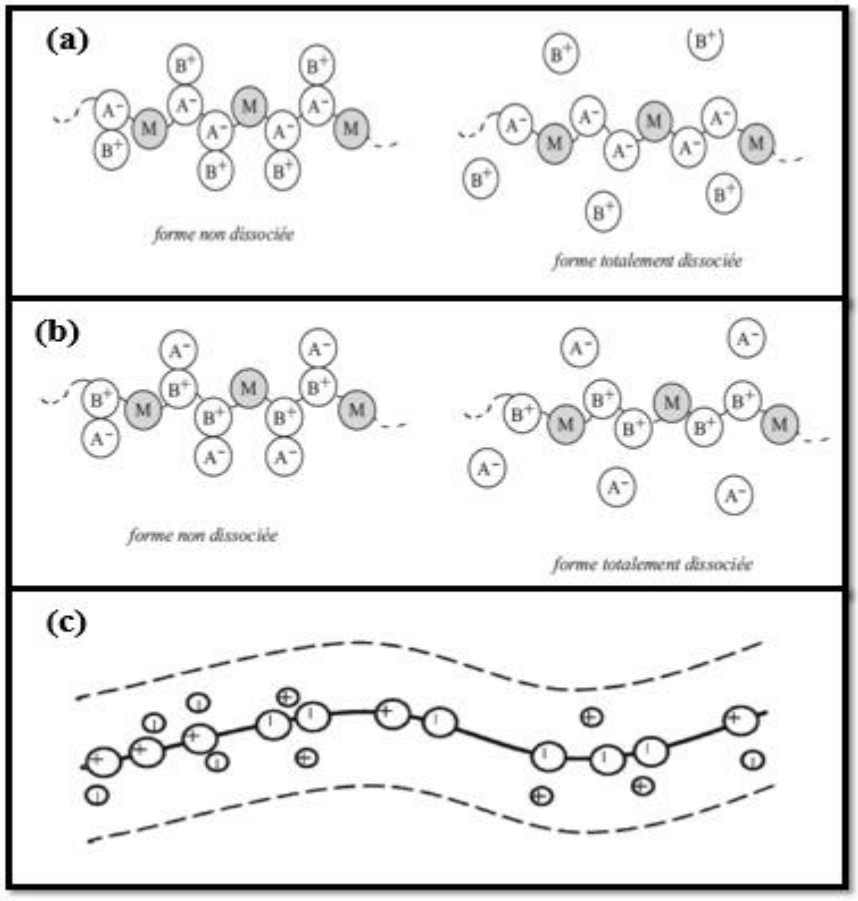


Figure 1.4. Représentation schématique d'un polyélectrique : (a) anionique, (b) cationique et (c) polyampholyte.

1.3.6. Complexes de polyélectrolytes (PECs)

1.3.6.1. Définition

Les complexes de polyélectrolytes (PECs) sont typiquement formés par interaction électrostatique entre deux polyélectrolytes de charge opposée. Différents systèmes complexants, faibles et forts, donnant lieu à la formation de coacervats ou de précipités ont été choisis et étudiés sur une large gamme de rapport de charges (Z [+] / [-]) afin d'obtenir différents états physiques (soluble, colloïdal, phase dense).

1.3.6.2. Formation des complexes polyelectrolytes

Ce processus implique principalement 3 étapes comme le montre la figure 1.5. La première étape est la formation du complexe primaire et les forces de Coulomb sont responsables de cette étape. La deuxième étape est le processus de formation au sein des intracomplexes. Elle implique la formation de nouvelles liaisons et/ou la correction des distorsions des chaînes polymères. Le troisième est le processus d'agrégation intercomplexe, qui implique l'agrégation de complexes secondaires principalement par le biais d'interactions hydrophobes [34].

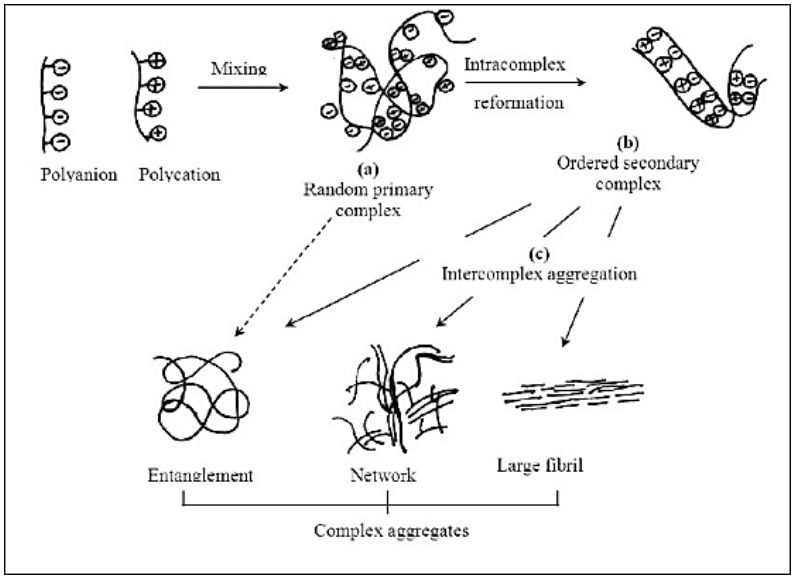


Figure 1. 5. Représentation schématique de formation d'un PEC.

Un certain nombre de paramètres sont connus pour influencer la formation des PEC. Il s'agit du site ionique, de la densité de charge, de la concentration en polyélectrolyte, du pH, de la force ionique, des solvants et de la température [35].

1.4. GENERALITES SUR LES POLYSACCHARIDEs

1.4.1. Définition

Les polysaccharides (nommées aussi glycanes) sont des macromolécules composées essentiellement de résidus mono-saccharidiques liés par des liaisons de nature glycosidique de configuration α ou β **(Figure 1.6)**. Les polysaccharides sont constitués de polymères de masses moléculaires très élevées et où le nombre de monomères peut varier au sein d'un même échantillon. Les polysaccharides forment un groupe hétérogène de polymères de compositions multiples et variées, et de longueurs différentes [2].

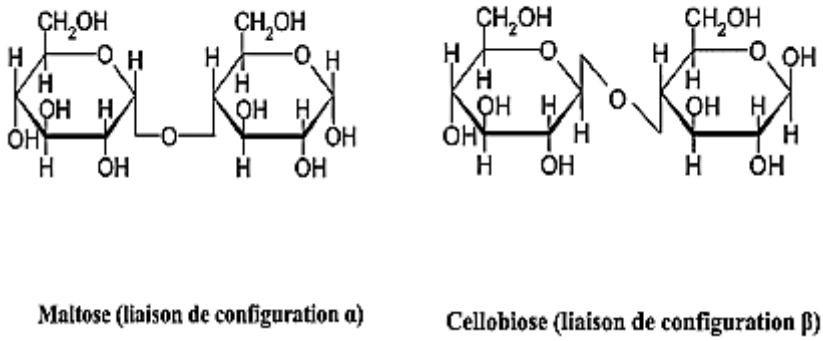


Figure 1.6. Types de liaisons rencontrées dans les polysaccharides [2].

1.4.2. Propriétés des polysaccharides

La dissolution des polysaccharides en solution aqueuse augmente nettement la viscosité de la solution, dans des conditions physicochimiques particulières telles que (pH, concentration, pression osmotique,température), deux cas peuvent se présenter : l'épaississement et/ou gélification.

Les polysaccharides hydrosolubles présentent un caractère épaississant lorsque les macromolécules ne peuvent pas s'associer fortement entre elles. Leur simple présence en solution gène en particulier la mobilité du liquide dans lequel elles sont dispersées et conduit alors à une augmentation de la viscosité de la solution

Les polysaccharides gélifiants sont ceux qui peuvent s'associer pour former un réseau tridimensionnel poreux au sein duquel, le liquide de dispersion est immobilisé [36].

Certains polysaccharides (gomme xanthane et gomme de guar) se comportent comme des stabilisants des systèmes dispersés telles que les émulsions et les suspensions, en formant un long réseau dans la phase continue qui devient ainsi très visqueux et freine la mobilité

des particules dispersées. Seulement quelques polysaccharides dérivés possèdent des propriétés de surface qui permettent leur adsorption à l'interface des émulsions, telles que la substance de pectine et la cellulose [37].

1.4.3. Classification des polysaccharides

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

1.4.3.1. Selon leur origine

a) Polysaccharides d'origine animale

Les polysaccharides animaux appartiennent à la famille des glycosaminoglycanes et sont issus des protéoglycanes. Ces polymères sont soit impliqués dans la structure des tissus conjonctifs soit dans des mécanismes de communication cellulaires via leur propriété fonctionnelle. [38]

b) Polysacchardes d'origine végétale

Les parois des cellules végétales sont essentielles composées de polysaccharides, expliquant la part majoritaire de ces molécules dans la biomasse. Les polysaccharides des végétaux sont divisés en deux groupes selon leur fonction : [39]

- **Polysaccharides de réserve** : c'est l'ensemble des molécules source d'énergie pour les êtres vivants comme principalement le glucose, sous forme d'amidon chez les végétaux et le glycogène chez les animaux [40].
- **Polysaccharides structuraux :** ces carbohydrates participent à la formation des structures organiques, comme la cellulose qui participe à la structure des tissus de soutien chez les végétaux. Chez les animaux, c'est la chitine qui joue ce rôle [41].

c) Polysaccharides d'origine microbienne

- **Polysaccharides fongiques**

Les polysaccharides représentent un pourcentage majeur de la biomasse fongique. Ces bio-polymères assurent un rôle de soutien ou forment une gaine protectrice autour du mycélium. Le principal représentant de ces polymères fongiques est la chitine [42].

- **Polysaccharides bactériens**

Les bactéries synthétisent plusieurs types de polysaccharides qui peuvent être classés en trois grands groupes selon leur localisation dans la cellule : le premier groupe rassemble les

polysaccharides du cytosol, ils servent de source de carbone et d'énergie à la cellule ; le second groupe concerne les constituants de la paroi tels que les acides téichoïques et les peptidoglycanes ; le troisième groupe qui réunit les polysaccharides élaborés par la cellule est secrétés dans le milieu (exopolysaccharides) [42].

d) Polysaccharides d'origine marine : extraits d'algues

Les polysaccharides extraits des algues sont omniprésents dans la vie quotidienne. Ils constituent l'ensemble des phycocolloïdes qu'on retrouve dans la plupart des produits alimentaires industriels. Ils interviennent comme agents structurants des solutions aqueuses et représentent à eux seuls environ 40% des hydrocolloïdes produits dans le monde. Ils sont répartis en trois grands groups : les carragheenanes, les agars et les alginates [43].

1.4.3.2. Selon leur structure

Le polysaccharide d'origine végétale le plus précieux. Les homo-polysaccharides et les hétéro-polysaccharides se distinguent selon qu'ils contiennent une ou plusieurs unités monosaccharidiques :

a) Homo-polysaccharides

Les homo-polysaccharides sont des polysaccharides de structure linéaire, formés d'un seul type de monosaccharide. Ces molécules peuvent être classées en fonction de la nature de leur unité monosaccharide, comme par exemple ; les glucanes qui sont des polymères de glucose et les galactanes qui sont des polymères de galactose [42].

b) Hétéro-polysaccharides

Les hétéro-polysaccharides sont constitués de plusieurs unités d'oses (sucres) différents. Ce sont des molécules possédant une structure ramifiée et des poids moléculaires très élevés contenant au moins deux paires de monosaccharides [44].

Par exemple :

- ✓ Le mannose et le galactose donne le galactomannane
- ✓ Le galactose et l'arabinose donne le galactoarabane

1.4.4. Dispersion des polysaccharides

Les polysaccharides ont une affinité pour l'eau du fait de la présence des fonctions hydroxyles. Lors de leur dispersion, les polysaccharides peuvent augmenter de volume jusqu'à 10 fois leur volume initial. Cette caractéristique leur confère des propriétés de rétention d'eau. La dispersion des polysaccharides passe par une étape de gonflement des

grains, suivie d'une solubilisation complète accompagnée de la structuration finale du mélange **(Figure 1.7)** [45].

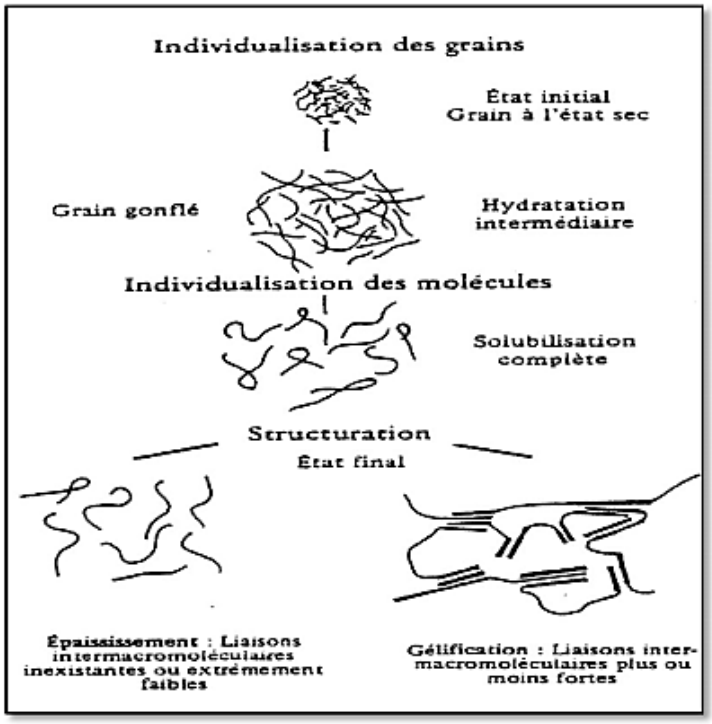


Figure 1.7. Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse [45].

Par conséquent, il existe un besoin d'individualiser les particules de polysaccharide pour favoriser le gonflement dû à l'hydratation par les molécules d'eau. A cet effet, un dispersant peut être utilisé pour séparer les grains les uns des autres et éviter les grumeaux au contact de l'eau. La formation de grumeaux peut également être limitée en ajoutant lentement la poudre de polysaccharide au liquide sous agitation vigoureuse. La solubilité des polysaccharides dépend de leur structure moléculaire. La présence de ramifications augmente la solubilité. Les polysaccharides chargés se dissolvent sous forme saline et deviennent insolubles sous forme acide [45].

1.4.5. Applications des polysaccharides

Aujourd'hui, les polysaccharides sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire comme épaississants et stabilisants et dans le domaine pharmaceutique comme substances biocompatibles, ou agents thérapeutiques. Les polysaccharides ont de multiples applications dans l'industrie cosmétique car ils peuvent être utilisés comme agents filmogènes, agent

augmentant la viscosité, stabilisateur d'émulsion de liant et agents de conditionnement de la peau car ils sont largement disponibles, généralement peu coûteux et non toxiques Des exemples de polysaccharides commerciaux à usage alimentaire comprennent la gomme de xanthane, la gomme de guar et la gomme arabique. De plus, les applications non alimentaires reposent sur des propriétés spéciales uniques qu'elles offrent souvent à un coût inférieur à celui des polymères synthétiques. Par exemple, la cellulose est largement utilisée dans la production de papier, de textiles, de films et de nouveaux biomatériaux [46].

1.5. LES GOMMES

1.5.1. Définitions

Les gommes sont des macromolécules biologiques de nature glucidique solubles ou faciles à disperser dans l'eau et qui donnent des solutions de très haute viscosité et dans certains cas, des gels à faible concentration. On les appelle aussi parfois des colloïdes hydrophiles ou des mucilages [47].

1.5.2. Avantages et inconvénients

Les gommes présentent plusieurs avantages comme **:**

- **Biodégradabilité :** Naturellement produites par des organismes vivants, elles représentent vraiment une source renouvelable et n'ont pratiquement aucun impact sur l'environnement.
- **Biocompatibilité :** Les gommes sont chimiquement des polysaccharides et ne présentent aucun effet négatif sur la santé.
- Disponibilité et abondance.
- Meilleure tolérance par les patients due à leurs faibles effets secondaires.
- Obtention à partir de sources comestibles.

Les gommes présentent aussi quelques inconvénients comme la contamination microbienne rapide et la variation des propriétés d'un lot à un autre en fonction de la source et du climat selon la localisation géographique [48] [49].

1.5.3. Propriétés fonctionnelles des gommes

Les propriétés fonctionnelles sont un ensemble de propriétés physico-chimiques et organoleptiques, déterminant la structure, la qualité technologique, la qualité nutritionnelle

et l'acceptabilité d'un produit. Ce sont principalement des polymères solubles dans l'eau provoquant une augmentation de la viscosité du milieu aqueux. Certaines gommes sont fortement utilisées comme additifs pour modifier les propriétés fonctionnelles des préparations alimentaires en contrôlant la texture. A cet égard, les gommes polysaccharidiques peuvent avoir des fonctions épaississantes, gélifiantes, stabilisantes, émulsifiantes et texturantes [50].

1.5.4. Classification

Les gommes sont présentes en grandes quantités dans une large variété de plantes, d`animaux, d'algues, de champignons et d'autres sources microbiennes, où elles remplissent un certain nombre de fonctions structurelles et métaboliques ; les sources végétales fournissent les plus grandes quantités. Les différentes gommes disponibles peuvent être classées comme suit [51] :

1.5.4.1. En fonction de la charge :

On distingue plusieurs types de gommes **:**

a. **Gommes anioniques** : Comme la Gomme Xanthane, la gomme Arabique, la Gomme Karaya, la gomme Tragacanthe (dragon).
b. **Gommes cationiques :** telle que la gomme guar cationique.
c. **Gommes non-ioniques** : comme la gomme guar.

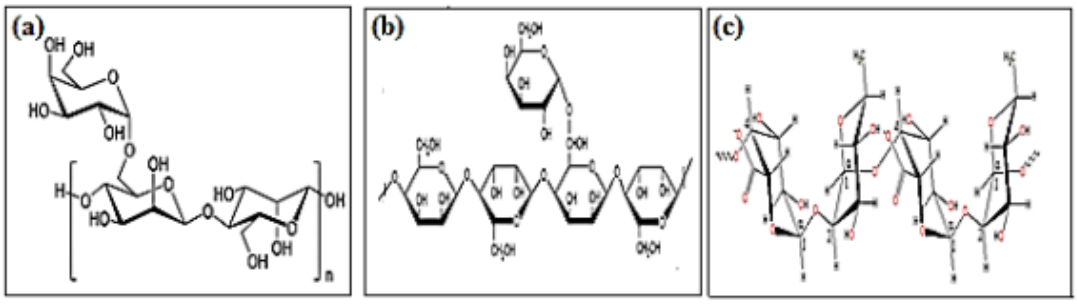


Figure 1.8. Formule de l'unité monomériques de : **(a)** la gomme Guar, **(b)** la gomme de caroube et **(c)** la gomme d'acacia [51].

1.5.4.2. En fonction de la source

a. **Les gommes d'origine marine :** l'agar.
b. **Les gommes d'origine végétale :** la gomme arabique, la gomme Ghatti, la gomme Karaya, la gomme Tragacanthe, la gomme Khaya et, la gomme d'Albizia, la gomme guar, et la gomme de mélèze.
c. **Les gommes d'origine microbienne :** la Xanthane.

Tableau 1.3 : Classification des gommes selon leur origine et leur composition en monomères constitutifs [50].

Origines	**Gommes**	**Monomères constitutifs de gomme**	**Fonctions**
Origine végétale • Exsudats de plantes	- Gomme arabique,	- Galactose-arabinose rhamnose acide glucuronique.	Epaississant, stabilisant.
• Extrait de fruits	- Pectines.	Acide galacturonique-rhamnose galactose-arabinose-xylose.	Epaississant, gélifiant.
• Extrait de graines	- Gomme guar.	-Galactose-mannose	Epaississant, stabilisant, émulsifiant, agent de suspension.
• Extrait d'algues	- Carraghénanes.	-Galactose sulfaté- Galactose.	Epaississant, stabilisant, agent de suspension, gélifiant.
• Céréales • tubercules	-Amidons de blé, maïs. -Amidons de pommes de terre.	-Glucose -Glucose	Epaississant.
Origine microbienne	Dextrane, xanthane	Glucose, mannose, acide glucuronique	Gélifiant, épaississant
Origine animale	-Gélatine -Caséinates	-Tous les acides aminés sauf Le tryptophane -Tous les acides aminés	Gélifiant, épaississant
Origine synthétique	- Dérivés de cellulose - Pectines méthylés	- Glucose - Acide galacaturonique	Epaississant, gélifiant, encapsulant, stabilisant

1.5.5. Relation entre la fonctionnalité et la structure des gommes

Le rôle des polysaccharides dans la viscosité d'une solution aqueuse est directement en relation avec sa rigidité qui dépend principalement des structures primaires (nature des monosaccharides et la position des liaisons osidiques) et secondaires (liaisons hydrogènes impliquant les fonctions hydroxyles) ainsi que du poids moléculaire. En effet, les gommes de structure linéaire lorsqu'elles sont mises en solution aqueuse développent une viscosité plus élevée que celles de structure ramifiée ayant les mêmes nature et nombre de monosaccharides. Ce comportement peut être justifié par le fait que les macromolécules à structure linéaire, par leur rayon de giration plus élevé, occupent un grand espace en solution et par conséquent développent une grande viscosité [50].

1.6. LES GOMMES UTILISEES

1.6.1. Gomme de guar cationique

1.6.1.1. Définition

La gomme de guar cationique connu sous le nom de « Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride », est un polymère cationique à haute charge moléculaire et de haut poids moléculaire dérivé de la nature. Le guar cationique offre d'excellents avantages de conditionnement et de dépôt aux cheveux et à la peau grâce à son mécanisme de coacervation.

La gomme guar cationique est dérivée de la gomme guar naturelle, une substance épaississante extraite des feuilles du Cyamopsis tetragonoloba. C'est un biopolymère modifié pour être chargée en ions positifs, qui seront attirés par la charge négative des cheveux pour produire une charge neutre, ce qui permettra de maîtriser les cheveux et de les rendre faciles à coiffer. Cet effet antistatique constitue la base de tous les après-shampoings.La gomme guar modifiée partage aussi les propriétés adoucissantes de la gomme guar naturelle, ce qui lui permet de contrôler la viscosité d'un produit. Soluble dans l'eau, elle forme sur les cheveux une couche soyeuse qui donne de l'éclat et revitalise jusqu'au prochain shampoing.C'est un ingrédient multifonctionnel qui offre des bienfaits épaississants et revitalisants dans les formulations de shampooings et de nettoyants pour le corps. Il est facilement dispersé dans l'eau et transformable à froid.

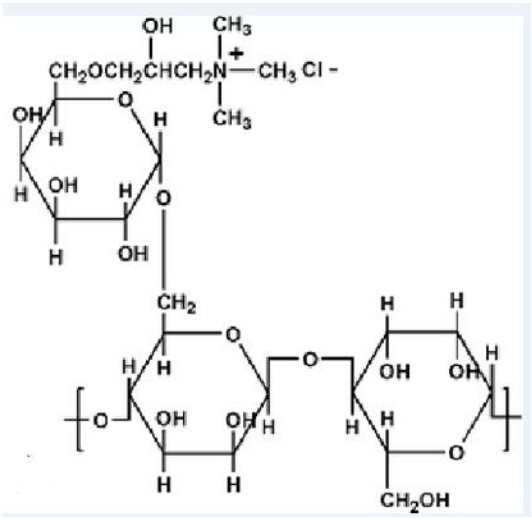


Figure 1.9. La structure de la gomme de guar cationique

Deux méthodes de synthèse courantes pour produire de la GGC sont la réaction de la gomme de guar avec du chlorure de 3-chloro-2-hydroxypropyltriméthylammonium ou du chlorure de 2,3-époxypropyltriméthylammonium

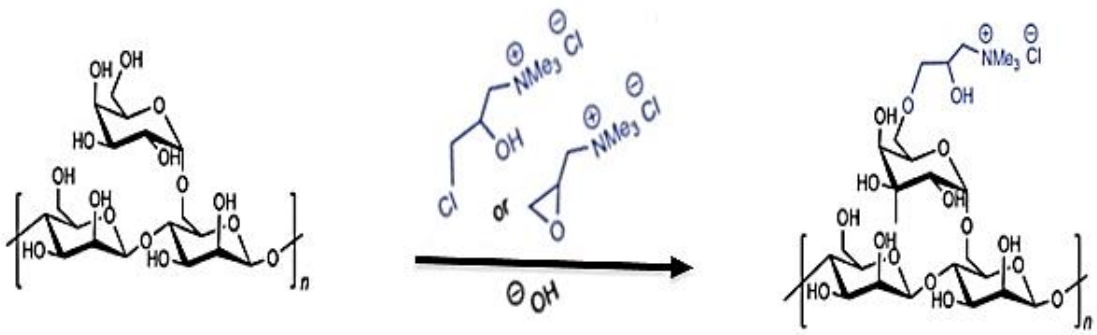


Figure 1.10. La réaction de production de la gomme de guar cationique.

1.6.1.2. Propriétés :

La GGC est un polymère chargé positivement, elle a un pH élevé (9-11). Elle est insoluble dans les solvants organiques et les huiles. Le meilleur solvant de ce bio-polymère est l'eau (froide ou chaude) mais malgré son caractère hydrophile, il ne présente pas de caractère hygroscopique. La viscosité de la solution résultante après solubilisation de la gomme de guar cationique dans l'eau augmente avec sa quantité dans le milieu et diminue avec l'augmentation du taux du cisaillement du polysaccharide et de la température.

1.6.1.3. Applications

La guar cationique est un biopolymère utilisé dans de nombreuses applications dans divers domaines tels que la pharmacie, l'alimentation et la cosmétique grâce à ses excellentes propriétés telles que la capacité à former des solutions très visqueuses à de faibles concentrations et une pseudo-plasticité élevée

- En pharmacie : utilisé comme un agent liant et désintégrant dans les comprimes
- En alimentation : utilisé comme agent épaississant, stabilisante et de texture (les produits boulangeries, les produits laitiers, les sauces).
- En cosmétique : utilisé comme épaississant, colloïde protecteur dans les produits de soins de la peau, les crèmes, les lotions et les shampoings. Également utilisé dans le dentifrice et la crème à raser pour une extrusion facile du tube du récipient [52].

1.6.2. La gomme xanthane

1.6.2.1. Définition

La gomme xanthane est un polysaccharide bactérien produit à l'échelle industrielle par la fermentation aérobie de la bactérie Xanthomonas campestris. C'est un bio-polymère hydrophile complètement soluble dans l'eau chaude ou froide, mais pas dans les solvants organiques. Il est également connu pour sa stabilité extrêmement élevée dans diverses conditions de pH et de température. Ses propriétés épaississantes et stabilisantes sont largement exploitées dans le domaine des émulsions [53].

1.6.2.2. La structure de la GX

La gomme xanthane est un polyoside ramifié avec une haute masse moléculaire **(Figure I.4)**. Les trois fonctions apparaissent sur les cycles de la chaîne latérale du motif [54] :

- Un groupement acétate sur le cycle le plus proche du squelette principal ;
- Un acide glucuronique sur le cycle intermédiaire ;
- Un acide pyruvique sur le cycle terminal.

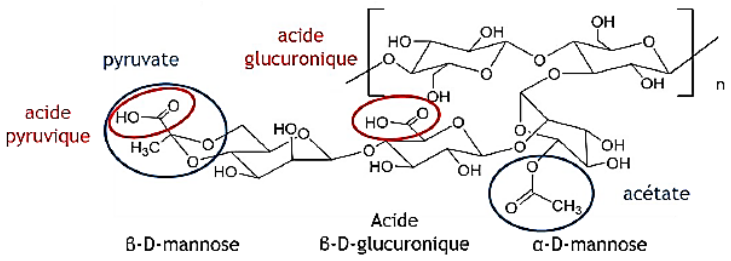


Figure 1.11. Structure de la gomme xanthane [55]

1.6.2.3. Caractéristiques de la gomme xanthane

a) Les Caractéristique physicochimiques

La GX est un polysaccharide anionique commercialisé sous forme de poudre de couleur blanche ou crème, inodore, dépourvu de saveur et possédant un poids moléculaire variant entre 2-20 x 10^6 Da. La distribution du poids moléculaire de la GX dépend de l'association entre les chaînes de GX et aussi des conditions utilisées lors de sa production par la fermentation [56].

Ce polymère a une solubilité élevée dans l'eau froide (en raison de la ramification et de la présence de groupes carboxyle) ou dans l'eau chaude, une viscosité élevée même à de faibles concentrations (600-2000 ppm) et une stabilité élevée sur une large plage de températures (jusqu'à 90 °C). Il est également stable en milieu acide et supporte très bien la congélation et la décongélation.

La GX possède un effet synergique avec les polysaccharides végétaux comme le guar galactomannane et la gomme de caroube, produisant une augmentation de la viscosité de la solution; la viscosité observée est supérieure à la somme des viscosités de chacune des deux gommes. La GX produit des solutions très visqueuses à faible concentration grâce aux interactions entre les chaînes de GX par les liaisons hydrogène [57].

b) Les Caractéristique rhéologiques

Les propriétés rhéologiques de la GX en solution peuvent être expliquées par la structure et la conformation adoptée. La conformation adoptée par le xanthane en solution affecte ses propriétés rhéologiques. Le xanthane forme des solutions très visqueuses même à faible concentration, mais sa gélification est tributaire de la présence d'autres polysaccharides ou d'ions métalliques [58].

La gomme a des propriétés épaississantes dès les basses concentrations (0,1 %) et est efficace à 0,5 % comme agent stabilisant [59], et possède une synergie avec des polysaccharides végétaux comme les galactomannanes de guar. La gomme xanthane est facilement soluble dans les solutions acides telles que des solutions d'acide acétique à 5%, et d'acide phosphorique à 25%[7] .Les propriétés rhéologiques de la GX en solution montrent un seuil d'écoulement et une viscosité élevée des solutions à de faibles taux de cisaillement. Pour des taux de cisaillement élevés, la viscosité diminue donnant lieu à un comportement rhéofluidifiant.

1.6.2.4. Domaines d'applications

Le xanthane est un biopolymère utilisé dans de nombreuses applications couvrant un large éventail de domaines tels que l'alimentation, la pharmacie, la cosmétique, l'agriculture…etc, grâce à ses excellentes propriétés rhéologiques telles que la capacité de former des solutions très visqueuses à de faibles concentrations et sa pseudo-plasticité élevée. Les principaux utilisateurs sont les industries chimiques, pétrochimiques, alimentaires et pharmaceutiques.

- **En cosmétique :** un hydratant naturel et stabilisant dans différentes formules cosmétique (gels, crèmes, shampooings, dentifrices…etc.)
- **En pharmacie :** La GX est largement utilisée en pharmacie comme épaississant, stabilisant et excipient pour la formulation de diverses formes galéniques telles que les formes orales, les formes ophtalmiques et les formes vaginales.
- **En agriculture :** Dans le secteur de l'industrie agro-alimentaire, elle est utilisée comme additif alimentaire principalement pour ses propriétés épaississantes, stabilisantes, gélifiantes et émulsifiantes [60]. Où il est utilisé seul ou en mélange avec d'autres polymères tels que la gomme gaur [61].

1.7. LE MELANGE GX/GGC

Le mélange de deux polymères peut permettre la combinaison des propriétés de chacun des polymères, et ainsi obtenir un nouveau matériau possédant des propriétés intéressantes [62].

La gomme de xanthane forme une structure de gel dans l'eau qui est épaississant et peut être utilisé en combinaison avec d'autres modificateurs rhéologiques, en particulier la gomme de guar car les deux se combinent pour donner des effets considérablement accrus. [63]

Les mélanges de xanthane et de gomme de guar forment des solutions stables avec des viscosités très élevées qui changent avec conditions opérationnelles. Les mélanges de solutions de xanthane et de gomme de guar ont une viscosité plus élevée que pour chaque solution de gomme. L'augmentation de la viscosité synergique est observée dans toutes les conditions de fonctionnement, même à faible concentration de polysaccharides. Le comportement rhéologique de ces mélanges est également pseudoplastique et par conséquent la viscosité de ces solutions change avec la vitesse de cisaillement. Néanmoins, la viscosité

des mélanges xanthane/gomme de guar cationique dépend de propriétés opérationnelles telles que la température de dissolution des gommes et la concentration en polymères. [64]

Cependant, malgré leur caractère biodégradable, la GGC et la GX sont peu utilisées seules pour formuler une formulation à libération contrôlée, car elles ont toutes deux un pH hautement acide ou alcalin en raison de la présence de groupes anioniques ou cationiques, respectivement. Le pH intense alcalin ou acide, provoque une irritation des muqueuses. [65]

La présence d'un certain nombre de groupes aminés permet à la CGG de réagir chimiquement avec XG, ce qui entraîne une modification des caractéristiques physiochimiques et des performances de libération de ces combinaisons [66].

1.8. LES ÉMULSIONS

1.8.1. Définition

Une émulsion est un mélange hétérogène appartenant à la famille colloïdale composé de deux phases liquides non miscibles, l'une est dispersée (phase interne) dans l'autre phase continue sous formes de petites gouttelettes. Une des phases est hydrophile (polaire), communément appelée aqueuse, et l'autre est hydrophobe, apolaire (huileuse) [67].

C'est un système thermodynamiquement instable qui nécessite la présence d'un agent a l'interface (tensioactif, particules solides, polymères, macromolécules biologiques) pour obtenir une relative stabilité dans le temps, et un moyen mécanique de dispersion pour obtenir de fines gouttelettes [61].

La stabilité thermodynamique des émulsions dépend de la taille des gouttelettes dispersées [68] (Tableau 1.4)

Tableau 1.4. Stabilité thermodynamique des émulsions selon la taille des gouttes de phase dispersée [69].

Emulsion	Taille des gouttelettes	Stabilité thermodynamique
Macro-émulsions	1-10 µm	Thermodynamiquement instables
Nano-émulsions	0.1-1 µm	Thermodynamiquement instables
Microémulsions	10-200 µm	Thermodynamiquement stables

1.8.2. Composition

Premièrement, une phase hydrophile et une phase lipophile sont nécessaires pour formuler l'émulsion. Comme ces deux phases sont intrinsèquement non miscibles, un tensioactif est utilisé pour combiner ces deux phases

a) La Phases lipophile

La phase lipophile, également appelée phase grasse, phase huileuse ou phase organique, est généralement constituée d'un mélange d'ingrédients d'origines variées. Elle peut être composée d'huiles, de graisses et/ou de cires qui, à température ambiante, se trouvent respectivement sous forme liquide, semi-solide et solide.

b) La phase hydrophile

La phase hydrophile, appelée également phase aqueuse, contient généralement de l'eau et des composés solubles en phase aqueuse appelés composés hydrosolubles.

Selon le domaine d'application (alimentaire, cosmétique ou pharmaceutiques) et le type d'émulsion, différentes substances peuvent être ajoutées dans la phase lipophile ou hydrophile afin de conférer au produit diverses propriétés. Ces différents ingrédients se distribuent entre les deux phases en fonction de leur solubilité.

c) Emulsifiants

Du fait de l'instabilité cinétique des émulsions, il est habituellement nécessaire d'ajouter des adjuvants qui par leurs propriétés physicochimiques vont stabiliser les gouttes engendrées lors de la formation de l'émulsion. Le maintien de la structure nécessite l'emploi des agents stabilisants, tels que des agents de surface et des viscosifiants. Les agents de surface souvent appelés surfactifs, tensioactifs (TA) ou émulsifiants, sont des substances amphiphiles qui s'adsorbent sur les interfaces et assurent leur intégrité. La tête hydrophile s'immerge dans la phase aqueuse, tandis que la queue hydrophobe se trouve confinée dans la phase apolaire. Les agents viscosifiants, souvent des polymères ayant une grande affinité pour l'eau, occupent la phase continue. [67]

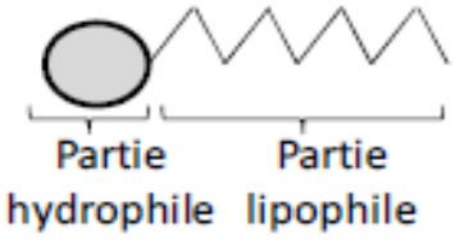


Figure 1.12. Représentation schématique d'un émulsifiants. [70]

En abaissant la tension interfaciale, les émulsionnants :

- Diminuent le travail nécessaire à l'augmentation d'interface et favorisent l'émulsification;
- Augmentent la stabilité de l'émulsion formée par la formation du film interracial.

1.8.3. Classification des émulsions :

Les émulsions peuvent être divisées en deux groupes : les émulsions simples et les émulsions multiples.

a) Les émulsions simples : sont des émulsions constituée d'une phase hydrophile, d'une phase lipophile et d'un émulsifiant. Il est possible de distinguer deux types :

- Les émulsions huile dans eau, noté H/E ou L/H pour lesquelles la phase grasse est dispersée dans la phase aqueuse, [71]
- Les émulsions eau dans huile, noté E/H ou H/L qui sont une dispersion de la phase aqueuse dans la phase huileuse [71]. Ces différents types sont représentés en Figure 1.13.

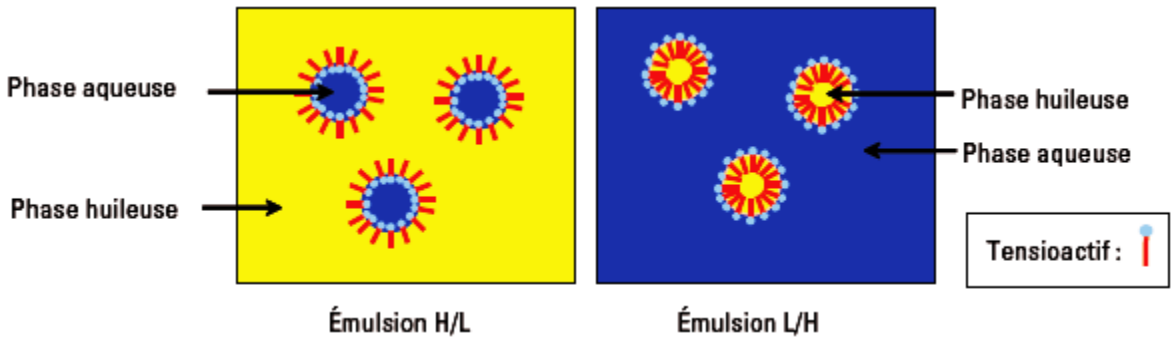


Figure 1.13. Les émulsions simples [50]

b) Les émulsions multiples : sont des systèmes plus complexes de type H/E/H ou E/H/E ; ce type d'émulsion multiple est schématisé sur la (Figure I-2). Il s'agit d'émulsions ou de dispersions d'une émulsion dans une phase dispersante :

- La dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W) [7] ;
- À l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L [7].

Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples ou émulsions doubles. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de la phase interne sont appelées gouttelettes [72]. Ce type d'émulsion permet 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. Ce système présente un intérêt commercial croissant dans les applications cosmétiques et pharmaceutiques car ils peuvent encapsuler l'ingrédient actif dissous dans la phase la plus interne.

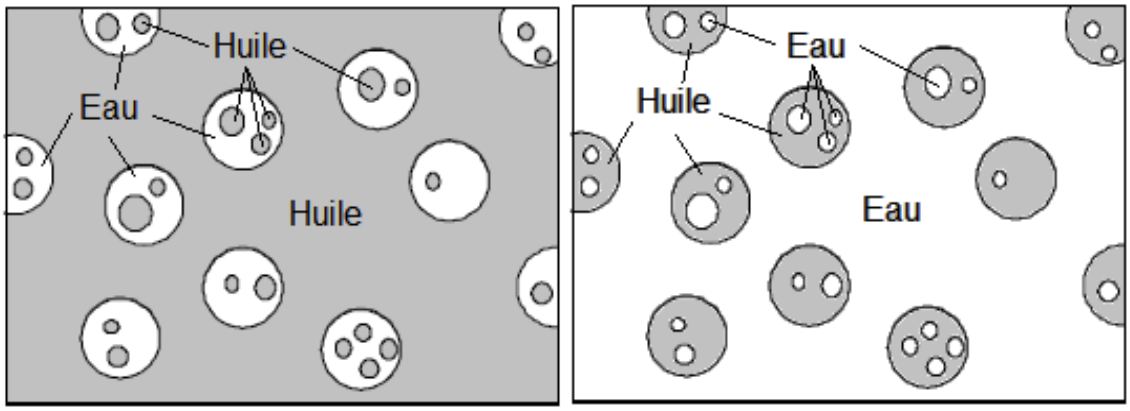


Figure 1.14. Représentation schématique d'une émulsion H/E/H et E/H/E.

1.8.4. Stabilité des émulsions

La stabilité de l'émulsion comprend la stabilité chimique (pas de réaction chimique entre les différents composants), la stabilité microbiologique (pas de développement microbien) et la stabilité physique (pas de changements structurels tels que la séparation des phases).

La stabilité d'une émulsion dépend :

- De la couche interfaciale entre les gouttelettes et la phase dispersante faible.
- De la tension interfaciale entre les phases dispersée et dispersante faible.
- Des tensioactifs favorisant la répulsion entre les gouttelettes.
- Des gouttelettes homogènes de faible diamètre.
- De la forte viscosité de la phase dispersante.

Les émulsions sont des systèmes thermodynamiquement instables. La notion de stabilité se limite donc à des aspects cinétiques, le but étant de retarder au maximum l'apparition des

instabilités. Pendant le processus d'émulsification, l'aire interfaciale entre la phase continue et la phase dispersée est fortement augmentée par rapport au système initial. En accord avec la thermodynamique, un système tend toujours vers son état le plus stable. Dans le cas des émulsions, cet état correspond à un système où les deux phases non miscibles sont séparées car correspondant à une aire totale d'interface minimale [73].

1.8.4.1. Le rôle des polysaccharides aux stabilités des émulsions

Les polysaccharides sont largement employés en tant qu'agents stabilisants naturels des émulsions, en raison de leur caractère hydrophile et de leur haut poids moléculaire. On distingue donc deux types de stabilisation selon le type de polysaccharide utilisé :

- Stabilisation sans adsorption aux interfaces.
- Stabilisation avec adsorption aux interfaces

a) Stabilisation sans adsorption aux interfaces

Les polysaccharides sont utilisés en émulsion à cause de leur effet viscosiofiant et leur effet émulsifiant. Leur effet de stabilisation des émulsions résulte principalement d'une modification de la viscosité ou la gélification de la phase continue aqueuse, ce qui ralentit le mouvement des gouttelettes et baisse leur chance de rencontre, freinant ainsi le phénomène de coalescence [74].

b) Stabilisation avec adsorption aux interfaces

Certains polysaccharides sont dotés d'une activité de surface, comme la gomme arabique, l'amidon modifié chimiquement ou les dérivés de cellulose, des hydro colloïdes galactomannanes naturels (gomme de guar, gomme de fenugrec), pectine acétylée provenant de la betterave à sucre, etc. [75].

L'activité superficielle rapportée et les propriétés émulsionnantes de ces composés sont principalement attribuées à la présence d'une fraction protéique, soit comme contaminant, soit liée de manière covalente dans un complexe (protéine : polysaccharide) [75].

1.8.5. Instabilité des émulsions

La stabilité d'une émulsion dans le temps peut être affectée par des phénomènes réversibles ou irréversibles, selon l'efficacité de la formulation. La déstabilisation peut être causée par divers facteurs, notamment les propriétés physico-chimiques (densité, viscosité) de chaque phase, l'efficacité des détergents à établir des barrières physiques ou électrostatiques, et la performance du processus de formation des gouttelettes.

1.8.5.1. Migration des gouttelettes (les phénomènes réversibles)

a) Sédimentation et crémage

La sédimentation de la phase dispersée, dans le cas d'une émulsion eau-dans-huile, ou le crémage d'une émulsion huile-dans-eau, résulte de la différence de densité de deux phases et de la pesanteur terrestre. Ces processus sont réversibles, une simple agitation permet de redistribuer les gouttelettes dans la phase continue [76].

b) Floculation

Lors de l'agitation, les gouttelettes dispersées dans la phase continue peuvent s'agréger entre-elles pour former des agglomérats. Ce phénomène peut être dû aux forces attractives et en cas de déversement de solvant entre deux gouttelettes dû à une différence de pression osmotique (la floculation par déplétion).

La floculation peut être maîtrisée de deux manières différentes

- En augmentant la viscosité de la phase dispersante
- En ajoutant des émulsifiants.

1.8.5.2. Taille des gouttelettes (les phénomènes irréversibles)

a) Coalescence

La coalescence est un processus irréversible qui résulte de la fusion de plusieurs gouttes pour n'en former qu'une, réduisant ainsi l'aire interfaciale entre les deux phases [76].

En fin de compte, la coalescence conduit à la destruction complète du système et à la conversion en deux phases macroscopiquement séparées et non miscibles.

Pour éviter ce comportement, elle peut être maitrisée de plusieurs manières :

- Eliminer les phénomènes de floculation, de crémage et de sédimentation.
- Augmenter le phénomène de répulsion entre des gouttelettes dispersées.

b) Mûrissement d'Ostwald

Le mûrissement d'Ostwald ou la diffusion moléculaire représente la diffusion du contenu des petites gouttelettes vers les plus grandes gouttelettes via la phase externe, à cause d'une tension interfaciale élevée, d'une phase dispersée partiellement soluble ou d'une différence de pression de Laplace élevée, jusqu'à disparition complète des petites gouttelettes qui entraîne une augmentation de la taille moyenne des gouttelettes dispersés dans l'émulsion [71].

Pour éviter le mûrissement d'Ostwald, doit faire :

- Ajoutant des émulsifiants : ils favorisent la répulsion entre les gouttelettes dispersées.
- Homogénéiser les gouttelettes.

c) Inversion de phase

L'inversion de phase est un phénomène qui se traduit par le passage d'une émulsion H/E à une émulsion E/H, ou inversement (changement du sens de l'émulsion). Ce mécanisme modifie les propriétés du produit [77].

L'inversion de phase peut être maîtrisée en contrôlant les paramètres suivants :

- La concentration des émulsions.
- La température.

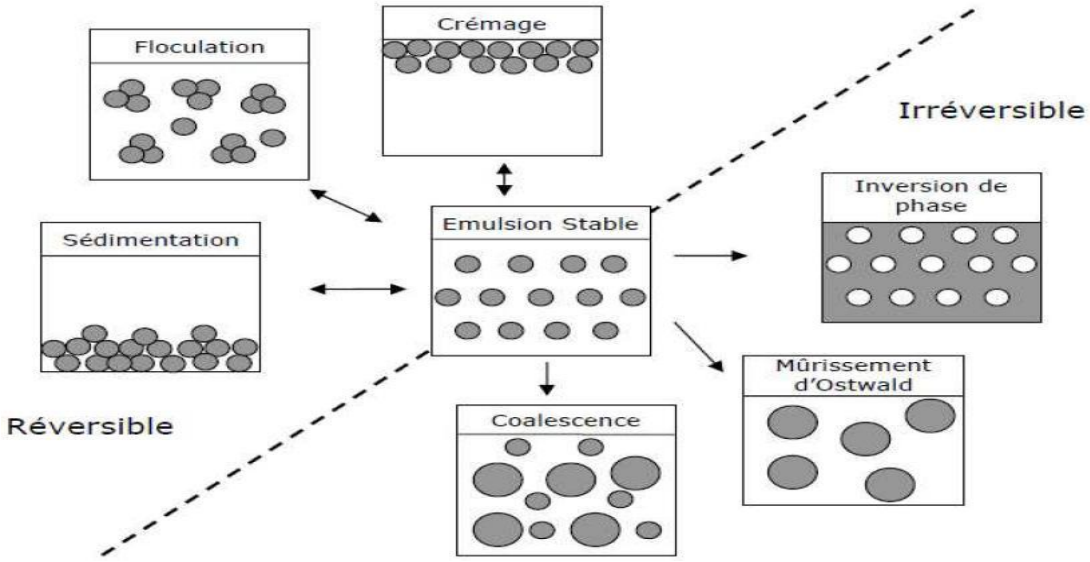


Figure 1.15. Schéma representatif les différentes formes d'instabilité des émulions [78].

1.8.6. Les propriétés des émulsions

Les émulsions ont des propriétés diverses en termes de **microstructure** et de **macrostructure,** notamment en fonction du procédé d'émulsification (équipement, temps, vitesse, température, etc.) et de la composition (type de phase et fraction volumique, type d'émulsifiant et concentration). Les principales méthodes de caractérisation seront détaillées dans cette partie.

1.8.6.1. Analyse de la macrostructure

a) Les propriétés rhéologiques

Le comportement physique des émulsions peut être caractérisé par rhéologie. Cette technique permet d'obtenir des informations sur le comportement des émulsions et leur structure mais également de suivre leur stabilité au cours du vieillissement [73].

Différents facteurs peuvent influencer la rhéologie des émulsions comme la fraction volumique et la viscosité de la phase dispersée, la granulométrie des gouttelettes, la nature et les propriétés de la phase continue (viscosité, polarité, pH) ou encore la concentration en électrolytes [79].

b) Observations visuelles

Ce test permet de déterminer les différences ou les similarités des émulsions selon des critères tels que leur homogénéité, leur couleur, etc.

- L'aspect

Ce test sert à vérifier :

- L'existence éventuelle de grumeaux.
- La présence d'une ou de deux phases.
- L'Homogénéité.

- La couleur

Rechercher un éventuel reflet bleuté dû à un effet Tyndall (signe de la présence de globules de très petite taille) [78].

1.8.6.2. Analyse de la microstructure

Les principaux paramètres étudiés pour expliquer la microstructure de l'émulsion sont la taille, la distribution de la taille des gouttelettes et la composition spatiale des gouttelettes en phase dispersée.

La taille moyenne des gouttelettes et la distribution de la taille des gouttes peut être mesurée par microscopie ou en utilisant la méthode de diffraction de la lumière à l'aide d'un granulomètrie à laser [80].

1.8.7. Domaines d'application des émulsions

Les émulsions sont utilisées dans des domaines d'application très variés, dont les plus répandus sont :

✓ En cosmétiques : on retrouve les émulsions sous formes de crèmes, de lotions, de sprays et de crèmes solaires.

✓ En pharmaceutique les émulsions sont particulièrement utiles dans l'industrie pharmaceutique pour transporter et protéger des principes actifs. Les actifs pharmaceutiques encapsulés dans ces émulsions peuvent être délivrés par voie orale, topique, mais aussi parentérale, en tant qu'adjuvant dans des vaccins par exemple [81].

✓ En domaine agroalimentaire : tels que les mayonnaises, les crèmes, les desserts et les boissons.

✓ En agriculture, les émulsions sont utilisées pour formuler des substances actives telles que des pesticides ou des herbicides [82].

1.9. CONCLUSION

Les biopolmères sont des macromolécules d'origine naturelle ou synthétique. Ils sont classés dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. La gomme xanthane et la gomme de guar cationisée sont des polysaccharides aux propriétés stabilisantes et épaississantes largement utilisés dans les préparations à base de dispersion telles que les émulsions.

Le présent chapitre a permis de passer par toutes les notions théoriques de base essentielles dans ce travail, à commencer par les biopolymères et les mélanges de biopolymères ainsi que leur importance dans divers domaines, ensuite les polysaccharides et les gommes utilisée (la gomme de guar et la gomme d'xanthane), à la fin les émulsions et leur application en générale.

Chapitre 2 : Partie Experimentale

2.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on présente en détail, le matériel, les produits utilisés et le mode opératoire pour la formulation des solutions à base de deux biopolymères (Gomme Xanthane, Gomme Guar cationique) seuls, ou sous forme de mélanges. Les techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans cette étude y sont aussi détaillées, on les a divisées en deux catégories, notamment : la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la conductivité, le potentiel hydrogène et la viscosité

Les émulsions formulées à base de ces systèmes. Ont également été soumises à des tests de caractérisation comportant l'aspect macroscopique et microscopique, l'étude de stabilité, le potentiel d'hydrogène, le sens de l'émulsion et la viscosité.

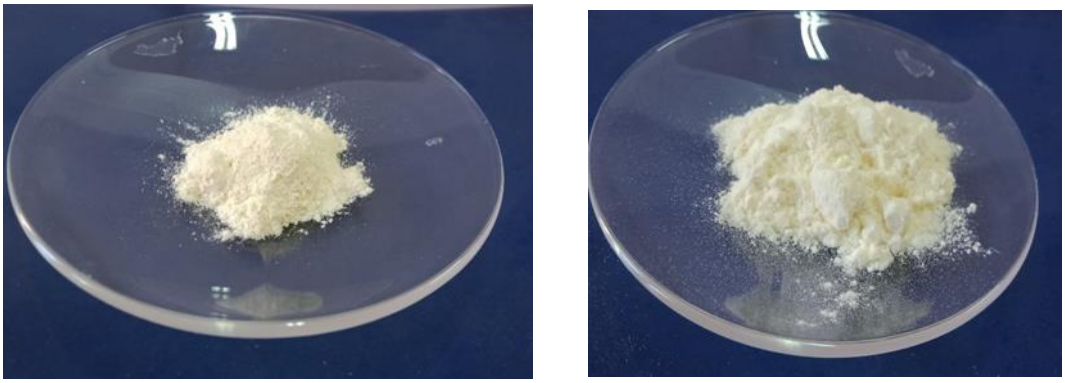
Le présent travail a été réalisé en partie dans laboratoire des sciences de la matière de la faculté des sciences et.au niveau du hall technologique de la faculté de technologie de l'université de Médéa.

2.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS UTILISES

2.2.1. Matières premières utilisées

a) Biopolymères

La partie pratique de notre étude est basée principalement sur l'utilisation de deux biopolymères appartenant à la classe des polysaccharides. Il s'agit de la gomme de guar cationisée et de la gomme de xanthane (**figure 2.1**).



(a) **(b)**

Figure 2.1. Aspect physique des polysaccharides utilisés : **(a)** La gomme xanthane et **(b)** la gomme guar cationisée.

Les caractéristiques du polysaccharide (GX et GGC) employé au cours de cette étude sont résumées en suivant :

Tableau 2.1 Propriétés physico-chimiques de la gomme Xanthane

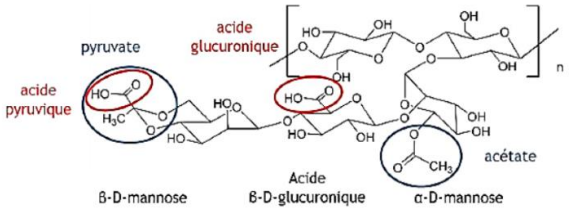
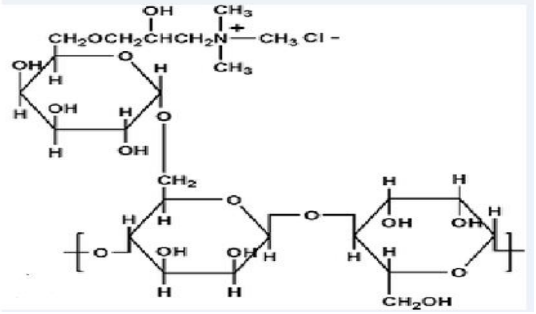
Gomme xanthane	
La structure	
Formules brute	$C_{35}H_{49}O_{29}$
Apparence	couleur blanche ou crème inodore
Masse molaire (unité monomérique)	933,7462 ± 0,0401 g/mol C 45,02 %, H 5,29 %, O 49,69 %
Point de fusion	240 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau à froid ou à chaud et insoluble dans les solvants organiques

Tableau 2.2 Propriétés physico-chimiques de la gomme de guar cationique

Gomme de guar cationique	
La structure	
Synonyme	• Gum guar 2-hydroxy-3-(trimethylammonio)propyl ether chloride. • Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride.
Formules brute	**$C_{24}H_{41}ClNO_{17}$**
apparence	Poudre blanc -jaunâtre
Masse molaire	651.03 g/mol
Point de fusion	170°C
Solubilité	Soluble dans l'eau froide ou chaude et insoluble dans les solvants organiques

b) L'huile de nigelle

Également appelée cumin noir, est une huile végétale obtenue à partir de graines oléagineuses. Cette huile purifiante dispose de nombreux bienfaits sur la peau (Anti-douleur, anti-inflammatoire, anti-infectieuse, anti-microbienne, anti-fongique et antioxydante… etc.)



Figure 2.2 : L'huile de nigelle

Les tableaux suivants présentent la carte d'identité et les propriétés organoleptiques de l'huile de nigelle

Tableau 2.3. Carte d'identité de l'huile de nigelle

Nom commun de l'huile végétale	**Nigelle, nigelle aromatique, cumin noir, nielle, poivrette, cheveux de vénus, quatre-épices, kalinji**
Arbre producteur	**Nigelle aromatique**
Nom botanique	**Nigella sativa**
Famille botanique	**Renonculacées**
Origine	**Égypte, Turquie, Syrie, Pakistan, Inde**
Partie de la plante extraite	**Graines mûres**
Potentiel oxydatif	**Sensible**

Tableau 2.4. Propriétés organoleptiques de l'huile de nigelle

Couleur	Limpide, couleur orange, brun
Odeur	Épicée et forte
Texture	Légèrement épaisse mais fluide
Goût	Amer, prononcé

2.2.2. Appareillages

Le tableau **(2.5)** suivant résume les différents dispositifs utilisés dans la partie expérimentale.

Tableau 2.5. Liste du principal matériel utilisé

Appareillage	Marque	Image
Agitateur magnétique	Heidolph (MR hei-standard)	
Balance analytique	Sartorius Heudolph	
Conductimètre	HI 8733	
pH-mètre	STARTER3100	
Viscosimètre	BROOKFIELD	
Microscope optique	Optika	
Centrifugeuse	ROTANTA 460 R	
Spectrophotomètre infrarouge	FTIR-8400	

2.3. METHODES

2.3.1 Formulation et Caractérisation physico-chimique des mélanges GX/GGC

Les mélanges à base de xanthane (GX) et de gomme guar cationisée ont été préparés selon les étapes suivantes :

- Préparation des solutions de xanthane et de guar à deux concentrations (0.5 et 1%) (24h avant la manipulation).
- Solubiliser une masse adéquate de chaque polymère dans 100 mL d'eau distillée.
- Laisser les deux solutions sous agitation magnétique à 500 $tr.min^{-1}$ jusqu'à dissolution complète des deux biopolymères.
- Préparer trois lots différents de chaque solution.
- Mélanger les deux solutions de XG et de GGC sous agitation magnétique
- Maintenir les mélanges obtenus sous agitation à 500tr/min, pendant 30 min à température ambiante, puis les laisser au repos.

Plusieurs mélanges GX/GGC ont été envisagés pour réaliser notre étude.
Les fractions des deux solutions pour les deux concentrations préalablement obtenues dans les différentes formules réalisées sont données selon le tableau suivant :

Tableau 2.6 : Composition des mélanges formulés à base des solutions de GX/GGC.

Fraction	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**
GX 0.5%	**0**	**25**	**50**	**75**	**100**
GGC 0.5%	**100**	**75**	**50**	**25**	**0**
Fraction	**F6**	**F7**	**F8**	**F9**	**F10**
GX 1%	**0**	**25**	**50**	**75**	**100**
GGC 1%	**100**	**75**	**50**	**25**	**0**

2.3.2. Caractérisation des solutions de biopolymères et des mélanges GX/GGC

Les préparations à base de bioploymères obtenues ont été soumises à différents tests de caractérisation physico-chimique selon les méthodes suivantes :

a) Mesure du pH

Le pH-mètre est un appareil permettant de mesurer le pH d'une solution. Il est constitué un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et d'une électrode qui mesure cette valeur. La mesure du pH est nécessaire, car il peut avoir des conséquences, soit sur les propriétés physico-chimiques, soit sur l'aspect thérapeutique d'une préparation dermique.

Les mesures pH-métrique ont été effectués pour chaque mélange à différentes concentrations, selon le protocole suivant :

- Etalonner le pH mètre.
- Rincer la sonde à l'aide d'eau distillée, ensuite l'essuyer légèrement avec un papier absorbant.
- Plonger la sonde dans la solution polymérique et attendre que la valeur soit stabilisée.
- Lire la valeur du pH

b) Mesure de conductivité

La conductivité des solutions aqueuses est basée sur le fait qu'une solution qui contient des ions est conductrice de l'électricité. Elle est notée σ et exprimée en siemens par mètre ($S.m^{-1}$).

Pour la mesure de la conductivité, on passe par un étalonnage préalable du conductimètre.

Avant de commencer la mesure, il faut immerger la sonde dans un bécher d'eau distillée puis l'essuyer très légèrement pour la plonger ensuite dans l'échantillon dont on veut mesurer la conductivité et on lit la valeur affichée. Répéter la mesure 3 fois, afin de s'assurer de la répétabilité du résultat.

c) Mesure de la viscosité

On peut définir la viscosité d'une solution polymérique comme une mesure de son aptitude à résister à l'écoulement.

La viscosité d'une solution dépend essentiellement du volume hydrodynamique des chaines de polymères. Ainsi, elle varie fortement en fonction de la longueur moyenne des chaines (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique) qui ont une influence à la fois sur la conformation et la flexibilité des chaines [54].

Les mesures de la viscosité des mélanges GX/GGC à différents ratios ont été réalisées par un viscosimètre rotatif à différentes vitesses de rotation (6, 12,30 et 60 tr/min), en

utilisant divers mobiles (SP2, SP3, SP4) à température ambiante. Ce test consiste à étudier la variation de la viscosité en fonction de différentes concentrations GX/GGC.

d) Identification par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse physique rapide, simple à mettre en œuvre et ne nécessitant que peu de quantité de matière à analyser. Basée sur les transitions entre les états vibrationnels et rotationnels d'une molécule, elle peut être employée tout aussi facilement sur des échantillons bruts ou purifiés [83].

La spectroscopie FTIR constitue donc, une méthode de choix pour déterminer les groupements chimiques caractéristiques de la GGC, de la GX et de leurs mélanges à différents ratios.

Les spectres FTIR ont été obtenus pour des pastilles à base de KBr contenant l'échantillon à examiner. Pour produire les pastilles, l'échantillon est broyé en présence du KBr, le mélange est ensuite comprimé sous une presse (Perkin-Elmer). Des pastilles translucides ont été obtenues. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}.

2.3.3. Formulation et caractérisation des émulsions simple H/E

2.3.3.1. Méthode de préparation des émulsions

- Pour la fabrication de 100g d'émulsion (Tableau 2.7), on procède comme suit :
- Peser 80 gr la phase aqueuse préparée à base des biopolymères.
- Peser 20 gr de la phase huileuse composée d'huile de nigelle.
- Chauffer les deux phases sur un bain marie à la température de 60 °C.
- Verser peu à peu la phase huileuse sur la phase aqueuse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Homogénéiser avec un ultraturrax à 10000tr/mn pendant 5mn et laisser reposer 24h.

Tableau 2.7 : Matrice de formulation des émulsions.

	GGC (%)	GX (%)	Phase huileuse (%)	Phase aqueuse (%)	Eau
EM1	100	-	20	80	Qsp 100g
EM2	75	25	20	80	Qsp 100g
EM3	50	50	20	80	Qsp 100g
EM4	25	75	20	80	Qsp 100g
EM5	-	100	20	80	Qsp 100g
EM6	100	-	20	80	Qsp 100g
EM7	75	25	20	80	Qsp 100g
EM8	50	50	20	80	Qsp 100g
EM9	25	75	20	80	Qsp 100g
EM10	-	100	20	80	Qsp 100g

2.3.3.2. Caractérisation des émulsions

a) Aspect macroscopique

L'aspect macroscopique est basé sur l'observation visuelle dont, la couleur, l'homogénéité et la consistance après 24h préparation.

b) Aspect microscopique

La microscopie optique est une technique relativement simple et rapide, qui permet de déterminer la taille et la distribution de taille des gouttelettes de l'émulsion, ainsi que leur évolution au cours du temps. Cette technique a également permis d'étudier la morphologie ainsi que la distribution de taille des gouttelettes d'émulsions préparées avec différents polysaccharides et identifier certains paramètres d'instabilités.

L'analyse microscopique des émulsions a été réalisée comme suit :

Déposer sur une lame en verre une goutte d'émulsion, puis la recouvrir avec une lamelle. Ensuite, soumettre la lame préparée à une observation sous le microscope optique avec un agrandissement de 100 fois.



Figure 2.3: Contrôle microscopique des émulsions.

c) Etude de stabilité par centrifugation

La centrifugation est un procédé de séparation des composés d'un mélange en fonction de leur différence de densité en les soumettant à une force centrifuge. Le mélange à séparer peut-être constituer soit de deux phases liquides, soit de particules solides en suspension dans un fluide. L'appareil utilisé et appelée une centrifugeuse.

Dans ce présent travail le test de centrifugation a été réalisé en introduisant 7 gr de chaque émulsion dans divers tubes de centrifugeuse et puis les soumettre à une vitesse de 2000tr/mn pendant 10mn.

d) Mesure du pH

La mesure pH-métrique des émulsions s'est faite en plongeant la sonde du pH-mètre dans chaque émulsion. La mesure a été répétée 3 fois.

e) Sens des émulsions

Le sens d'une émulsion (E/H ou H/E) peut être déterminé par deux méthodes.

- **Mesure de conductivité**

La mesure conductimétrique des émulsions s'est faite à l'aide d'un conductimètre. La mesure a été répétée 3 fois.

- **Méthode de coloration**

La méthode des colorants est basée sur la diffusion de colorants dans un échantillon. On utilise un colorant hydrophile (le bleu de méthylène), et à l'aide d'un microscope on observe, si le colorant va diffuser dans l'émulsion donc nous sommes dans le cas E/H, et l'inverse.

f) Test de viscosité

La mesure de viscosité a été réalisée à l'aide d'un viscosimètre rotatif en utilisant les mobiles (SP2, SP3, SP4) à température ambiante et différentes vitesses de rotation (6, 12,30 et 60 tr/min).

2.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a présenté le matériel et les produits utilisés pour formuler les solutions, les mélanges et les émulsions ainsi que les tests utilisés pour leurs caractérisation physico-chimique. Il recense également les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ces travaux, en décrivant à chaque fois le principe de la méthode et les conditions expérimentales.

Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant de ce travail.

Chapitre 3 : résultats et discussions

3.1. INTRODUCTION

L'objet de ce dernier chapitre est d'exposer et d'interpréter les différents résultats obtenus au cours de l'étude expérimentale.

Les résultats concernant la caractérisation physico-chimique des mélanges de biopolymères de la gomme de guar cationique et le xanthane (la conductivité, le pH, la viscosité, la spectroscopie FTIR) sont d'abord présentés dans une première partie.

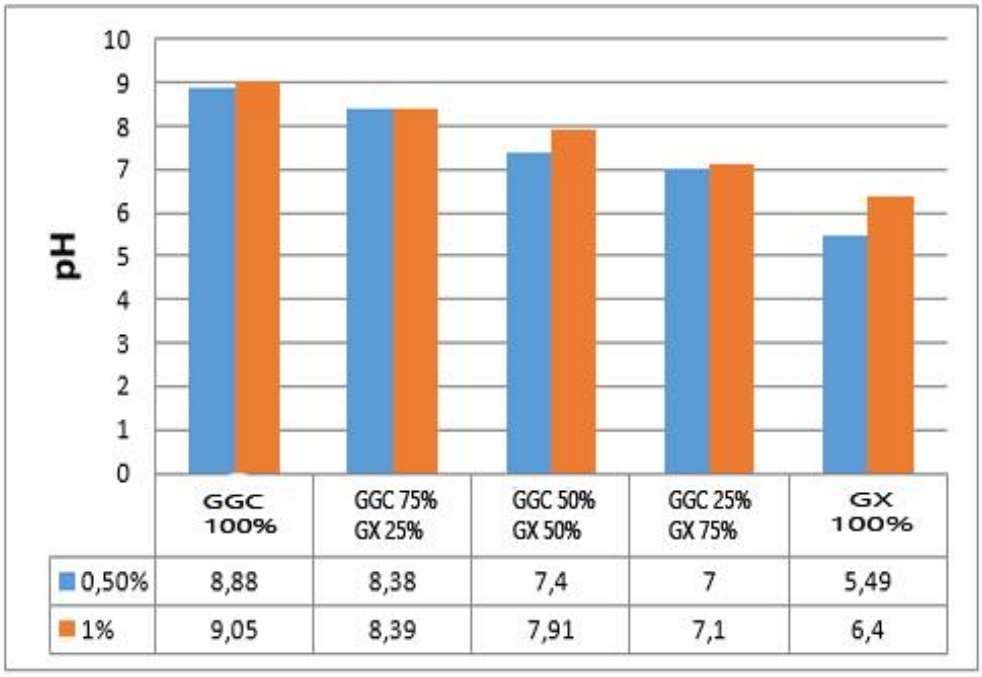
Une deuxième partie est dédiée aux résultats de la formulation des émulsions E/H portant sur la mesure de conductivité, pH et viscosité ainsi que du pouvoir émulsifiant (l'aspect microscopie, l'aspect macroscopie, l'étude de stabilité et le sens d'émulsion).

3.2. FORMULATION ET CARACTERISATION DES MELANGES DE BIOPOLYMERES

3.2.1. Mesure du pH des mélanges

La Figure 3.1 représente les résultats de mesure du pH des mélanges en fonction du rapport de fraction GGC/GX et de la concentration.

D'après les résultats obtenus, on remarque que les valeurs de pH des mélanges varient entre 5,49 et 9,05. Il est également observé que plus la fraction de la GGC diminue plus le pH des mélanges GGC / GX diminue. Ceci est dû à l'ajout de la gomme xanthane qui présente un caractère acide au contraire de la gomme guar cationique qui est dotée d'un caractère basique.



	GGC 100%	GGC 75% GX 25%	GGC 50% GX 50%	GGC 25% GX 75%	GX 100%
0,50%	8,88	8,38	7,4	7	5,49
1%	9,05	8,39	7,91	7,1	6,4

Figure 3.1. Résultats de mesure du pH des mélanges en fonction de la concentration.

3.2.2. Mesure de la conductivité des mélanges

Les résultats du test de conductivité des solutions de polymères sont présentés dans la figure 3.2 ci-dessous.

Ces résultats ont montré que les solutions de GX présentent des valeurs de conductivité Supérieures à celles de la GGC et que la conductivité des mélanges augmente considérablement avec la concentration de GX. Ce résultat peut être expliqué par le caractère fortement ionique de GX, due à la présence de plusieurs fonctions ionisables sur sa structure moléculaire qui est plus longue et plus ramifiée que celle de la GGC.

On observe également que plus la concentration augmente plus la conductivité augmente due à l'accroissement du nombre de contre-ions libres dans la solution.

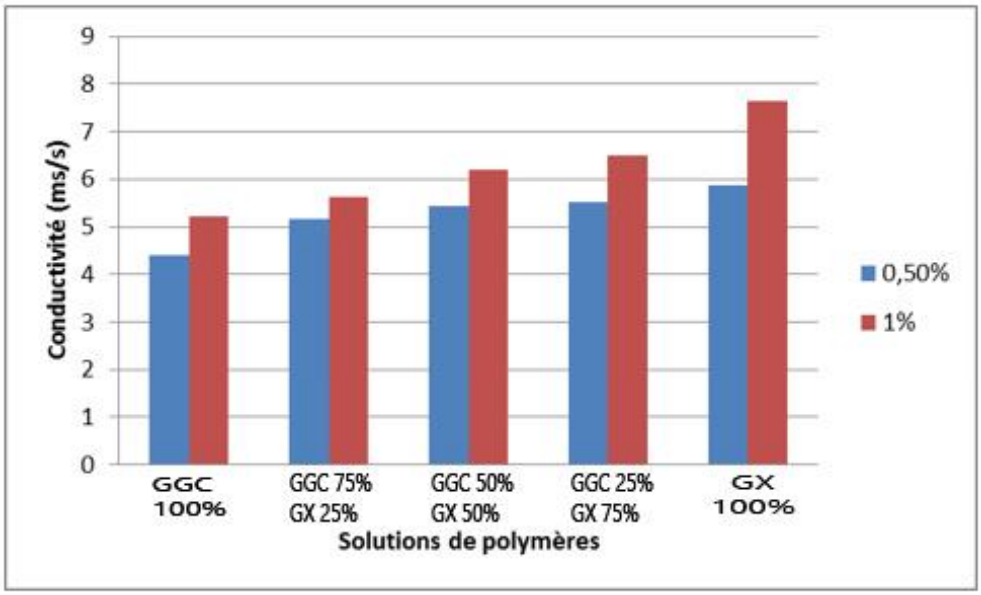


Figure 3.2 : Variation de la conductivité en fonction de la variation de la concentration des mélanges.

3.2.3. Etude viscosimetrique

Les propriétés rhéologiques d'une solution de polymère dépendent fortement de la structure, la composition, la conformation du polymère et interactions entre le polymère et le solvant.

En effet, les interactions macromoléculaires modifient la conformation du polymère, ce qui peut entraîner une amélioration de comportement rhéologique.

La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de rotation pour les deux concentrations étudiées est représentée par les Figures 3.3 et 3.4., respectivement.

Ces résultats ont montré que la viscosité hydrogels à 1% est supérieure à la viscosité des hydrogels à 0.5%.

On observe également sur ces graphes, que la viscosité diminue en fonction de la vitesse de rotation, cette diminution peut être interprétée par la rupture des interactions sous l'effet du cisaillement et causant l'alignement des chaines dans le sens de l'écoulement [84] [85]. Ce comportement est caractéristique des fluides pseudo-plastiques de type rhéofluidifiants [86].

Il est aussi clairement constaté que plus la viscosité en xanthane augmente plus la viscosité du mélange augmente. La viscosité est maximale pour le mélange contenant 75% de GX.

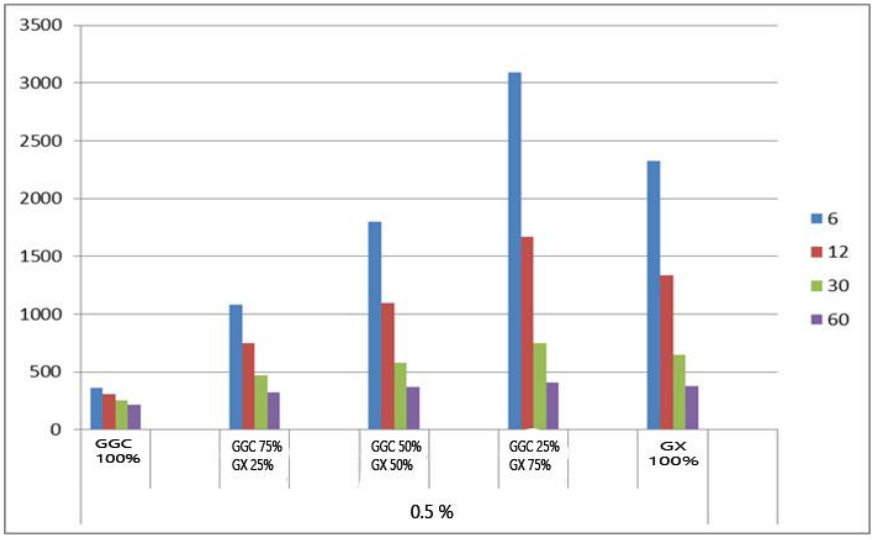


Figure 3.3: Variation de la viscosité apparente en fonction de la variation de la vitesse de rotation à la concentration de 0.5%.

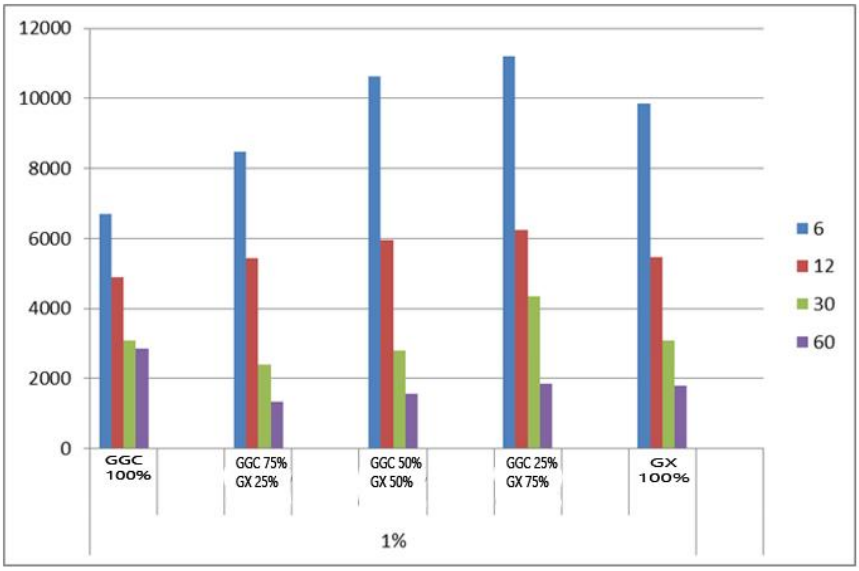
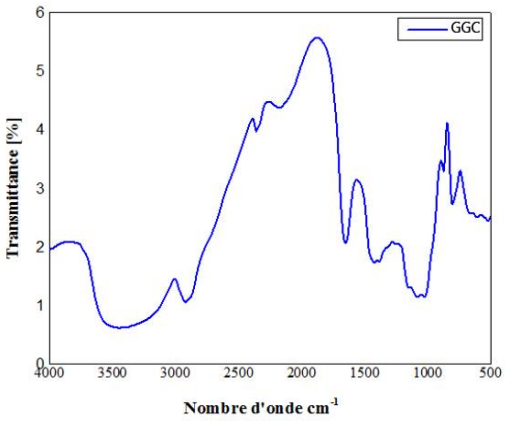


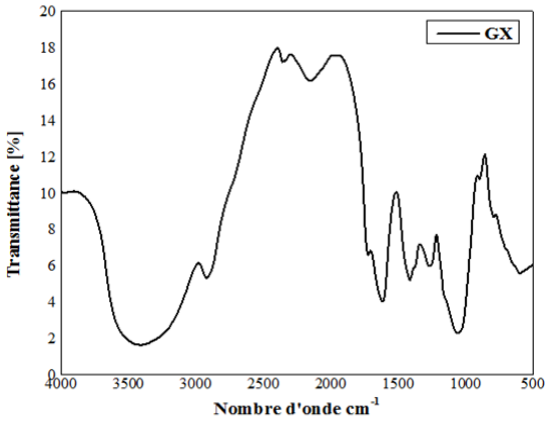
Figure 3.4: Variation de la viscosité apparente en fonction de la variation de la vitesse de rotation à la concentration de 1%.

3.2.4. Analyse infrarouge

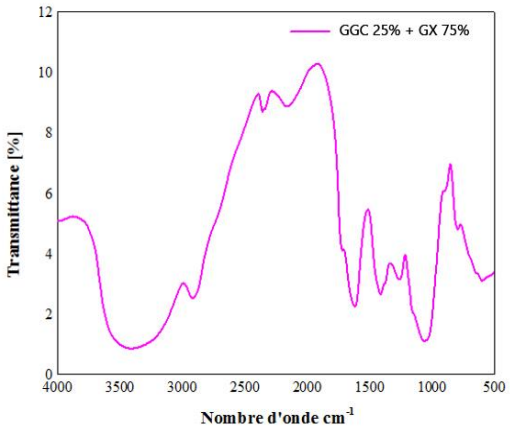
Les spectres infrarouges de la gomme guar cationique , la gomme xanthane et les différents mélanges GGC/GX sont présentés respectivement sur la figures 3.5.



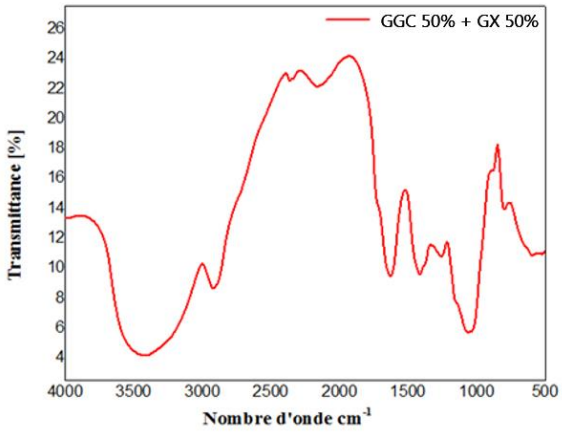
A)



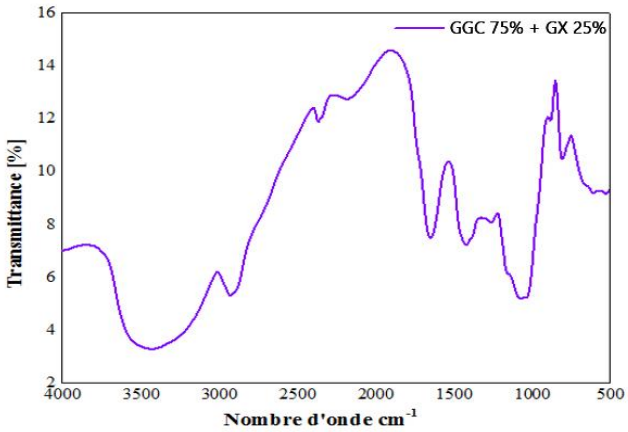
B)



C)



D)



E)

Figure3.5 : Spectre FTIR de : A) la gomme de guar cationique, B) la gomme xanthane, C) GGC25%GX75%, D) GGC50%GX50% et E)GGC75%GX25%.

Les spectres FTIR résultant montrent les bandes d'absorption caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans la gomme guar cationique, la gomme xanthane. Pour les mélanges à différentes fractions on retrouve également les pics caractéristiques les plus importants comme résumé dans le **tableau 3.1.**

Tableau 3.1. Interprétation des spectres FTIR des biopolymères étudiés.

Nombre d'onde (cm^{-1})					**Attribution**
GGC25% GX75%.	**GGC75% GX25%.**	**GGC50% GX50%.**	**GX**	**GGC**	
3425	3425	3425.69	3425	3384	Vibrations d'étirement O-H.
2924					Étirement C-H du groupe CH2.
1620	1643	1627		//	Bande caractéristique de groupement carboxylate COO^- asymétrique.
1411	1419	1411	//	1419	la vibration d'étirement C-N.
//				1080	C–OH étirement de l'alcool primaire (CH2OH).
1064				//	l'élongation de la fonction éther C-O-C.

3.3. POUVOIR EMULSIFIANT

3.3.1. Etude de stabilité

a) Stabilité à la centrifugation

Ce test montre que les émulsions à différentes concentrations sont stables comme illustré dans la figure 3.6. Par conséquent, il est clair que les émulsions stabilisées par GX, GGC et GGC/GX à la concentration de 1% présentent une meilleure stabilité que les émulsions à 0.5%.

De plus, on remarque que :

- EM1 (0.5%) présente une séparation de phases.
- EM2 (0.5%) est moins stable que les autres émulsions ;

Tableau3.2. Résultats du test de stabilité par centrifugation.

Temps (min)	Emulsions									
	0.5%					1%				
	EM1	EM2	EM3	EM4	EM5	EM6	EM7	EM8	EM9	EM10
5	--	-	+	+	+	+	+	+	+	+
10	--	-	+	+	+	+	+	+	+	+

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

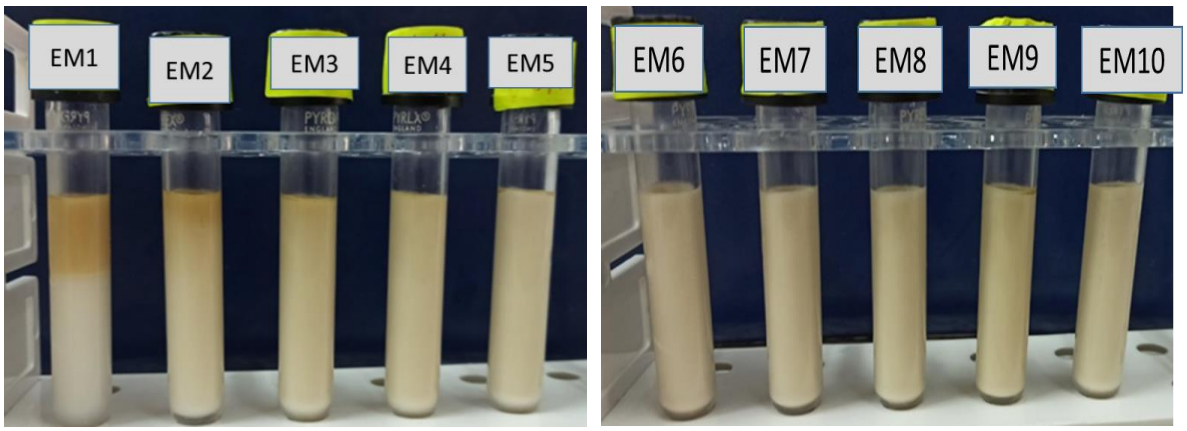


Figure 3.6. Aspect des émulsions étudiés après centrifugation.

b) Stabilité prolongée

Après 1 mois de stockage (J30) des émulsions préparées, aucun changement n'a été observé dans leur aspect macroscopique, à l'exception de la formulation EM1 qui a présenté un signe d'instabilité exprimée par une séparation de phase comme le montre la figure 3.7.

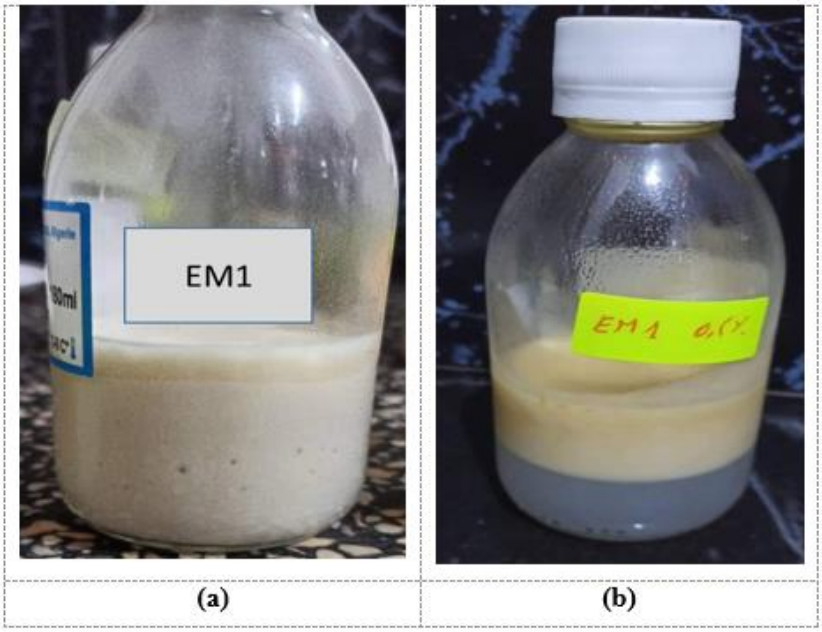


Figure 3.7. Aspect de l'émulsion EM1 à J1 (a) et après J30 (b).

3.3.2. Mesure du pH

La figure 3.8 représente les résultats de mesure du pH des différentes émulsions préparées.

On observe que les valeurs du pH des émulsions préparées varient entre 6,87 et 7,34. Ces valeurs proches du pH de la peau sont considérées comme acceptables pour réduire le risque d'irritation après application du produit sur la peau.

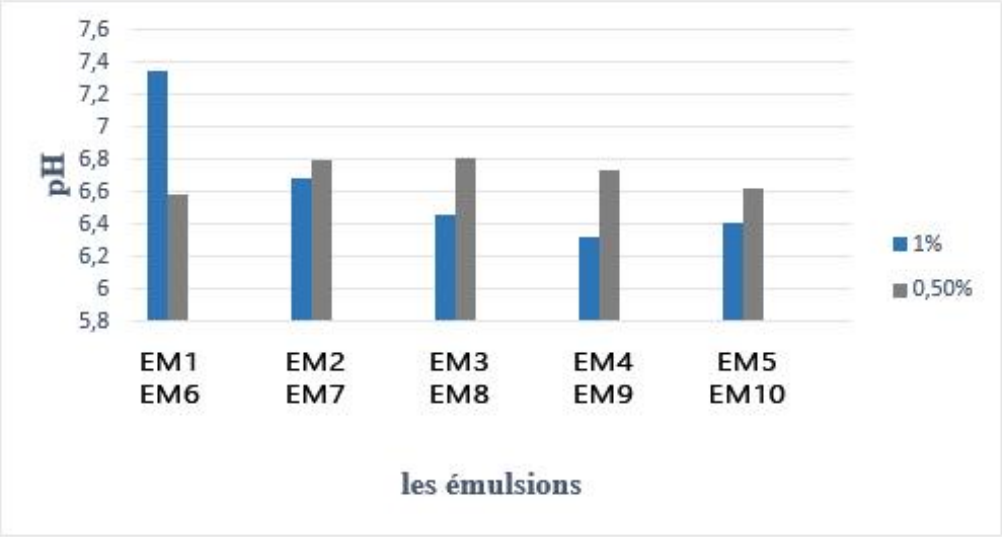


Figure 3.8. Résultats de mesure de pH des différentes émulsions préparées.

3.3.3. Mesure de viscosité

Les résultats des mesures de la viscosité des émulsions à différentes concentrations sont illustrés par la figure 3.9. On observe que la viscosité apparente pour toutes les formulations diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. De ce fait on conclue que les émulsions obtenues sont de type fluide non newtonien d'un comportement rhéofluidifiant (encore appelé pseudo-plastique) [28].

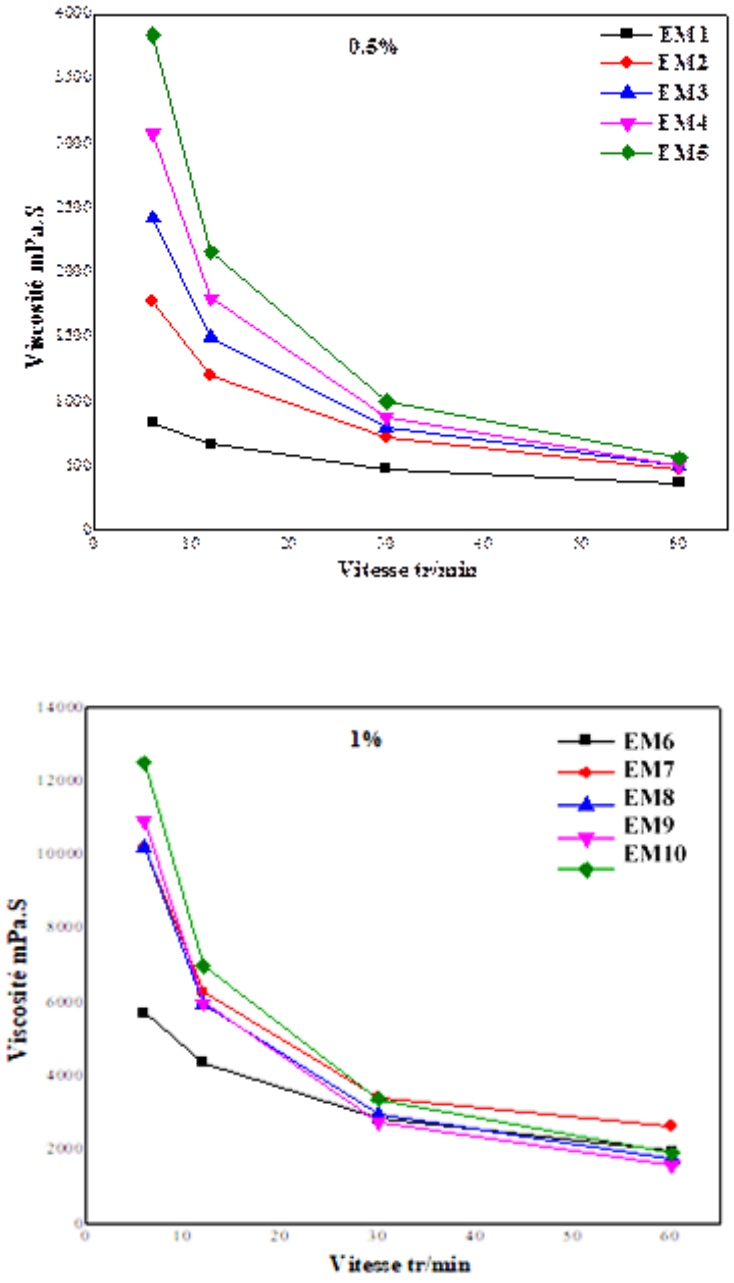


Figure 3.9. Les rhéogrammes des émulsions préparées aux concentrations de 1% et 0.5% en polymères.

3.3.4. Aspect microscopique

La microstructure des émulsions formulées analysées par microscopie optique après 24h de préparation est présentée sur la Figure 3.10 et 3.11. A l'exception des émulsions EM1 et EM2, toutes les émulsions n'ont montré aucun phénomène de coalescence de gouttelettes ou l'apparence de séparation de phase. Ces résultats ont confirmé la stabilité émulsions obtenu.

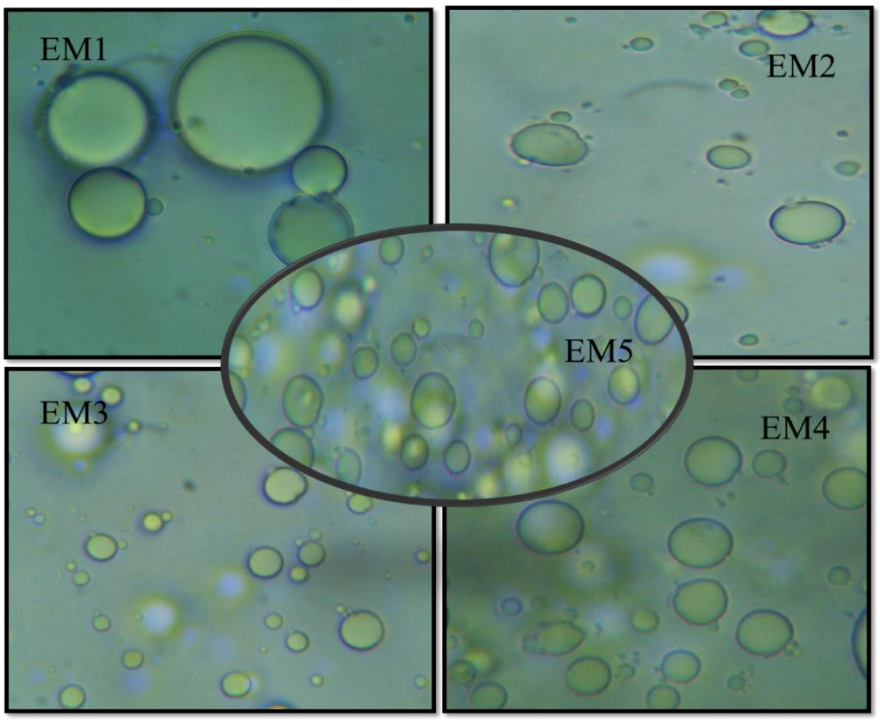


Figure 3.10. Micrographes des émulsions préparées de concentration 0.5%.

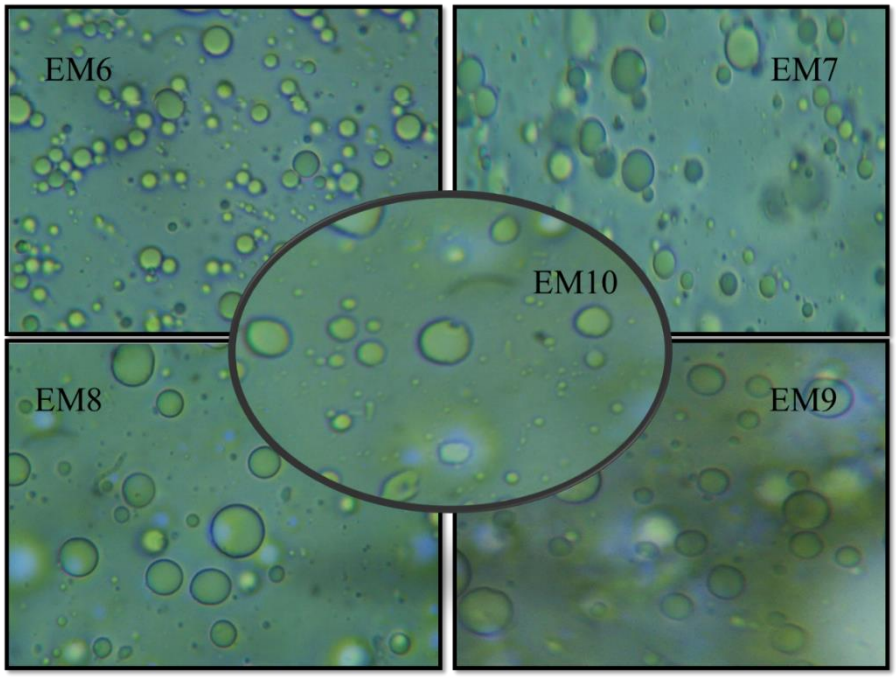


Figure 3. 11. Micrographes des émulsions préparées de concentration 1%.

3.3.5. Aspect macroscopique

Toutes les émulsions obtenues ont été contrôlées visuellement. Les principales propriétés évaluées d'après ce test sont : l'aspect, l'homogénéité et la couleur. Les figure 3.12 et 3.13 montrent l'aspect des émulsions obtenues directement après formulation.

Toutes les formulations préparées de 0.5% et 1% ont présentées un aspect crémeux homogène de couleur jaune pâle sauf EM1 et EM6 qui présente une couleur jaune.

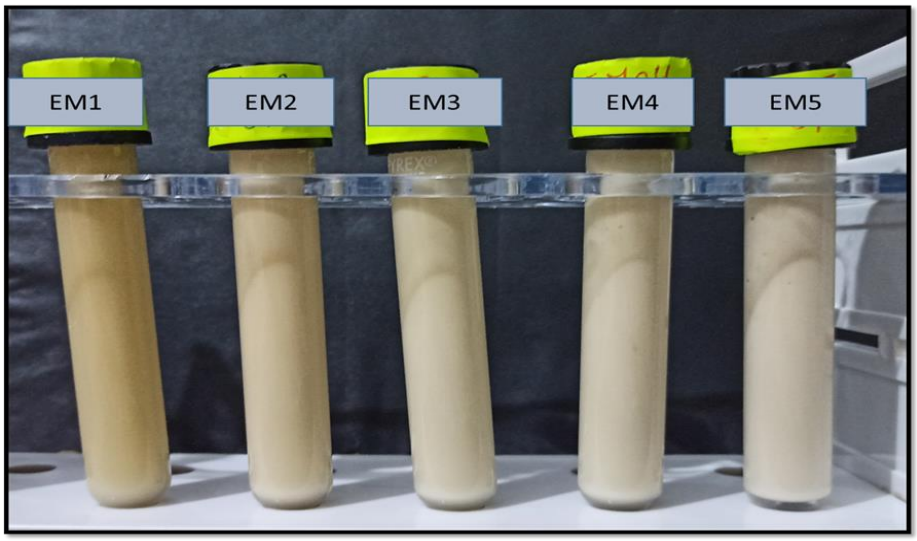


Figure 3.12. Aspect macroscopique de différentes émulsions préparées de concentration 0.5%.

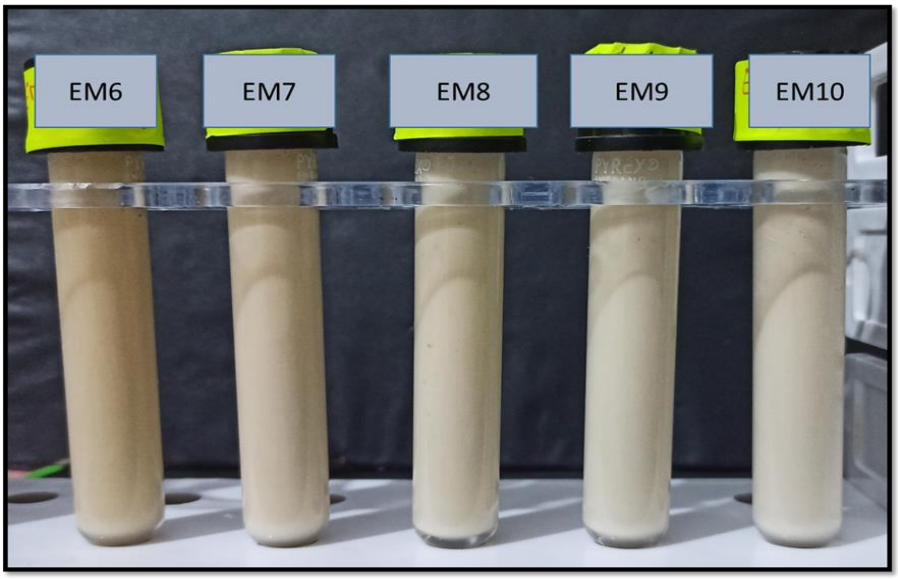


Figure 3.13. Aspect macroscopique de différentes émulsions préparées de concentration 1%.

3.3.6. Sens des émulsions

Deux méthodes ont été utilisées pour connaitre le type des émulsions formulées : la mesure de la conductivité électrique et la méthode de coloration.

La conductivité d'une émulsion est directement liée à la conductivité de la phase continue. Les résultats de mesure de la conductivité électrique montrent que la conductivité de toutes les émulsions est élevée ce qui montre que la phase continue est une phase aqueuse, donc sont de type Huile dans l'eau (H/E). Ainsi, on observe que les émulsions EM5 et EM10 présentent des valeurs de conductivités trop supérieures.

Les résultats obtenus par la mesure de la conductivité électrique, sont illustrés par la figure 3.14.

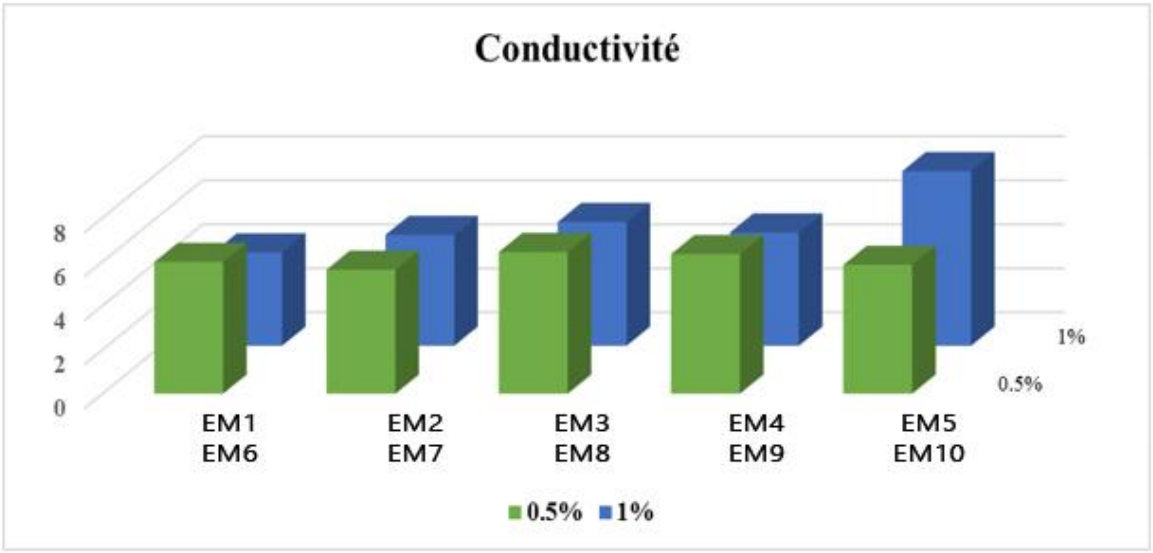


Figure 3.14. La conductivité électrique des différentes émulsions préparées.

Pour la méthode de coloration par le bleu de méthylène : on observe que toutes les émulsions sont homogènes. Cela signifie que le colorant diffuse dans l'émulsion, donc la phase continue de l'émulsion (aqueuse) est de même nature que la solubilité du colorant choisi (hydrophile). Alors sont de type huile dans l'eau (H/E).

Cette méthode de coloration a confirmé les résultats obtenus par la conductivité.

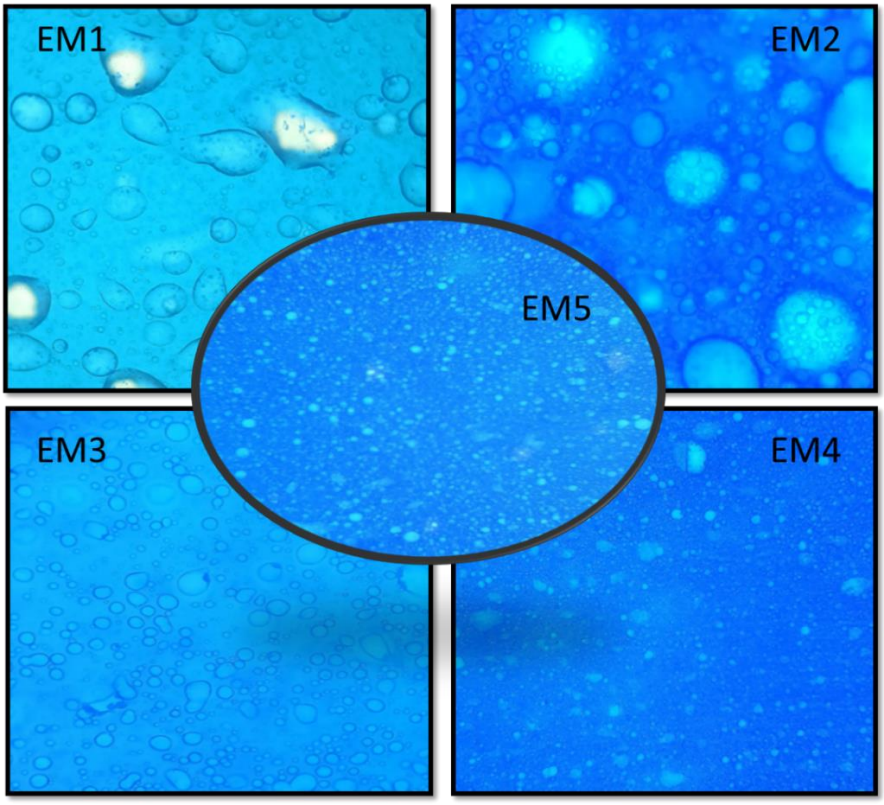


Figure 3. 15. coloration des émulsions préparées 0.5% par le bleu de méthylène

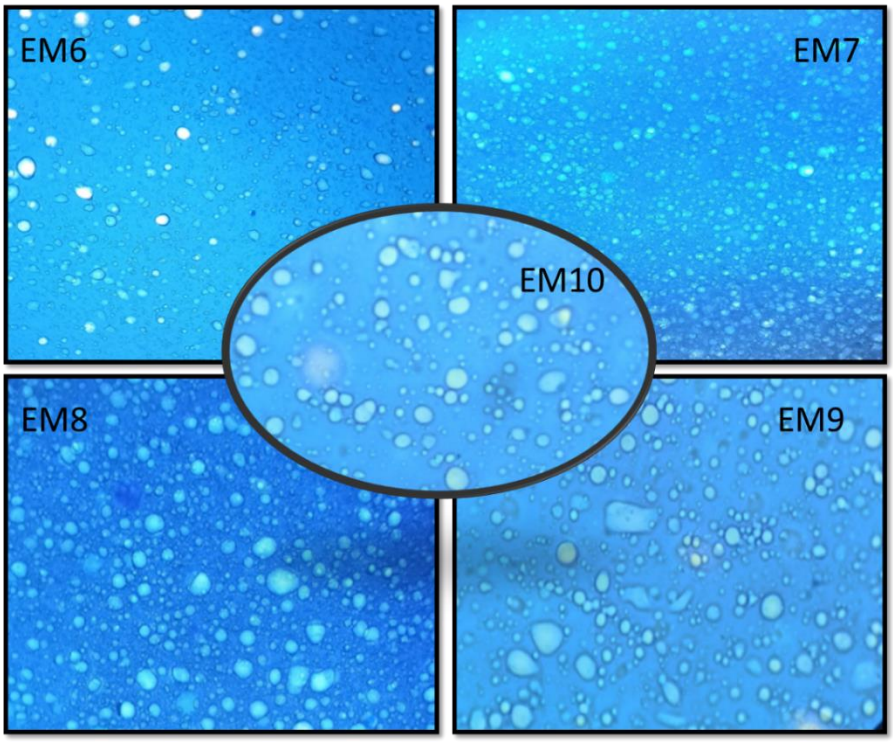


Figure 3. 16. coloration des émulsions préparées 1% par le bleu de méthylène.

3.4. CONCLUSION

Le présent chapitre a présenté la totalité des résultats de caractérisation des différents systèmes formulés : le mélange GX/GGC et les émulsions avec différentes concentrations, ont été étudiées par différentes méthodes physicochimiques (FTIR, conductivité, Viscosité…).

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible de formuler des émulsions H/L stables par l'utilisation de mélanges des deux biopolmères GX et GGC sous forme de complexe polyélectrolyte.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce mémoire est d'étudier les propriétés de deux biopolymères séparément à différentes concentrations dont le premier est un polysaccharide modifié chimiquement (la Gomme de Guar Cationique) alors que le second est d'origine microbienne (la Gomme Xanthane) ; puis étudier le comportement de leurs mélanges à diverses proportions en vue de les utiliser en tant que stabilisant dans des émulsions exemptes de tensioactifs.

Pour atteindre cet objectif, une première partie a été réservée à l'étude de quelques propriétés physico-chimques des solutions de polymères (hydrogels) seules puis de leurs mélanges à différentes fractions. L'étude de conductimétrie a montré que la conductivité du mélange augmente lorsqu'on augmente la concentration du XG dans les systèmes. L'étude du pH a au contraire montré que le pH des mélanges diminue lorsque la concentration en GX augmente .due au caractère plus acide de la gomme xanthane.

Les résultats obtenus par l'étude viscosimétrique, montrent que la GX a une viscosité plus élevée par rapport la GGC, et ceci explique l'augmentation de la viscosité des mélanges en fonctions de la concentration de GX. Il a été également observé que la viscosité diminue lorsque la vitesse de rotation augmente montrant le caractère pseudo-plastiques de type rhéofluidifiant.

Les émulsions formulées ont également été soumises à différents tests. L'étude de stabilité accélérée par centrifugation a clairement démontré que l'émulsion qui présente une concentration élevée en GX (75%) présente une stabilité plus importante que celles des émulsions stabilisées par les autres mélanges.

Ce travail est loin d'être achevé, il est donc nécessaire d'avoir recours à des techniques d'analyse plus poussées pour approfondir les résultats.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

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

[3] **M. ISSAM RAHMOUNI,** Formulation d'une émulsion a base d'huile d'argan en utilisant un plan de mélange, université Mohamed v-rabat, (2016).

[4] **KARA AMAR., BEDDEK MEREM** : mis en point d'un système dispersé stable à usage cosmétique, université mouloud maamri de Tizi-Ouzou (26 /09/2017).

[5] **Akash M.S.H., Khan I. U., Shah S. N. H., et al.** 2010.Sustained release hydophilic matrices based on xanthan gum and hydroxypropyl methylcellulose: Development, optimization, in vitro and in vivo evaluation. J App Pharm , Vol. 4, pp. 89-103 .

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

[7] **YAHOUM M .M** : formulation et caracterisation de fluides a structure complexe : application aux dispersions.Thése de doctorat .université MEDEA .2017.

[8] **L. LEIBLER,** « Thermodynamique des mélanges de polymères – Aspect théorique -Diagramme de phase », Ecole supérieure de physique et de chimie industrielle, Paris, (2003), pp : 38.

[9] **MOKRANI N** : preparation et etude du comportement de membranes biopolymeres alginate de sodium/chitosane. universite m'hamed bougara-boumerdes ,2013.

[10] **Akiyama M., Tsuge T., Doi Y.** (2003). Environmental life cycle comparison of polyhydroxyalkanoates produced from renewable carbon resources by bacterial fermentation.Polym. Degrad. Stab. 80, p. 183–194.

[11] **Pierre Celestin Belibi**, « Élaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforces par des charges minérales bi et tridimensionnelles » Thèse doctorat en cotutelle, de l'université de Yaoundé I et de l'université de Haute- Alsace(2013).

[12] **Weber, Claus J.** 2000.Biobased packaging materials for the food industry status and perspectives. Denmark : pp. 13-22.

[13] **Othman, S. H.** Agric. Agric. Sci. Procedia 2014, 2, 296–303.

[14] **Betancourt, A.** the rjito. Analyse, extraction et récupération de pol-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse. (Université de Québec à Montréal). (Janvier 2008).

[15] **RUTOT Delphine., Philippe DUBOIS** : Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? . N° 86, juin 2004, p.67.

[16] **NINA Quelenis**. Les bioplastiques, caractéristiques et réglementation, fiche technique. (Mars 2013).

[17] **R. Auras, B. Harte, S**. Selke, An overview of polylactides Packaging. Macromol. Biosci. 4, p.835-864. (2004)

[18] **M.Okada,** Chemical syntheses of biodegradable polymers , prog.polym.Sci,27,p.87-133.(2002).

[19] **Jarroux, N.** Les biopolymères différentes familles, propriétés et applications date de publication. (10 Octobre 2008).

[20] **Vincent Morizur.** Fonctionnalisation de polymères et applications dans les domaines de l'énergie, de la catalyse, de la cosmétique et de la santé. Université Nice Sophia Antipolis, 2014.p128-129.

[21] **Boudari G ,Sabour A** : Contribution à l'élimination de composés organiques et/ou inorganiques par des systèmes à base de biopolymères. Thèse de Master. , Université "Dr. Yahia Fares"de Médéa 2020.

[22] **S. Mohanty, S. K. Nayak,**Journal of Polymers and the Environment, 20, 195, 2012.

[23] https://plastic-lemag.com/la-vie-sur-mesure-avec-les-polymeres-resorbables#:~:text=En%20mati%C3%A8re%20de%20sant%C3%A9%2C%20nous,de%20cet%20enrobage%20est%20triple.

[24] https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9lange_de_polym%C3%A8res

[25] **L. A. UTRACKI**, « Melt flow of polymer blends»; Polym. Eng. and Sci., Vol. 123, N° 11, (1983), pp: 602.

[26] **M. M. Coleman, J.F.Graf, P.Painter**." Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends". Paris: Technomic, 1991, p20-46.

[27] **BOUDAOUI Fouzia.,** 2012., comportement rhéologique de solution de biopolymeres. Application au chitosane, au poly(vinyle alcool) et leurs mélanges., Mémoire de Master., université M'hamed Bougara Boumerdes.

[28] **W. J. WORK, K. HORIE, et al.,** « Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials », Pure Appl. chem., Vol. 76, N° 11, (2004), pp: 1985-2007.

[29] **O. OLABISI, L. M. ROBESON et M. T. SHAW,** « Polymer-Polymer miscibility », Academic Press, New York, (1979).

[30] C**. Z. CHAUI, K. ALMADAL et I. JOHANNSEN,** « Miscibility evolution of polycarbonate/ polystyrene blends during compounding», Poly. Eng. Sci. Vol. 42, N° 5, (2002), pp: 961-968.

[31] **prof. Djafer Benachour.** Les mélanges de polymère : une nouvelle casse de matériaux. Faculté de science de l'ingénieure université : Ferhat Abbas Setif.

[32] **VERDU Jacques**, 1999, Introduction à l'analyse physico-chimique des polymères, Techniques de l'ingénieur Plastiques et composites. Paris.

[33] https://fr.wikipedia.org/wiki/Poly%C3%A9lectrolyte.

[34] **Kokufuta E.** Colloid titration behavior of poly(ethyleneimine) Macromolecules. 1979;12;350-3. [Google Scholar]

[35] **Monika S.** Layered polyelectrolyte complexes: Physics of formation and molecular properties. *J Phys Condens Matter*. 2003;15:R1781-808. [Google Scholar].

[36] **Hachlef Amina, Hadjadj Fatiha,.** 2009 Synthèse et caractérisation physico-chimie des dérivés ues d'un biopolymère végétal : application pharmaceutique, Mémoire de fin d'étude d'ingénieure, Université "Dr. Yahia Fares"de Médéa.

[37] **Benmeziane Fatma,.** 2014,. Formulation et caractérisation des emulsions multiples E/H/E stabilisée par des biopolymères,. Mémoire de master,. Université de Saad Dahleb,. Blida

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

[39] **Margham R.,** (2009)., Chapitre 1 : Les glucides des végétaux. Élément de la biochimie végétale., Ed, Bahaeddine., Constantine.Algérie., P 13-40

[40] **Morris E.R ., Rees D.A., Young G., Walkinshaw M.D., Darke A.,** (1977)., Orderdisorder transition for a bacterial polysaccharide in solution., A role for polysaccharide conformation in recognition between Xanthomonas pathogen and its plant host., Journal of Molecular Biology., P 110, 1-16.

[41] **Winnik M.A., Yekta A.,** (1997)., Associative polymers in aqueous solution., Current Opinion in Colloid & Interface Science., P 2, 424-436.

[42] **Voet D., Voet J.G.,** (2005)., Chapitre 11: Sucre de polysaccharides., Biochimie (2émeEdition)., Paris., P 356-380.

[43] **Edward M.R .,Kottke K.M.,** (2002).,Tablet Dosage Forms., In: Banker GS, Rhodes CT., ed. Modern Pharmaceutics., New York: Marcel Dekker., Inc:P 287-333.

[44] **Beffa. R., Widmer F .,** (2000)., Aide mémoire de biochimie et biologie moléculaire (2éme Edition) médicales internationales., Paris –New York,. P 200.

[45] **Kemba A., Ratisbonne Z.,** (2013)., Formulation d'un adjuvant phytosanitaire sous forme d'émulsion et optimisation de la pulvérisation., Thèse de doctorat., Université de technologie Compiègne., France.

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

[47] **Glicksman, M.** (1969) Gum Technology in the Food Industry/Martin Glicksman. Vol. 11, 895-902.

[48] **Kottke K. M., Edward M. R.** (2002).Tablet Dosage Forms. In: Banker GS, Rhodes CT, ed. Modern Pharmaceutics. New York: Marcel Dekker, Inc: 287-333.

[49] **Aslam A., Parrott E.** (1971). Effect of aging on some physical properties of hydrochlorthiazide tablets. J Pharm. Sci., 60: 263-266.

[50] **Saidou C.,** (2012)., Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de Triumfetta cordifolia (tiliacée) et de Bridelia thermifolia (Euphorbiacée). Thèse de doctorat. Université Grenoble., France.

[51] **Bhardwaj T. R., Kanwar M., Lal R., et al**.(2000) Natural gums and modified natural gums assustained release carriers. Drug Dev. Ind. Pharm, 26: 1025-1038.

[52] **Labeau, M.-P.** (2012). Guar and Guar Derivatives. Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol. 10, 195–203.

[53] **Thang, X.** Étude du mécanisme de gélification du gel couplé β - lactoglobuline / gomme xanthane et des propriétés du gel. (2014).

[54] **BOUKARA K.,BOUKHARI H** : Caractérisation physico-chimique d'un hydrogel à base d'un biopolymère pour une application pharmaceutique, Mémoire de master, Université "Dr. Yahia Fares"de Médéa 2019.

[55] **Per-erm Janssqn . Lennrt Kennf., Bewgt Ltndberg**.Structure of the extracellular polysaccharide from xanthomonas campestris*. Carbohydrate Research, Vol.45, pp. 275-282. (1975).

[56] **Dentini, M.; Crescenzi, V.; Blasi, D**: Conformational properties of xanthan derivatives in dilute aqueous solution. International Journal of Biological Macromolecules . ,P 6, 93. (1984).

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

[58] **Stokke, B.T., Christensen, B.E. & Smidsrød, O.** (1998).Macromolecular properties of xanthan.Dans : S. Dumitriu, Polysaccharides : Structural diversity and Functional Versatility (pp.433-472). New York : Marcel Dekker.

[59] **Simon, J.L.** (2001). Gomme xanthane : agent viscosifiant et stabilisant. Techniques de l'Ingénieur, traité Agroalimentaire. F 4300. p.8.

[60] https://www.passeportsante.net/nutrition/additifs-alimentaires?doc=gomme-xanthane-faut-savoir-sur-e415#:~:text=La%20gomme%20xanthane%20est%20un%20polysaccharide.,une%20bact%C3%A9rie%20appel%C3%A9e%20Xanthomonas%20campestris.

[61] **EULDJI H , EULDJI I:** modification et caracterisation physico-chimique d'un polysaccharide anionique. Thèse de master .Université yahia.F ,MEDEA.2019.

[62] **V. MASSARDIER**, « Etat de l'art concernant la compatibilité des Matières plastiques », Rapport Final, Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires, INSA de LYON, France, (2001), pp :73

[63] https://www.silverson.co.uk/en/resource-library/application-reports/hydration-of-xanthan-gum-uk

[64] **Casas JA., Mohedano AF ., and Garcı´a-Ochoa F** .2000 . Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. J Sci Food Agric 80:1722-1727.

[65] **Singh M, Tiwary AK, Kaur G.** Investigations on interpolymer complexes of cationic guar gum and xanthan gum for formulation of bioadhesive fi lms. Res Pharm Sci. 2010;5:79-87.

[66] **Bhardwaj TR, Kanwar M, Lal R, Gupta A.** Natural gums and modified natural gums as sustained-release carriers. Drug Dev Ind Pharm. 2000;26:1025-38.

[67] **BOUHANNACHE B** : Etude des systèmes à structure complexe à base de protéines et de polysaccharides, Mémoire de doctorat , Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene .(2018).

[68] **Lissant, K. J. & Dekker, M.** Emulsion and Emulsion Technology. (1974).

[69] **Barbara Imane**. Synthèse de polymères macroporeux par polymérisation par étape en émulsion concentrée.Polymères. Université de Bordeaux, 2018.

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

[71] **DUBUISSON Pauline.** Influence de la phase grasse et des polymères naturels sur les paramètres physic-ochimiques en lien avec la perception tactile de l'émulsion. Autre[q-bio.OT].NormandieUniversité,2017.

[72] **Doumeix, O.** (2011). Opérations unitaires en génie biologique: les émulsions (1). Collection: biologie technique. Edition: CRDP d'Aquitaine, France. 10-98.

[73] **FANTOU C.** Synthèse et caractérisation de dérivés amphiphiles du xanthane: application à la stabilisation d'émulsions .Polymère. Normandie Université, 2018.

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

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

[76] **Ronald AlfonsoMercadoOjeda**. Alternatives de rupture d'une émulsion cationique par hétérofloculation ou par changement de Ph. Université de Lorraine, 2012.

[77] https://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/1-3.html

[78] **M.DJEBBAR**. Les émulsions. Université "Badji Mokhtar de Annaba Faculté de médecine .2019.

[79] **Tadros, T. F.** Fundamental Principles of Emulsion Rheology and Their Applications. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 1994, 91, 39–55.

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

[81] **Verma, R., Jaiswal, T. N.** Vaccine 15, 1254–1260 (1997).

[82] **LOUNAS M., HARICHANE M** : Caractérisations des propriétés physico-chimiques d'un système de libération contrôlée à base de biopolymères .Mémoire de Master , , Université "Dr. Yahia Fares"de Médéa 2020.

[83] **KACURAKOVA, M., Capek, P., Sasinkova, V., Wellner, N. and Ebringerova, A.,** "FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses",Carbohydrates Polymers, V.43, (2000), 195-203.

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

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

[86] **Imeson, Alan.** Xanthan Gum. Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents. : wiley blackwell, 2010, pp. 329-332.