UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En Chimie

Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Par :

YOUSFI Samiha
HARKET Rania

Thème :

Développement et caractérisation d'un biopolymères modifie pour application industrielle

Soutenue publiquement le : 10/06/2026, Devant le jury composé de :

Dr. AHMEDI Afaf	Grade : MCA	Etablissement : UYFM	Présidente
Pr. LEFNAOUI Sonia	Grade : Pr	Etablissement : UYFM	Examinatrice
Dr. YAHOUM Madiha Malha	Grade : MCA	Etablissement : UYFM	Encadreur
Dr. TOUMI Selma	Grade : MCB	Etablissement : UYFM	Co-Encadreur

Année universitaire 2025 /2026

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu, le Tout-Puissant, de nous avoir donné le courage, la force, la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Dans un premier temps, nous tenons à exprimer nos plus sincères remerciements et notre profonde gratitude à notre promotrice, le Docteur YAHOUM Madiha Melha, Maitre de conférences classe A, à l'Université de Médéa, pour son encadrement précieux, sa disponibilité, ses conseils scientifiques avisés ainsi que son soutien constant tout au long de la réalisation de ce mémoire de Master 2.

Puis, nous adressons nos sincères remerciements et notre profonde reconnaissance au Docteur TOUMI Selma, notre co-promotrice, pour son accompagnement sur les plans scientifique et pratique ainsi que pour ses précieux conseils et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Nous adressons, également, nos sincères remerciements Docteur AHMEDI Afaf, Maitre *de conférences classe A, à l'Université de Médéa et Présidente du jury, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider ce jury.*

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements au Professeur LEFNAOUI Sonia, Professeure à l'Université de Médéa au Faculté des sciences, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant d'examiner ce travail, ainsi que pour l'intérêt qu'elle a porté à cette étude.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie 2, du Département des Sciences de la Matière, à la faculté des Sciences. Donc, nous tenons à remercier tout le personnel pour sa coopération tout au long de la durée de notre stage de PFE.

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui nous ont soutenus, encouragés et accompagnés, de près ou de loin, durant l'élaboration de ce travail.

Nos remerciements les plus sincères à toutes et à tous.

Dédicace



Ce projet de fin d'études est dédié

*A ma mère « **AMINA BOUSMAHA** » : Quoi que je fasse ou je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles, merci maman pour tout ce que tu m'as donné et que Dieu vous protège.*

Je t'aime maman ;

*A mon père « **DJAMEL** » Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi, que dieu vous protège*

Je t'aime PAPA ;

*A mon grand frère et mon bras droit « **RAOUF** » qui est un morceau de mon âme, je t'aime ma force que dieu vous préserve.*

*A mes chères sœurs « **ASSMA_MANEL _LOUBNA_FELLA_EMILY** » qui sont toujours à mes côtés et pour le courage qu'elles m'ont données afin de terminer ce travail. Merci mes chéries pour tout, surtout pour le beau sourire qui me préparait à maîtriser le travail. Je suis fier d'avoir des sœurs comme vous, je vous aime et que Dieu vous protège.*

*A toute ma famille « la famille **HARKAT** » et « la famille **BOUSMAHA** »*

*A mes meilleures amies **«NEILA , BATOUL , IKRAM , MAROUA FERIEL,YASMINE ,ABIR*** *et mes chères cousines **«Ikram, Warda, Feriel, Chirine, Nahla, Amira, Sarra ».***

*Sans oublier mon binôme «**SAMIHA**» et toute leur famille «**YOUSFI**».*

Ranya

Dédicace



A tous ceux qui Sont chers, ceux à qui je dois mon succès :

À Allah, le Tout-Puissant, merci de m'avoir donné la vie, la foi et d'avoir exaucé mes prières pour parvenir jusqu'à ce jour ;

Je dédie cette réussite à la mémoire de ma grand-mère ***YAMINA****, que Dieu ait son âme. Elle a semé dans mon cœur l'amour et la foi. Que Dieu l'accueille dans Son vaste Paradis. ;*

À ma merveilleuse mère, ***FARIDA****, qui a toujours cru en moi et m'a encouragée à poursuivre mes rêves. Sans toi, je n'aurais jamais acquis la force et la résilience nécessaires pour atteindre ce stade. Je t'aime, maman, et j'implore le Tout-Puissant de t'accorder une bonne santé ainsi qu'une longue et heureuse vie;*

mon père, ***ABDE ELNOURE****, ton soutien a été une lumière tout au long de mon parcours. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as consentis pour mon éducation ;*

À mes frères, ***WALID*** *et* ***AISSA****, pour leur soutien moral et leur confiance, qui m'ont permis de garder le cap dans les moments de doute et d'incertitude.*

À mes chères cousines ***DOUAA, ROUMAISSA, RANIA*** *et* ***AMIRA****.*

À mes chers amis ***YASSMINE, FERAILE, IKRAME, ABIR, MAROUA, ABDE ELHAAK, AYOUB*** *et* ***OUSSAMA****.*

À mes collègues et amies du laboratoire, ***NAZIHA*** *et* ***MAROUA****, pour leur aide et leur disponibilité.*

À mon binôme ***RANYA****, merci d'avoir été la meilleure version de toi-même et pour tous les moments partagés tout au long de cette aventure.*

Enfin, je dédie ce travail à moi-même. Après tant d'efforts, de persévérance et de sacrifices, il est temps d'être fière du chemin parcouru

Samiha

الملخص :
بهدف تحسين خصائصه (OSA) هدفت هذه الدراسة إلى التعديل الكيميائي للألجينات باستعمال أنهيدريد الأوكتينيل سكسينيك الوظيفية وتقييم إمكانيته كعامل استحلاب في المستحلبات الغذائية من نوع المايونيز. تم اعتماد طريقتين للتخليق، هما التسخين التقليدي والمعالجة بالموجات الدقيقة، مما أدى إلى الحصول على مشتقين هما Alg-OSA CMو Alg-OSA MM.
وتحديد التركيز ،(pH) وقياس الرقم الهيدروجيني ،(FTIR) تم توصيف المشتقات المحضّرة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء نجاح التعديل الكيميائي من خلال ظهور حزم مميزة لمجموعات الإستر، وكانت أكثر FTIR وأكدت نتائج .(CAC) الحرج للتجمع وهي أقل من تلك الخاصة ،Alg-OSA MM (0.28%) للمشتق CAC كما أظهرت قيمة .Alg-OSA MM وضوحًا في مشتق درجة تعديل أعلى تم الحصول عليها باستخدام تقنية الموجات الدقيقة ،Alg-OSA CM (0.37%) بالمشتق.
في تراكيب المايونيز لتقييم خصائصها الاستحلابية والتثبيتية. وتم توصيف المستحلبات Alg-OSA بعد ذلك، أُدمجت مشتقات ،المحضّرة من خلال دراسة خصائصها العيانية والمجهرية والريولوجية، بما في ذلك قياس الرقم الهيدروجيني، والناقلية الكهربائية واللزوجة، إضافة إلى اختبارات الثبات بالطرد المركزي وأثناء التخزين.
تمتلك تجانسًا بنيويًا أفضل، مع قطرات دهنية أصغر حجمًا وأكثر Alg-OSA أظهرت النتائج أن التراكيب المحتوية على مشتقات انتظامًا في التوزيع مقارنة بالمستحلبات المحضّرة باستعمال الألجينات الأصلي. كما سجلت المستحلبات المحضّرة باستعمال المشتقات الناتجة عن المعالجة بالموجات الدقيقة أفضل أداء من حيث الثبات والقدرة الاستحلابية، ويُعزى ذلك على الأرجح إلى ارتفاع درجة الاستبدال وتعزز التفاعلات الكارهة للماء.
نموذجي لمستحلبات المايونيز، مع تحسن (Rhéofluidifiant) كما كشفت الدراسات اللزوجية عن سلوك ريولوجي مميّع بالقص كعوامل استحلاب حيوية Alg-OSA ملحوظ في اللزوجة وثبات الأنظمة المحضّرة. وتبرز هذه النتائج الإمكانات الواعدة لمشتقات ومصدرها متجدد، مما يجعلها مرشحة لتطبيقات متنوعة في الصناعات الغذائية والدوائية والتجميلية.

الكلمات المفتاحية :
ا لتعديل الكيميائي، الموجات الدقيقة، الاستحلاب، المايونيز، الثبات، التركيز ،(OSA) الألجينات، أنهيدريد الأوكتينيل سكسينيك الحرج للتجمع

Résumé :
Ce travail a eu pour objectif la modification chimique de l’alginate par l’anhydride octénylsuccinique (OSA) afin d’améliorer ses propriétés fonctionnelles et d’évaluer son potentiel comme agent émulsifiant dans des émulsions alimentaires de type mayonnaise. Deux procédés de synthèse ont été utilisés : le chauffage conventionnel et le traitement assisté par micro-ondes, conduisant respectivement à l’obtention de deux dérivés, Alg-OSA CM et Alg-OSA MM. Les dérivés synthétisés ont été caractérisés par FTIR, mesure du pH et détermination de la concentration critique d’agrégation (CAC). Les analyses FTIR ont confirmé la modification chimique par l’apparition de bandes caractéristiques des groupements esters, plus marqué pour le dérivé ALG-OSA MM. La valeur de la CAC du dérivé Alg-OSA MM (0.28%), inférieure à celle du dérivé Alg-OSA CM (0.37%), confirme un degré de modification plus élevé obtenu par la méthode assistée par micro-ondes.
Les dérivés Alg-OSA ont ensuite été incorporés dans des formulations de mayonnaise afin d’évaluer leurs propriétés émulsifiantes et stabilisantes. Les émulsions préparées ont été caractérisées par l’étude de leurs propriétés macroscopiques, microscopiques et rhéologiques, incluant la mesure du pH, de la conductivité, de la viscosité ainsi que des essais de stabilité par centrifugation et au cours du stockage.
Les résultats obtenus montrent que les formulations contenant les dérivés Alg-OSA présentent une meilleure homogénéité microstructurale, avec des gouttelettes lipidiques plus fines et uniformément dispersées comparativement aux formulations à base d’alginate natif. Les émulsions formulées avec les dérivés obtenus par traitement micro-ondes ont présenté les meilleures performances en termes de stabilité et de pouvoir émulsifiant, probablement en raison d’un degré de substitution plus élevé et d’interactions hydrophobes renforcées. Les études viscosimétriques ont révélé un comportement rhéofluidifiant typique des émulsions de mayonnaise ainsi qu’une amélioration significative de la viscosité et de la stabilité des systèmes formulés.
L’ensemble des résultats met en évidence le potentiel des dérivés Alg-OSA comme agents émulsifiants biosourcés prometteurs pour des applications dans les domaines alimentaire, pharmaceutique et cosmétique.

Mots-clés :
Alginate, anhydride octénylsuccinique (OSA), modification chimique, traitement par micro-ondes, émulsification, mayonnaise, stabilité des émulsions, concentration critique d’agrégation.

Abstract :

This work aimed to chemically modify alginate using octenyl succinic anhydride (OSA) in order to improve its functional properties and evaluate its potential as an emulsifying agent in mayonnaise-type food emulsions. Two synthesis methods were employed: conventional heating and microwave-assisted treatment, leading respectively to the production of two derivatives, Alg-OSA CM and Alg-OSA MM. The synthesized derivatives were characterized by FTIR analysis, pH measurement, and determination of the critical aggregation concentration (CAC). FTIR analyses confirmed the chemical modification through the appearance of characteristic ester group bands, which were more pronounced for the ALG-OSA MM derivative. The lower CAC value of the Alg-OSA MM derivative (0.28%) compared to that of the Alg-OSA CM derivative (0.37%) confirms a higher degree of modification achieved by the microwave-assisted method.

The Alg-OSA derivatives were subsequently incorporated into mayonnaise formulations in order to evaluate their emulsifying and stabilizing properties. The prepared emulsions were characterized through the study of their macroscopic, microscopic, and rheological properties, including pH, conductivity, viscosity measurements, as well as stability tests by centrifugation and during storage.

The obtained results showed that formulations containing Alg-OSA derivatives exhibited better microstructural homogeneity, with finer and more uniformly dispersed lipid droplets compared to formulations prepared with native alginate. Emulsions formulated with derivatives obtained by microwave treatment showed the best performances in terms of stability and emulsifying capacity, probably due to a higher degree of substitution and enhanced hydrophobic interactions. Viscosimetric studies revealed a shear-thinning behavior typical of mayonnaise emulsions, along with a significant improvement in viscosity and stability of the formulated systems.

Overall, the results highlight the potential of Alg-OSA derivatives as promising bio-based emulsifying agents for applications in the food, pharmaceutical, and cosmetic industries.

Keywords:

Alginate, octenyl succinic anhydride (OSA), chemical modification, microwave-assisted treatment, emulsification, mayonnaise, emulsion stability, critical aggregation concentration .

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE II : Matériel et méthodes

Tableau II.1. Liste des appareils utilisés dans le travail expérimental.

Tableau II.2. Produits utilisés dans la modification chimique de l'alginate de sodium.

Tableau II.3. Produits utilisés dans la préparation des émulsions (mayonnaise).

Tableau II.4. Les caractéristiques de l'alginate de sodium.

Tableau II.5. Quelques propriétés physico-chimiques de la Gomme Xanthane.

Tableau II.6. Composition des différentes formules de mayonnaise.

Tableau II.7. Le rôle de chaque constituante dans notre émulsion**.**

CHAPITRE III : Résultat et discussion

Tableau III.1.les valeurs de pH des émulsions prépares.

Tableau III.2. Résultats des mesures de la conductivité des émulsions.

Tableau III.3. Résultats du test de stabilité par centrifugation des émulsions.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1.réaction de formation de liaison osidique entre deux oses.

Figure I.2. Différents types de liaisons rencontrées dans les polysaccharides.

Figure I.3. Structure d'un homopolysaccharide : Les glucanes des polymères de glucose.

Figure I.4.Structure d'un hétéropolysaccharide : alginate.

Figure I.5. Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse.

Figure I.6 . (a) *Japonica de Laminaria* , (b) *Hyperborea de Laminaria*, (c) *Pyrifera d*e *Macrocystis*, (d) *Digitata de Laminaria*, (f) *Nodosum d'Ascophyllum* .

Figure I.7. Monomères composant la chaîne d'alginate.

Figure I. 8. Séquence en monomères M et G rencontrées dans les chaînes d'alginate de sodium. Les dimères sont sous forme de bloc: G; M et MG de gauche à droite.

Figure I.9. Liaisons covalentes des ions calcium avec les résidus poly-G des polymères d'alginate.

Figure I.10. Rétention du calcium par un réseau tridimensionnel de segments poly-M ou poly-G définissant une structure de type "egg-box".

Figure I.11. Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium.

Figure I.12.Estérification de l'alginate en présence d'alcool.

Figure I .13. Amidation d'alginate par carbodiimide.

Figure I.14. Oxydation de l'alginate de sodium par le NaIO4 et formation de Na alginate oxydée sur la chaine principale

Figure I.15. Sulfatation d'alginate de sodium.

Figure I.16.type d'émulsion selon la phase dispersée et la phase dispersante.

Figure I.17. Les deux types d'émulsion.

Figure I.18. Les deux types d'émulsion doubles

Figure I.19. Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion conventionnelle.

Figure I.20. Les différents types d'instabilité des émulsions.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Figure II.2. Dispositif expérimental de la réaction d'estérification (Montage à reflux).

Figure II. 3. Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FTIR.

Figure II. 4.les étapes des formulations des mayonnaises.

Figure II.5. Le microscope optique utilisé lors du contrôle microscopique.

Figure II.6. Mesure de la viscosité

CHAPITRE III : Résultat et discussion

Figure III.1. Spectres FTIR de l'Alginate natif (noir), Alginate-OSA MM (rouge), Alginate-OSA CM (bleu).

Figure III.2. Variation de la conductivité en fonction des concentrations de ALG-OSA MM, ALG-OSA CM.

Figure III.3. Mesures de pH des solutions d'alginate natif et de ses dérivés aux concentrations de 0.75 et 1 %.

Figure III.4. Structure chimique de l'OSA-Alginate.

Figure III.5. Aspect macroscopique des différentes émulsions (Mayonnaises).

Figure III.6. Aspect microscopique de l'émulsion F1 (×40).

Figure III.7. Micrographie de la formule d'émulsion à base de gomme xanthane F2 (×40).

Figure III.8. Images microscopiques (×40) des émulsions à base d'alginate natif F3 (0.75 %) et F4 (1 %).

Figure III.9. Images microscopiques (×40) des émulsions à base de gomme xanthane (1 %) et d'alginate natif F5 (0.75 %) et F6 (1 %).

Figure III.10. Images microscopiques (×40) des émulsions à base d'alginate modifié ALG-OSA CM aux concentrations de 0.75 % (F7) et 1 % (F8).

Figure III.11. Images microscopiques (×40) des émulsions à base d'alginate modifié ALG-OSA MM aux concentrations de 0.75 % (F9) et 1 % (F10).

Figure III.12. Images microscopiques de la distribution de taille de phase dispersée d'émulsion 60 % huile F11.

Figure III.13. Image des formules F1 à F11 après centrifugation.

Figure III.14. Profil d'écoulement viscosimétrique des mayonnaises préparées.

Figure III.15. Viscosité des émulsions aux deux vitesses de : (A) 10 tr/min et (B) 100 tr/min.

ALG : alginate

TBAOH :hydroxyde de tétrabutylammonium

alginate-TBA: alginate de tétrabutylammonium

DCC : N,N-dicyclohexylcarbodiimide

DMAP : 4-diméthylaminopyridine

EDC-HCl : 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimid

NHS : N-hydroxysuccinimide

CMPI : l'iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium

NaIO4 : l'iodate de sodium

OSA : anhydride succinique de 2-octén-1-yle

ALG-OSA : alginate estérifie par OSA

E : eau

H : huile

MM : méthode de chauffage par microonde

CM : méthode conventionnelle de chauffage

CAC : concentration d'agrégation critique

DS : degré de substitution

GX : Gomme xanthane

REMERCIEMENTS **DEDICACES** **RESUME** **LISTE DES FIGURES** **LISTE DES TABLEAUX** **LISTE DES ABREVIATIONS** **TABLE DE MATIERE**	
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	03
I .1. Introduction	03
I.2. GENERALITES SUR POLYSACCHARIDES	03
I.2.1. Définition	03
I.2.2. Classification des polysaccharides	04
I.2.2.1. Selon leur charge on compte	04
I.2.2.2. Selon leurs structures	04
I.2.2.3. Selon leur origine	05
I.2.3. Dispersion des polysaccharides	06
I.2.4 Propriétés fonctionnelles des polysaccharides	07
I.3.Etude sur l'Alginate	08
I .3.1. Historique	08
I.3.2. Sources d'alginate	09
I.3.3. Structure chimique et organisation moléculaire d'alginate	10
I.3.4. Propriétés des Alginates	11
I.3.4.1. Propriétés biologiques	11
I.3.4.2. Propriétés physiques	12
I.4.Modification des alginates	14

I.4.1. Modification du groupe carboxyle	14
I.4.1.1. Estérification	14
I.4.1.2. Amidation	16
I.4.2. Modification des groupes hydroxyle	17
I.4.2.1. Oxydation	17
I.4.2.2. Sulfatation	17
I.4.2.3. Estérification	18
I.5. Applications industrielles des alginates	18
I.5.1. Industrie textile	18
I.5.2. Industrie papetière	19
I.5.3. Industrie pharmaceutique	19
I.5.4. Industrie alimentaire	19
I.5.4.1. Propriétés d'épaississement	19
I.5.4.2. Alginate comme émulsifiant	20
I.5.4.3. Propriétés d'encapsulation	20
I.6. GENERALITES SUR LES EMULSIONS	21
I.6.1. Définition	21
I.6.2. Types d'émulsions	21
I.6.3. Instabilité des émulsions	23
I.6.4. Emulsifiants et leurs Rôle	24
I.7. Emulsions alimentaires : « Mayonnaise »	25
I.7.1. Définition	25
I.7.2. Procédé de préparation de la mayonnaise	25
I.7.3. Tradition et industrialisation de la mayonnaise	26
I.7.3.1. Contrôle microbiologique	26
I.7.3.2. Contrôle de la stabilité chimique	27
I.7.3.3. Contrôle de la stabilité physique de l'émulsion	27
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	28

II.1. Introduction	28
II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS	28
II.2.1. Appareillage	28
II.2.2. Produits chimiques	29
II.2.3. Biopolymères utilisés	30
II.3. Modification chimique de l'alginate par estérification	31
II.3.1. Principe	31
II.3.2. Protocole de modification de l'alginate	32
II. 4. Caractérisation physico-chimique des Alginate-OSA	33
II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	33
II.4.2. Détermination de la concentration d'agrégation critique (CAC) par conductimétrie	34
II.4.3. Mesure du pH	35
II.5. Formulation des émulsions à base d'Alginate-OSA sous forme de mayonnaise allégée en matière grasse	35
II.5.1. Préparation des émulsions	35
II.6. Caractérisation des émulsions	39
II.6.1. Aspect macroscopique	39
II.6.2. Aspect microscopique	39
II.6.3. Mesure du pH	39
II.6.4. Sens de l'émulsion	39
II.6.5. Stabilité	40
II.6.5.a. Par centrifugation	40
II.6.5.b. Stabilité prolongée	40
II.6.6. Test de viscosité	40
II.7. Conclusion	41
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS	42

III.1. Introduction	42
III.2. ANALYSE INFRAROUGE	42
III.3. DETERMINATIONDE DE LA CONCENTRATION D'AGREGATION CRITIQUE (CAC)	44
III.4. MESURE DU pH	45
III.5. POUVOIR EMULSIFIANT : APPLICATION A LA FORMULATION D'UNE MAYONNAISE	47
III.5.1. Aspect Macroscopique	47
III.5.2. Aspect Microscopique	48
III.5. 3. pH des émulsions	54
III.5.4. Sens de l'émulsion	55
III.5.5. Stabilité	56
III.5.5.a. Par centrifugation	56
III.5.5.b. Stabilité prolongée	58
III.5.6. Test de viscosité	59
CONCLUSION GENERALE	63
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères naturels constituent une vaste famille de macromolécules d'origine biologique, généralement classées en trois grandes catégories : les polysaccharides, les protéines et les acides nucléiques. Parmi eux, les polysaccharides occupent une place importante en raison de leur abondance, de leur diversité structurale et de leurs multiples applications industrielles. Ils sont définis comme des structures glucidiques polymériques constituées d'unités mono-osidiques répétitives reliées entre elles par des liaisons glycosidiques. Ces biopolymères proviennent généralement, de ressources renouvelables et largement répandues dans la nature, telles que les végétaux (cellulose, amidon, alginate), les animaux (chitine, acide hyaluronique) ainsi que les microorganismes (xanthane, pullulane, dextrane) [1].

Grâce à leurs propriétés fonctionnelles et rhéologiques particulièrement intéressantes, les polysaccharides occupent une place importante dans de nombreux secteurs industriels, notamment les industries alimentaires, pharmaceutique et biomédicale. Ces biopolymères possèdent une aptitude remarquable à modifier la texture et la stabilité des systèmes dispersés grâce à leurs capacités épaississantes, gélifiantes, stabilisantes et émulsifiantes. Par ailleurs, les polysaccharides présentent de nombreux avantages en tant que biopolymères naturels, parmi lesquels leur biodégradabilité, leur biocompatibilité, leur faible toxicité ainsi que leur stabilité chimique [2]. En outre, ces macromolécules possèdent généralement un caractère hydrophile et hydrosoluble, favorisant leur dispersion et leur incorporation dans les systèmes aqueux. Ces propriétés confèrent aux polysaccharides un intérêt considérable pour le développement de formulations fonctionnelles et de matériaux biosourcés destinés à diverses applications industrielles.

Cependant, malgré leurs propriétés intéressantes, la majorité des polysaccharides présentent une faible activité interfaciale en raison de leur caractère fortement hydrophile. Cette limitation réduit leur efficacité dans certaines applications nécessitant une adsorption efficace à l'interface huile/eau, en particulier dans la stabilisation des émulsions. Afin de surmonter cette contrainte, plusieurs stratégies de modification chimique ont été développées. Parmi celles-ci, l'introduction de groupements hydrophobes dans la structure des polysaccharides constitue une approche prometteuse permettant de conférer à ces biopolymères un caractère amphiphile. Cette modification améliore leur aptitude à s'adsorber aux interfaces et renforce leurs propriétés émulsifiantes et stabilisantes.

Dans ce contexte, l'alginate suscite un intérêt particulier. Ce polysaccharide naturel, extrait principalement des algues brunes, est constitué d'unités d'acide β-D-mannuronique (M) et d'acide α-L-guluronique (G), réparties le long de la chaîne polymérique selon différentes séquences structurales. L'alginate est largement reconnu pour ses propriétés épaississantes, gélifiantes et filmogènes, ce qui explique son utilisation dans de nombreuses applications alimentaires et pharmaceutiques. Néanmoins, sous sa forme native, l'alginate présente une faible affinité pour les interfaces huile/eau, limitant ainsi son efficacité en tant qu'agent émulsifiant.

L'objectif principal de ce travail consiste donc à réaliser une modification chimique de l'alginate par l'anhydride octénylsuccinique (OSA) afin d'améliorer ses propriétés fonctionnelles. Cette modification permet l'introduction de chaînes hydrophobes au sein de la structure macromoléculaire de l'alginate, conduisant à l'obtention d'un biopolymère amphiphile possédant des propriétés physico-chimiques améliorées, notamment une meilleure activité interfaciale et une capacité accrue à stabiliser systèmes dispersés, particulièrement dans les émulsions alimentaires.

Afin d'évaluer les performances fonctionnelles de l'alginate modifié, son application dans un système de type mayonnaise allégée en matières grasses, sera étudiée et comparée à celle de l'alginate natif.

Dans cette optique, Le présent mémoire a été structuré en trois parties principales :

La première partie, correspondant au chapitre I, est consacrée à une étude bibliographique portant sur les polysaccharides, l'alginate, les différentes méthodes de modification chimique ainsi que les applications de l'alginate dans le domaine alimentaire. Cette partie aborde également les émulsions alimentaires, avec un intérêt particulier accordé aux systèmes de type mayonnaises.

La deuxième partie présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisés pour la synthèse et la caractérisation de l'alginate modifié. Les différentes techniques analytiques employées, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), y sont décrites. Cette partie traite également de l'application de l'alginate modifié dans la formulation de la mayonnaise.

La troisième partie regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, leur interprétation ainsi que leur discussion. Une attention particulière est portée aux propriétés physico-chimiques des dérivés synthétisés et au comportement des émulsions formulées, notamment en termes de stabilité et de propriétés fonctionnelles.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I .1. Introduction

Un polymère est une macromolécule qui se compose d'unités répétitives appelées monomères, lorsque les monomères sont identiques on parle d'homopolymères mais au contraire, lorsqu'au moins deux unités monomériques sont différentes il s'agit plutôt de copolymères. Ces unités sont reliées entre elles par des liaisons covalentes. Il existe deux grandes classes de polymères : les naturels et les synthétiques. Lorsque les polymères sont d'origine naturelle on parle de biopolymères, tels que les protéines et les polysaccharides **[3,4].**

Dans l'industrie alimentaire, le choix s'oriente le plus souvent vers les biopolymères, car ils présentent de nombreux avantages : ils sont économiques, largement disponibles, non toxiques et, surtout, d'origine naturelle, ce qui les rend compatibles avec un usage alimentaire, biodégradables et généralement sans danger pour le consommateur.

Les polysaccharides appartiennent à la catégorie des fibres alimentaires et peuvent également être utilisés comme alternatives aux matières grasses dans l'élaboration de certains produits alimentaires à faible valeur calorique. En fonction du type de produit et de l'effet technologique recherché, différents polysaccharides issus de sources variées peuvent être employés. Ils peuvent provenir de sources végétales (cellulose, pectine, amidon), algales (agar-agar, alginate, carraghénanes) ou microbiennes (gomme gellan, gomme xanthane, alginate**)[5].**

Le présent chapitre a pour objectif de présenter l'ensemble des notions théoriques nécessaires à la réalisation de ce travail. Il débutera par une introduction aux polysaccharides, avec un focus particulier sur l'alginate, avant d'aborder les alginates modifiés et les différentes méthodes de modification utilisées pour améliorer leurs propriétés physico-chimiques et fonctionnelles. Enfin, seront discutées les principales applications de l'alginate dans l'industrie alimentaire, notamment comme agent gélifiant, épaississant, stabilisant et encapsulant dans divers produits alimentaires.

I.2. GENERALITES SUR POLYSACCHARIDES

I.2.1. Définition :

Les polysaccharides, également appelés polyosides ou glycanes, sont des polymères de haut poids moléculaire formés par la condensation d'un grand nombre d'oses. Chaque ose est lié à son voisin par une liaison osidique, formée par l'élimination d'une molécule d'eau entre l'hydroxyle hémiacétalique en C1 d'un ose et l'un des hydroxyles de l'autre molécule osidique **[6].**

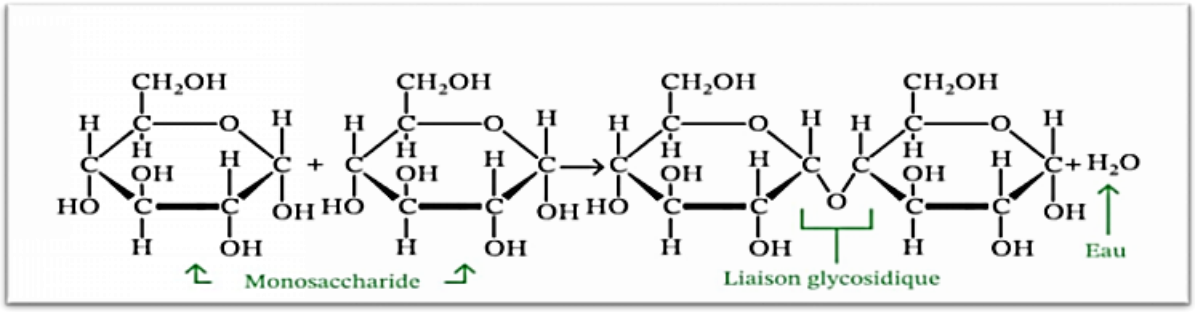


Figure I.1.réaction de formation de liaison osidique entre deux oses **[7].**

Ces polymères constituent un groupe hétérogène de molécules aux compositions multiples et variées, de longueurs différentes, et les liaisons glycosidiques peuvent avoir la configuration α ou β **[8].**

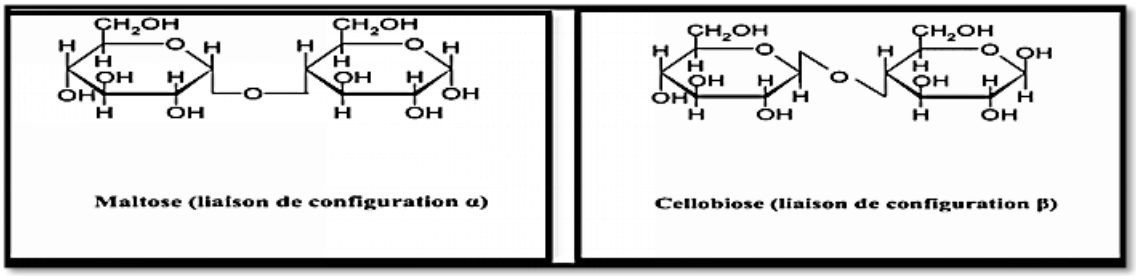


Figure I.2. Différents types de liaisons rencontrées dans les polysaccharides **[8].**

I.2.2. Classification des polysaccharides :

Comme tous les polymères, les polysaccharides peuvent être classés selon plusieurs critères, notamment :

I.2.2.1. Selon leur charge on compte :

Selon la nature des groupements ionisables portés par la chaine polymérique, on distingue :

- Les polysaccharides anioniques : Gomme arabique et pectine.
- Les polysaccharides cationiques : Chitosane.
- Les polysaccharides neutres : Amidon.

I.2.2.2. Selon leurs structures :

Selon la nature des unités osidiques constitutives, les polysaccharides peuvent être classés en homopolysaccharides et hétéropolysaccharides.

a. Homopolysaccharides :

Les homopolysaccharides sont constitués d'un seul type de monosaccharide. Ils peuvent être classés selon la nature de cette unité monosaccharidique **[10].**

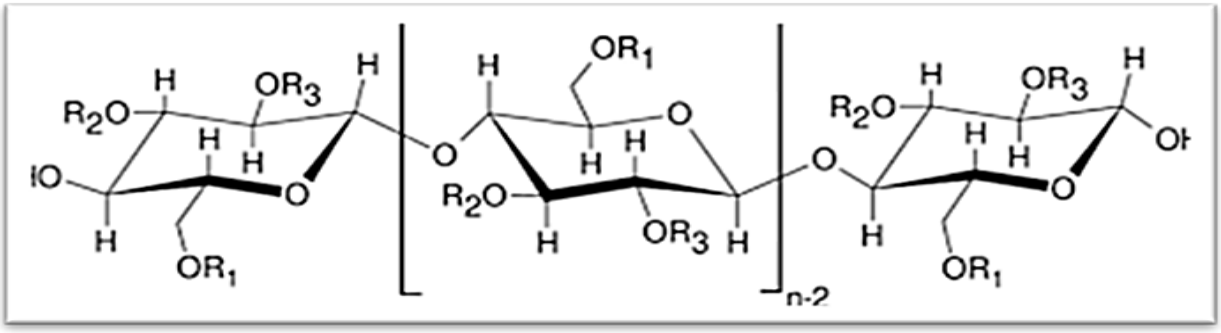


Figure I.3. Structure d'un homopolysaccharide : Les glucanes des polymères de glucose.

b. Hétéropolysaccharides :

Les hétéropolysaccharides contiennent plusieurs types de monosaccharides. Ce sont des molécules de haut poids moléculaire comprenant au moins deux unités osidiques différentes, organisées selon un motif de base répété le longe de la chaine polymérique **[11].**

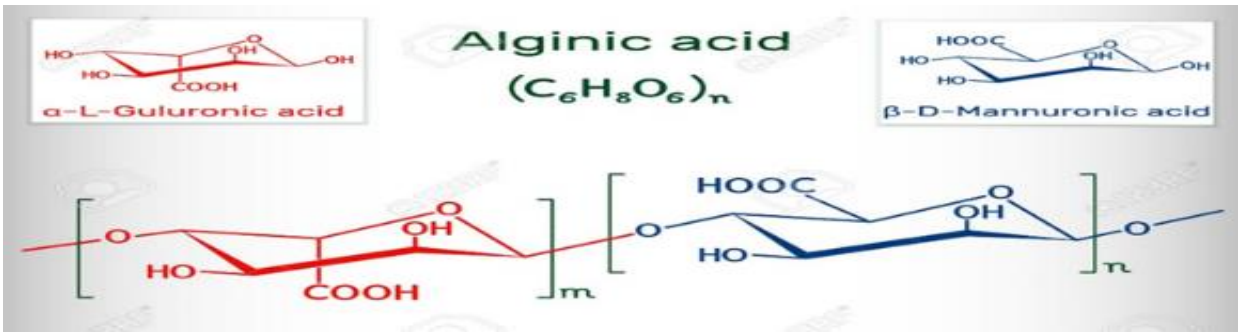


Figure I.4.Structure d'un hétéropolysaccharide : alginate **[12].**

I.2.2.3. Selon leur origine :

1. Polysaccharides d'origine animale :

Les polysaccharides d'origine animale 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 leurs propriétés fonctionnelles tel que le glycogène qui est un homopolysaccharide de réserve utilisé comme source de carbone et d'énergie par les animaux et les bactéries **[13].**

2.Polysaccharides d'origine végétale :

Les polysaccharides végétaux constituent une part majeure de la biomasse, car ils entrent dans la composition principale des parois cellulaire des plantes. Ils peuvent être classés en deux grandes catégories selon leur faction :les polysaccharides de réserve et les polysaccharides structuraux **[15].**

a. Polysaccharides de réserve :

Ces polysaccharides servent de source d'énergie pour les êtres vivants. Le glucose est le principal monosaccharide énergétique, sous forme d'amidon chez les végétaux et de glycogène chez les animaux **[15].**

b. Polysaccharides structuraux

Ces carbohydrates participent à la formation des structures organiques. Par exemple, la cellulose contribue à la solidité des tissus de soutien chez les végétaux, tandis que la chitine remplit cette fonction chez les animaux. Certains polysaccharides interviennent également dans la composition de la capsule entourant certaines bactéries **[15].**

3. Polysaccharides d'origine microbienne :

Les polysaccharides microbiens sont des polysaccharides produits par des Microorganismes. Comme ils sont majoritairement excrétés, on les désigne usuellement par le nom d'exopolysaccharides. Les exopolysaccharides peuvent être physiquement liés à la Cellule (capsule) ou excrétés sous forme diffuse dans le milieu « slime »**[16].**

Parmi les polysaccharides bactériens les plus utilisés : Le xanthane, gellane et hyaluronane.

I.2.3. Dispersion des polysaccharides :

Les polysaccharides se caractérisent par une forte affinité pour l'eau, attribuable à la présence de nombreux groupements hydroxyles le long de leurs chaînes polymériques. Cette propriété hydrophile leur confère une capacité élevée d'absorption d'eau, entraînant un gonflement pouvant atteindre jusqu'à dix fois leur volume initial, à l'origine de leurs importantes propriétés de rétention d'eau **[17].**

Le processus de dispersion des polysaccharides en milieu aqueux s'opère selon plusieurs étapes successives. Dans un premier temps, les particules solides s'hydratent et gonflent par pénétration de l'eau au sein de leur structure. Cette étape est suivie par une solubilisation progressive des chaînes polymériques, conduisant à l'obtention d'un système homogène et stable **[17].** Une dispersion efficace nécessite l'individualisation préalable des grains afin de

favoriser une hydratation uniforme. À cet effet, l'emploi d'agents dispersants ou l'incorporation graduelle de la poudre dans le solvant sous agitation soutenue permet de limiter l'agglomération des particules et la formation de grumeaux.

La solubilité des polysaccharides est fortement dépendante de leur organisation structurale. Les chaînes ramifiées présentent généralement une meilleure solubilité en raison de leur accessibilité accrue à l'eau. De plus, les polysaccharides porteurs de groupes ioniques sont solubles sous forme saline, tandis qu'ils peuvent devenir insolubles en milieu acide en raison de la neutralisation des charges électrostatiques, ce qui réduit leur interaction avec le solvant **[18].**

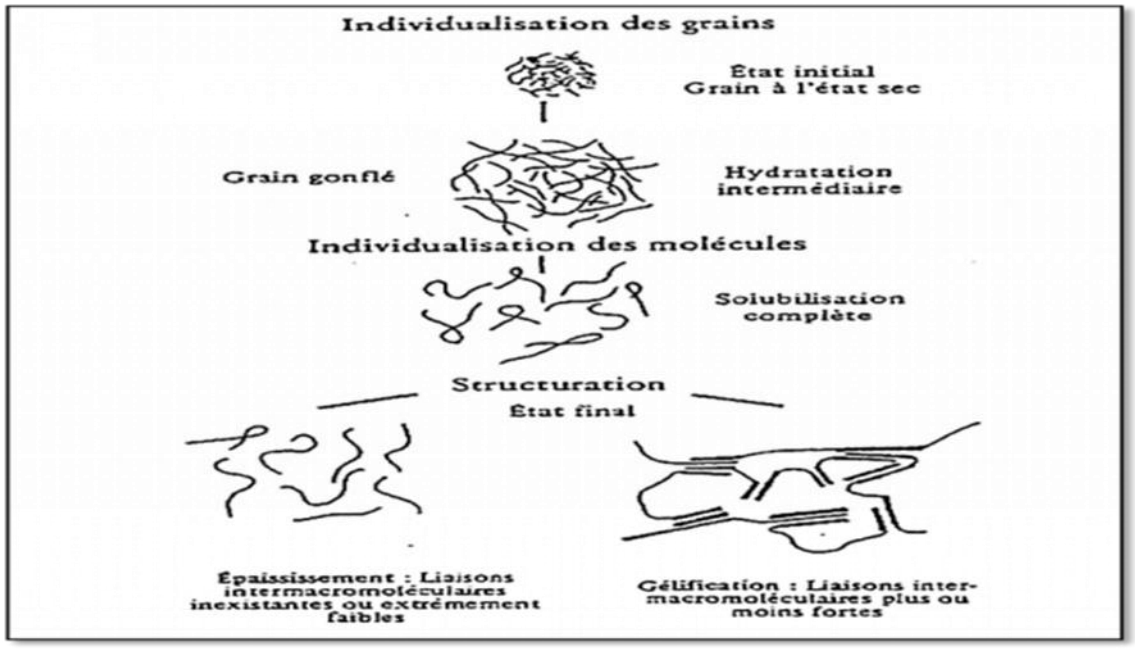


Figure I.5. Dispersion de poudres de polysaccharides dans une solution aqueuse **[19].**

I.2.4 Propriétés fonctionnelles des polysaccharides :

Les polysaccharides présentent diverses propriétés fonctionnelles exploitées dans de nombreux domaines industriels, notamment alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. Ces propriétés sont liées à leur structure moléculaire, leur poids moléculaire et leur capacité à interagir avec l'eau et d'autres composés.

I.2.4.1 Propriétés rhéologiques et viscosité :

Les polysaccharides peuvent générer des viscosités élevées à faibles les formulations alimentaires et cosmétiques. Leurs solutions peuvent également présenter un comportement

pseudo-plastique et thixotrope, caractéristique exploitée dans des produits tels que les peintures et les gels **[20]**

I.2.4.2 Rétention d'eau :

Les polysaccharides possèdent des groupements hydroxyles et polaires capables de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Cette propriété permet une forte rétention hydrique, utile en pharmacologie et dans les formulations cosmétiques pour maintenir l'hydratation et la texture des produits **[20].**

I.2.4.3 Propriétés adhésives :

Grâce à leurs groupements fonctionnels, les polysaccharides peuvent interagir avec diverses surfaces, conférant des propriétés adhésives. Cela est exploité dans les formulations d'encres, de revêtements et de cosmétiques **[20].**

I.2.4.4 Dégradation mécanique et stabilité :

Sous des sollicitations mécaniques importantes (forts cisaillements), les chaînes de polysaccharides peuvent subir une dégradation mécanique (dépolymérisation), entraînant des modifications des propriétés rhéologiques des solutions. Cette caractéristique est un facteur clé à considérer lors de leur utilisation industrielle **[20].**

I.3.Etude sur l'Alginate

I .3.1. Historique :

Les premières expériences sur l'extraction des alginates à partir d'algue brune, ont été réalisées par le chimiste anglais E. C. Stanford à la fin du 19ème siècle. En 1883, il découvrit une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés, qu'il appela « algine ». Son brevet explique que l'alginate peut être obtenu en immergeant les algues dans de l'eau ou dans un acide dilué, puis extrait avec du carbonate de sodium et précipité à l'aide d'une solution acide **[19].** Plus tard, en 1886, il l'identifie comme acide et la rebaptisa acide alginique. Il en conçut quelques applications industrielles, notamment dans le domaine alimentaire pour épaissir et gélifier des solutions : soupes, gelées … etc. Ce n'est qu'à partir des années 1930 que la première structure d'acide alginique fut proposée par Nelson **[21].**

La production industrielle des alginates s'est développée ensuite aux Etats Unis USA dans les années 1930. La seconde guerre mondiale a largement favorisé le développement et l'utilisation des alginates dans divers domaines.

Aujourd'hui, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle **[22].** Ce polysaccharide est utilisé dans le secteur agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique car il possède de nombreuses propriétés intéressantes : épaississant, stabilisant, gélifiant.

I.3.2. Sources d'alginate :

Les alginates qui sont disponibles dans le commerce sont obtenus à partir des algues brunes du genre *Phaeophyceae ,Laminaria hyperborea ,Laminaria digitata , Laminaria japonica ,Laminaria saccharina ,Ascophyllum* et *Macrocystis pyrifera* **[23].**

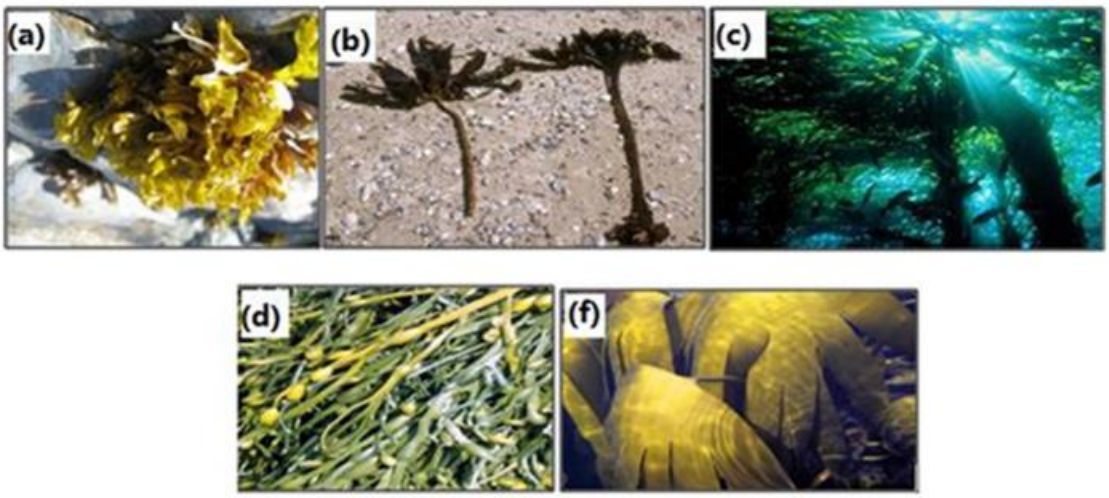


Figure I.6. (a) *Japonica de Laminaria* , (b) *Hyperborea de Laminaria*, (c) *Pyrifera de Macrocystis,* (d) *Digitata de Laminaria*, (f) *Nodosum d'Ascophyllum* **[24].**

Ce polysaccharide a été reconnu comme composant structural des algues brunes marines où il constitue jusqu'à 40% de la matière sèche. La présence de l'alginate dans les algues lui fournit la flexibilité ; de plus, il agit comme réservoir d'eau empêchant la déshydratation **[24].**

Il existe aussi, certaines bactéries telles qu'*Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas*, susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation **[25].**

L'extraction de l'alginate des algues repose sur la solubilité dans l'eau de ce polymère. L'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium Na^+ ou le potassium K^+ sont solubles. Ainsi, des changements de pH permettent sa purification et la séparation d'avec les autres composants **[26].**

Les principales étapes du processus d'extraction de l'alginate, sont **[26]** :

1. Prétraitement : les algues sont lavées plusieurs fois à l'eau puis rincées à l'eau distillée, de façon à retirer d'éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et broyées finement.

2. Purification : la poudre d'algue est traitée avec une solution diluée d'acide, capable de dissoudre les sucres autres que l'alginate.

3. Extraction : l'acide alginique est redissous dans une solution légèrement basique de NaHCO3 sous forme d'alginate de sodium alors que les protéines encore présentes en solution sont hydrolysées.

4. Récupération : la solution est alors filtrée et un ajout d'éthanol permet de précipiter spécifiquement l'alginate, celui-ci étant insoluble dans ce solvant contrairement aux acides aminés issus des protéines précédemment hydrolysées.

I.3.3. Structure chimique et organisation moléculaire d'alginate :

L'alginate fait partie de la famille des copolymères : il est constitué de deux unités monosaccharidiques : l'acide ß-D-mannuronique et l'acide α-L-guluronique. Il s'agit donc d'un polyuronide. Ces acides sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques du type β-(1,4) et distribués de façon spontanée **[27].**

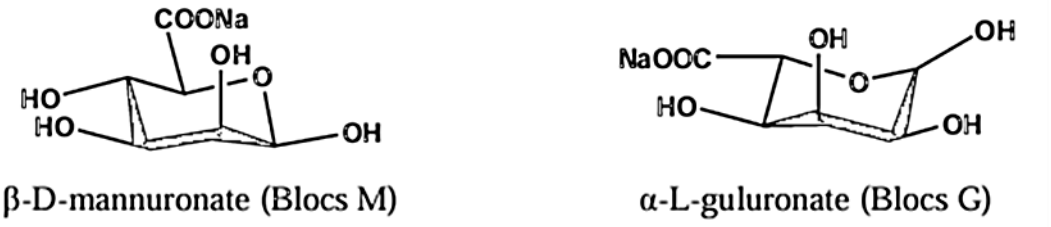


Figure I.7. Monomères composant la chaîne d'alginate.

Les alginates sont donc considérés comme de vrais copolymères à bloc composés de régions homopolymères **[24] :**

- ✓ Un bloc homopolymère de résidus guluronates -G-G-G-G-, appelé bloc G.
- ✓ Un bloc homopolymère de résidus mannuronates -M-M-M-M-, appelé bloc M.
- ✓ Un bloc des résidus mannuronates et guluronates -M-G-M-G-, appelé bloc MG ou GM.

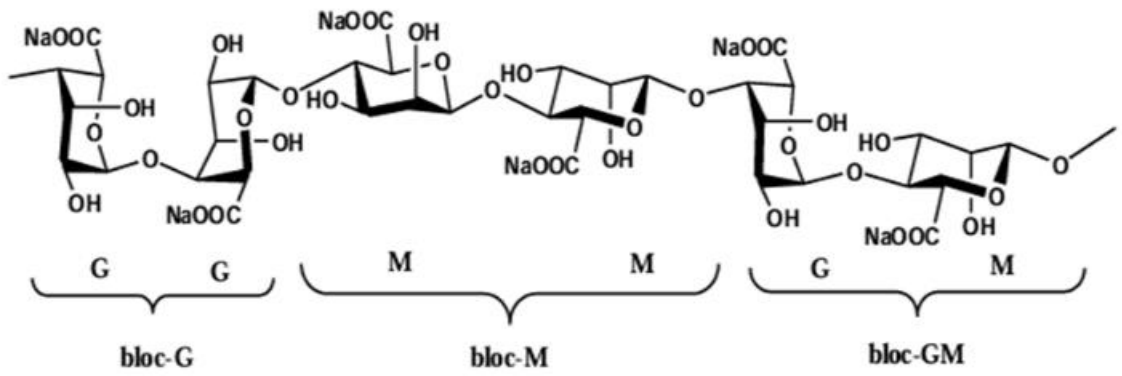


Figure I. 8. Séquence en monomères M et G rencontrées dans les chaînes d'alginate de sodium. Les dimères sont sous forme de bloc: G; M et MG de gauche à droite **[24].**

I.3.4. Propriétés des Alginates :

I.3.4.1. Propriétés biologiques :

I.3.4.1.1. Biocompatibilité :

Un matériau est qualifié de biocompatible lorsqu'il n'induit pas de réaction inflammatoire au niveau des tissus et qu'il est bien toléré par les cellules **[28]** Toutefois, la biocompatibilité de l'alginate demeure discutée, car l'influence précise de sa composition et de ses propriétés physicochimiques sur la réponse inflammatoire n'est pas encore totalement élucidée **[29]**. En effet, l'alginate issu de sources naturelles peut renfermer diverses impuretés, telles que des métaux lourds, des endotoxines, des protéines ou encore des composés polyphénoliques **[30]** . Néanmoins, des travaux menés par Orive ont démontré que l'emploi d'un alginate hautement purifié, obtenu par plusieurs étapes d'extraction, ne provoque pas de réponse inflammatoire significative **[31].**

I.3.4.1.2. Agent cicatrisant :

Les alginates possèdent une activité cicatrisante liée à leur capacité à stimuler la production de molécules impliquées dans la réparation tissulaire **[31].** Les alginates riches en unités mannuroniques semblent particulièrement efficaces **[32],** tandis que cette activité dépend aussi du degré de purification du polymère **[33].**

I.3.4.1.3. Agent absorbant :

Les alginates sont des hydrogels reconnus pour leur forte capacité d'absorption d'eau, pouvant atteindre jusqu'à 300 fois leur propre masse **[34].** Cette propriété repose sur deux mécanismes principaux : l'absorption inter-fibres, correspondant à la rétention du fluide entre les fibres, et l'absorption intra-fibres, liée à la pénétration du fluide au sein même de la structure fibreuse **[35].**

I.3.4.2. Propriétés physiques :

I.3.4.2.1. Comportement en solution :

La solubilité de l'alginate de sodium dans l'eau est influencée par sa force ionique. En effet, quand la force ionique de la solution change, la conformation des chaines du polymère change et donc la viscosité change également. De plus, une augmentation de la force ionique entraine une diminution de la solubilisation de l'alginate, ainsi, il est préférable de solubiliser dans un premier temps l'alginate dans l'eau pure avant d'y ajouter une espèce ionique sous agitation **[36].**

Le pH de la solution joue également un rôle dans la solubilisation de l'alginate. Le pKa de l'acide mannuronique est de 3,38 et celui de l'acide guluronique est de 3,65. Dans le cas où le pH de la solution contenant l'alginate est inférieur aux pKa des deux acides, la formation d'hydrogel est possible **[37].**

La viscosité est également un paramètre influençant la solubilité des alginates liée à son tour à la conformation des chaines du polymère. Une chaine est d'autant plus flexible que sa viscosité diminue. Ce phénomène est facilement observé dans le cas des alginates lors de l'ajout d'un sel, celui-ci va diminuer les répulsions et tend à rapprocher les chaines entre elles, ce rapprochement des chaines donne lieu à l'augmentation de la viscosité de la solution **[38].**

I.3.4.2.2. Gélification :

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement, ayant la capacité de former un Hydrogel en présence de cations divalents ou trivalents. Cette méthode de gélification, dite Ionotropique, met en jeu des interactions entre les charges des cations et les fonctions Carboxylates portés par les chaînes d'alginate.

La gélification ionotropique de l'alginate est liée à son affinité pour certains ions par Formation de liaisons sélectives **[39, 40].** En effet, les chaines de polymère d'alginate Interagissent avec les cations bivalents (Ca^{2+}) ou trivalents (Fe^{3+}, Al^{3+}) pour former des hydrogels. L'affinité de l'alginate vis-à-vis des ions bivalents diminue dans l'ordre suivant : Pb> Cu> Cd> Ba> Sr> Ca> Co, Ni, Zn> Mn **[41].** Le calcium Demeure le cation le plus couramment utilisé pour induire la formation de gel d'alginate.

Les ions calcium s'associent préférentiellement aux fragments poly-guluronate plutôt qu'aux fragments poly-mannuronate. En effet, les blocs poly-guluronate, en raison de leur conformation spatiale, permettent une chélation plus énergétique des ions. Ces derniers sont retenus dans une « cage » et interagissent avec les fonctions carboxylates et les atomes

d'oxygène des fonctions hydroxyles. Les ions calcium sont beaucoup mieux retenus que par de simples liaisons ioniques

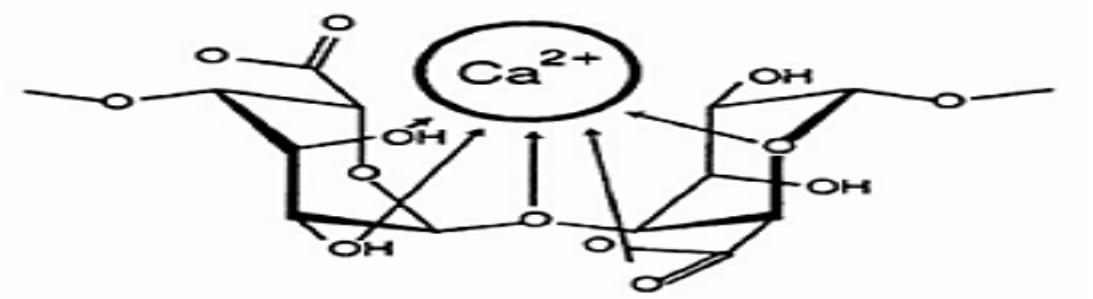


Figure I.9. Liaisons covalentes des ions calcium avec les résidus poly-G des polymères d'alginate **[42].**

Cet enchaînement régulier de type « boite à œufs » se reproduit périodiquement. Il se forme un réseau tridimensionnel à zones organisées reliées par les segments poly-M ou poly-(M-G).



Figure I.10. Rétention du calcium par un réseau tridimensionnel de segments poly-M ou poly-G définissant une structure de type "egg-box" **[43].**

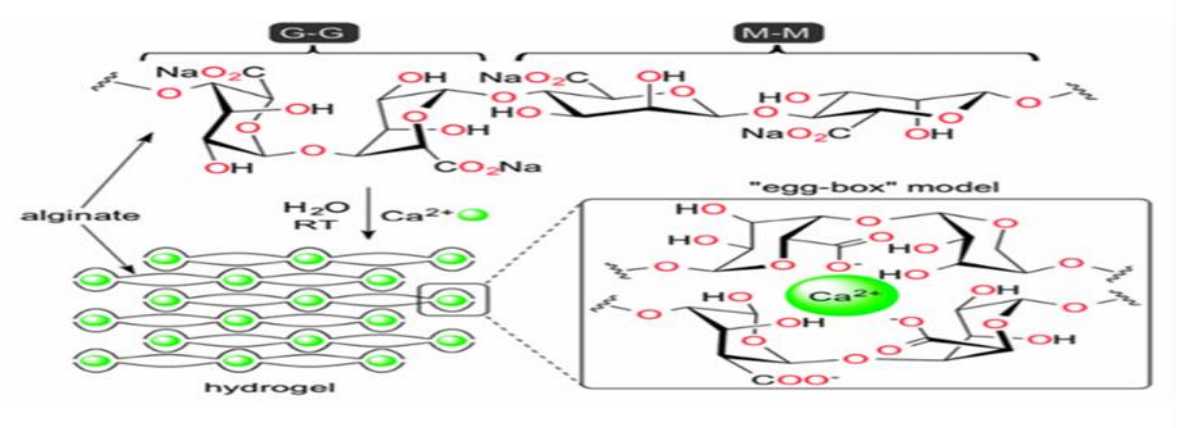


Figure I.11. Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium **[44].**

Pour obtenir un gel homogène, il faut ajouter du chlorure de sodium à la solution de chlorure de calcium qui sert à gélifier l'alginate, ainsi qu'à la solution d'alginate. Ainsi l'alginate n'a

plus tendance à se déplacer vers la zone de gélification, car la présence d'ions sodium conduit à un équilibre des charges.

I.4.Modification des alginates

La composition chimique de l'alginate, abondant en groupes hydroxyle et carboxyle, présente plusieurs points réactifs qui autorisent des réactions de fonctionnalisation. Ces changements pourraient affecter ses caractéristiques physicochimiques, comme la capacité de dissolution, l'hydrophobicité, la stabilité mécanique et le comportement en matière de gonflement. Elles peuvent être effectuées par réticulation physique (en particulier ionique) ou par modification chimique spécifique des groupes fonctionnels **[45].**

En règle générale, ces modifications structurelles ont pour but d'ajuster les caractéristiques du matériau selon les besoins de l'application. On utilise donc les alginates modifiés dans les systèmes de libération contrôlée de médicaments, la bio-ingénierie tissulaire, l'encapsulation cellulaire, ainsi que dans les secteurs alimentaires, environnemental et biomédical.

I.4.1. Modification du groupe carboxyle :

Les groupes carboxyle (-COOH) de l'alginate peuvent subir des transformations chimiques qui modifient ses propriétés, notamment la solubilité, l'hydrophobicité et la capacité de réticulation ionique. Deux réactions principales sont utilisées : l'estérification et l'amidation.

I.4.1.1. Estérification :

L'estérification des alginates est une technique de modification chimique couramment employée pour adapter les caractéristiques physicochimiques de ce biopolymère. Elle est basée sur la transformation des groupes carboxyles de la chaîne polymère en fonctions ester par réaction avec des alcools ou des dérivés alkyles. Cette adaptation offre la possibilité d'ajuster l'hydrophobicité, la solubilité et le comportement interfacial de l'alginate en fonction des types de substituants greffés et du degré de substitution, ouvrant ainsi un large éventail d'applications dans le domaine des matériaux et du génie technique **[46-48].**

Les groupes carboxyles peuvent être estérifiés par :

a.**Une méthode classique** : impliquant une réaction avec des alcools, généralement catalysée par des acides forts tels que l'acide sulfurique. Cette approche conduit à la formation d'esters alkyles capables de modifier la structure et les interactions intermoléculaires du polymère. Des alginates partiellement estérifiés ont ainsi montré une aptitude accrue à incorporer des composés de polarité variable, tout en conservant certaines propriétés intrinsèques, notamment la capacité de réticulation ionique avec des ions divalents **[46].**

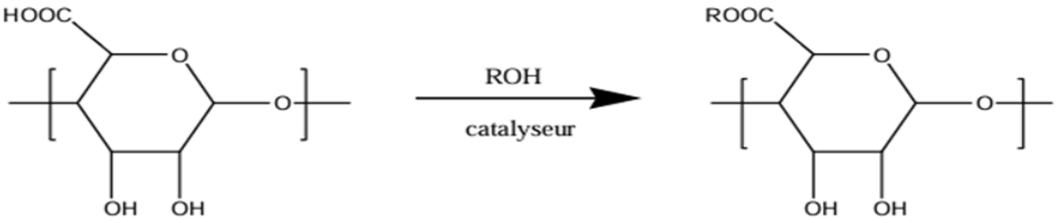


Figure I.12. Estérification de l'alginate en présence d'alcool **[62].**

b.Substitution nucléophile bimoléculaire (SN2) : utilisant des halogénures d'alkyle. Dans ce cas, les groupes carboxyles sont préalablement neutralisés par l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH), conduisant à la formation de l'alginate de tétrabutylammonium (alginate-TBA).

$$Alg\text{-}COOH + TBA\text{-}OH \rightarrow Alg\text{-}COO\text{-}TBA + H_2O$$

Ce dernier réagit ensuite avec des halogénures d'alkyle, permettant une estérification plus efficace et un meilleur contrôle du degré de substitution **[47,48].**

$$Alg\text{-}COO\text{-}TBA + R\text{-}X \rightarrow Alg\text{-}COOR + TBA\text{-}X$$

Toutefois, ces techniques comportent quelques contraintes, comme le recours à des solvants organiques, la production de co-produits et l'émergence de réactions secondaires pouvant nuire à l'uniformité structurelle et à la stabilité des alginates modifiés **[57,59].**

c.Par des carbodiimides : constituant une alternative plus douce. Des réactifs tels que la N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), souvent associés à la 4-diméthylaminopyridine (DMAP), permettent l'activation des groupes carboxyles et la formation de liaisons ester dans des conditions modérées. Cette méthode est particulièrement adaptée à l'introduction de groupements hydrophobes volumineux, capables de s'auto-assembler en structures supramoléculaires telles que des agrégats ou des nanoparticules**[50,51].**

$$Alg\text{-}COOH + R\text{-}OH + DCC \rightarrow Alg\text{-}COOR + DUC (au\ prsences\ de\ DMAP)$$

En général, l'estérification des alginates augmente leur caractère hydrophobe et offre la possibilité de réguler la diffusion des éléments intégrés dans la matrice polymère.

I.4.1.2. Amidation :

L'amidation représente une stratégie alternative de fonctionnalisation des alginates, fondée sur la réaction des groupes carboxyles du polymère avec des fonctions amines afin de former des liaisons amide, chimiquement plus stables que les esters. Cette approche permet l'introduction contrôlée de groupements fonctionnels variés tout en assurant une meilleure stabilité chimique du matériau. En modulant la nature des amines greffées, l'amidation offre un moyen efficace d'ajuster les propriétés structurales, mécaniques et de transport des matrices d'alginate, ce qui la rend adaptée à des applications générales dans le domaine des matériaux fonctionnels biosourcés **[48,53].**

Deux principales méthodes d'amidation sont décrites dans la littérature :

1.le couplage médié par des carbodiimides hydrosolubles, notamment le chlorhydrate de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC-HCl), généralement utilisé en présence de N-hydroxysuccinimide (NHS) afin d'améliorer l'efficacité de la réaction ;

$$Alg\text{-}COOH + R\text{-}NH2 \rightarrow Alg\text{-}CONHR + H2O (ou\ presence\ de\ EDC\ et\ NHS)$$

2.l'activation des groupes carboxyles par l'iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium (CMPI), utilisé comme agent de couplage alternatif **[47,52].**

$$Alg\text{-}COOR + R\text{-}NH2 \rightarrow Alg\text{-}CONHR + HCl (ou\ \ presence\ de\ CMPI)$$

L'amidation par carbodiimide permet le greffage contrôlé de molécules contenant des fonctions amines, conduisant à des alginates fonctionnalisés présentant une stabilité chimique accrue et des propriétés modulables en fonction des conditions du milieu. Ces dérivés peuvent former des réseaux polymériques dont les propriétés mécaniques, de gonflement et de diffusion dépendent étroitement de la nature des amines introduites **[54].**

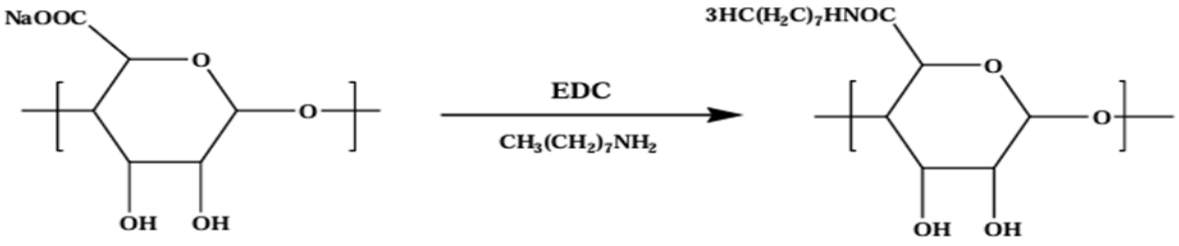


Figure I .13 : Amidation d'alginate par carbodiimide **[62].**

Des études comparatives ont montré que les alginates amidés portant des chaînes alkyles longues présentent une stabilité supérieure à celle des dérivés estérifiés correspondants. Vallée et al. ont notamment rapporté la synthèse de polymères amphiphiles par amidation à l'aide de dodécylamine et du CMPI, après formation préalable de l'alginate-TBA **[55].**

$$"Alg\text{-}COOH + CH3\text{-}(CH2)11\text{-}NH2 \rightarrow Alg\text{-}CONH\text{-}(CH2)11\text{-}CH3 (\ ou\ présence\ de\ CMPI)\ "$$

Toutefois, cette méthode peut induire des réactions secondaires, telles que la formation de liaisons ester inter- ou intramoléculaires entre les groupes hydroxyle et carboxyle de la chaîne principale, susceptibles d'altérer la structure macromoléculaire du polymère **[57].**

I.4.2. Modification des groupes hydroxyles :

Les groupes hydroxyles (-OH) présents sur les monomères uroniques de l'alginate constituent des sites réactifs importants. Leur modification chimique permet d'ajuster la solubilité, l'hydrophobicité, les propriétés mécaniques, et de créer de nouvelles fonctionnalités pour des applications biomédicales, alimentaires ou environnementales. Les principales stratégies sont l'oxydation, la sulfatation, l'estérification.

I.4.2.1. Oxydation :

Les monomères uroniques de l'alginate peuvent être oxydés, typiquement à l'aide de l'iodate de sodium (NaIO4) en solution aqueuse et à l'abri de la lumière. L'oxydation des hydroxyles en C2 et C3 conduit à la formation d'un dialdéhyde et à la rupture de la liaison C2-C3 dans l'anneau de sucre. L'agent limitant est le NaIO4 ; ainsi, une augmentation de sa quantité accroît la formation de dialdéhydes tout en diminuant le poids moléculaire et la viscosité. L'oxydation accélère également la dégradation de l'alginate. Les monomères oxydés confèrent plus de flexibilité à la chaîne polymérique et introduisent des sites réticulables**[46,49].**

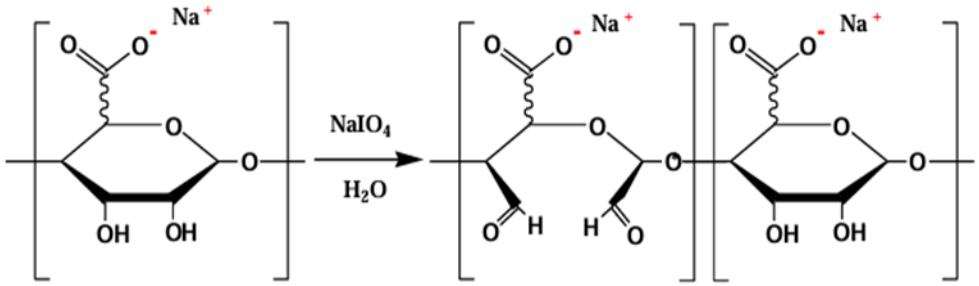


Figure I.14. Oxydation de l'alginate de sodium par le NaIO4 et formation de Na Alginate oxydée sur la chaine principale **[46].**

I.4.2.2. Sulfatation :

Les hydroxyles des monomères M et G peuvent être sulfatés pour produire des alginates plus solubles et chargés négativement. Cette réaction se déroule dans des solvants organiques comme la formamide, à l'aide de réactifs tels que l'acide chlorosulfonique **[47,49].**

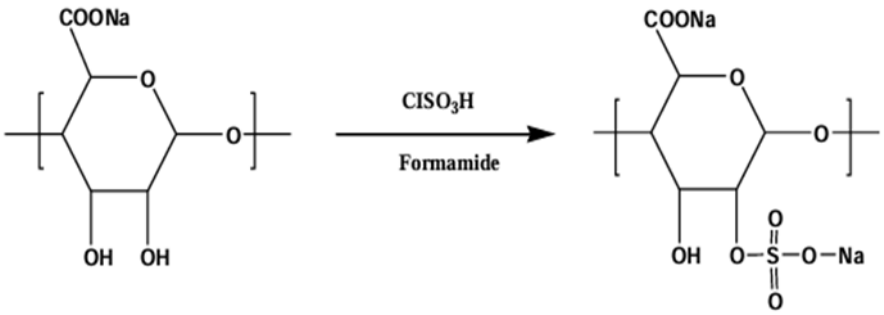


Figure I.15. Sulfatation d'alginate de sodium **[49].**

La Sulfatation réduit les liaisons hydrogène intermoléculaires et augmente la solubilité dans l'eau, mais peut diminuer la capacité de gélification en perturbant la réticulation par le calcium **[47,56].** Les alginates sulfates présentent une structure similaire aux glycosaminoglycanes, conférant des propriétés anticoagulantes ou de liaison aux protéines, utiles pour la modification des surfaces, les revêtements ou les systèmes de délivrance à longue durée **[47,59].**

I.4.2.3. Estérification :

Les anhydrides acides peuvent réagir avec les groupes hydroxyles pour former des esters. Par exemple, l'anhydride succinique octényl (4–12 %) a été utilisé pour améliorer les propriétés barrières de l'alginate **[60].** L'estérification peut également modifier la surface des hydrogels de calcium alginate afin d'améliorer l'adsorption d'huiles ou d'autres substances **[61].**

I.5. Applications industrielles des alginates

Grâce à leurs propriétés colloïdales remarquables telles que leurs capacités d'épaississement, de gélification, de stabilisation et de formation de films, les alginates sont largement exploités dans plusieurs domaines industriels. Environ 24 300 tonnes d'acide alginique sont produites annuellement à l'échelle mondiale et réparties entre différents secteurs d'application **[63].**

I.5.1. Industrie textile :

Les alginates sont largement employés dans l'industrie textile. Ils sont utilisés principalement comme :

- Épaississants pour les pâtes d'impression, notamment en impression réactive
- Agents stabilisants des teintures.
- Agents filmogènes et plastifiants.
- Agents d'imperméabilisation**.**

Leur compatibilité avec les colorants réactifs et leur facilité d'élimination après impression expliquent leur large utilisation dans ce secteur **[64].**

I.5.2. Industrie papetière :

Dans l'industrie du papier, les alginates sont utilisés comme :

- Agents d'agglomération des fibres cellulosiques.
- Agents d'apprêt de surface.
- Épaississants et stabilisants dans les formulations adhésives.
- Agents de maintien des pigments en suspension.

Ils contribuent à améliorer la résistance mécanique et les propriétés de surface du papier **[64].**

I.5.3. Industrie pharmaceutique :

Les alginates possèdent une bonne biocompatibilité, ce qui favorise leur utilisation en pharmacie comme :

- Stabilisateur d'émulsions.
- Agent liant dans la fabrication de comprimés.
- Épaississant et agent hémostatique dans les pommades, pansements et mèches nasales
- Matériau gélifiant pour les pâtes d'empreinte dentaire.

Leur capacité d'absorption et leur aptitude à former des hydrogels sont particulièrement recherchées dans les applications biomédicales **[63].**

•Cependant, la production industrielle d'alginate est principalement destinée au secteur alimentaire, qui représente environ la moitié de la production mondiale.

I.5.4. Industrie alimentaire :

I.5.4.1. Propriétés d'épaississement :

L'alginate est largement employé dans les formulations alimentaires en raison de sa capacité à augmenter la viscosité des systèmes aqueux. Cette propriété est exploitée dans de nombreux produits tels que les sauces, confitures, desserts et préparations transformées, où il contribue à améliorer la texture, la stabilité et l'acceptabilité sensorielle des aliments. La viscosité des solutions d'alginate dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, notamment le poids moléculaire du polymère, sa concentration, la température du milieu, la force ionique et le pH. Une augmentation du poids moléculaire ou de la concentration entraîne généralement une augmentation de la viscosité, tandis qu'une élévation de la température ou des conditions extrêmes de pH provoque une diminution de cette propriété **[65].**

L'alginate peut également interagir avec d'autres hydrocolloïdes, ce qui permet de renforcer les propriétés rhéologiques et la structure des gels. Ces interactions synergiques,

particulièrement en présence d'ions calcium, favorisent la formation de réseaux polymériques plus compacts et plus stables **[66].** Dans certaines applications, notamment en confiserie, l'association de l'alginate avec d'autres agents gélifiants comme la pectine peut faciliter la formation de gels tout en réduisant l'énergie thermique nécessaire au procédé de gélification **[67].**

I.5.4.2. Alginate comme émulsifiant :

Dans les systèmes alimentaires multiphasiques, l'alginate peut agir comme agent stabilisant des émulsions, notamment dans les formulations eau-huile. Les émulsions stabilisées par l'alginate présentent généralement une meilleure stabilité physique que celles obtenues uniquement avec des protéines ou des tensioactifs classiques, qui peuvent se dégrader au cours du stockage.

Grâce à sa structure polysaccharidique, l'alginate permet de maintenir la dispersion homogène des phases aqueuse et lipidique, ce qui est particulièrement utile dans la production de sauces, de vinaigrettes, de mayonnaise ou de margarines **[68].** Des modifications chimiques de l'alginate, telles que l'introduction de groupements hydrophobes, peuvent encore améliorer ses propriétés émulsifiantes et renforcer la stabilité des systèmes colloïdaux. En outre, les émulsions à base d'alginate présentent une bonne résistance aux variations de pH, de température et de force ionique, ce qui favorise leur utilisation dans diverses formulations alimentaires **[68].**

I.5.4.3. Propriétés d'encapsulation :

L'alginate est largement utilisé comme matériau d'encapsulation pour protéger les composés sensibles et contrôler leur libération dans les matrices alimentaires. Parmi les différentes méthodes employées, la coacervation complexe repose sur l'interaction entre polymères de charges opposées, conduisant à la formation de microcapsules capables d'encapsuler divers composés bioactifs **[69].**

a. Encapsulation des probiotiques :

Dans le domaine des aliments fonctionnels, l'encapsulation des probiotiques dans des matrices d'alginate permet d'améliorer leur survie lors du passage dans le tractus gastro-intestinal. La structure gélifiée de l'alginate offre une protection contre les conditions acides et les enzymes digestives. Parmi les techniques utilisées, la méthode d'extrusion permet de produire des microcapsules capables de maintenir la viabilité des micro-organismes bénéfiques dans les produits alimentaires **[70].** D'autres systèmes combinant l'alginate avec des polymères tels que l'alcool polyvinylique ont également montré une bonne efficacité d'encapsulation et une stabilité thermique améliorée **[71].**

b. Encapsulation des arômes et des saveurs :

Les composés aromatiques étant souvent sensibles à la chaleur, à l'oxygène et à la lumière, leur encapsulation dans des matrices d'alginate constitue une stratégie efficace pour préserver leur stabilité et contrôler leur libération dans les aliments. Cette approche permet de limiter les pertes de composés volatils et de maintenir la qualité sensorielle des produits alimentaires pendant le stockage **[72].**

c. Encapsulation des huiles, enzymes et composés sensibles :

L'encapsulation à base d'alginate est également appliquée à la protection d'huiles essentielles, d'enzymes et d'autres composés bioactifs susceptibles de se dégrader sous l'effet de facteurs environnementaux. L'association de l'alginate avec d'autres biopolymères, tels que le chitosane ou le κ-carraghénane, permet d'obtenir des systèmes d'encapsulation plus résistants et plus stables. Ces structures peuvent limiter l'oxydation des huiles et améliorer la stabilité de divers composés bioactifs dans les matrices alimentaires **[73].**

L'immobilisation des enzymes dans des matrices d'alginate constitue également une approche efficace pour améliorer leur stabilité thermique et leur réutilisation dans les procédés industriels, ce qui favorise leur application dans les industries alimentaires **[74].**

I.6. GENERALITES SUR LES EMULSIONS

I.6.1. Définition :

Une émulsion est, selon la définition courante, une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles **[75] :**

- le liquide sous forme de gouttelettes est nommé phase dispersée, phase discontinue ou phase interne ;
- l'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe

I.6.2. Types d'émulsions :

- ✓ **premier critère de classification** : repose sur les natures de la phase dispersée et de la phase dispersante. Pour cela, deux types d'émulsions sont distinguées : les émulsions huile dans eau et les émulsions eau dans huile ;

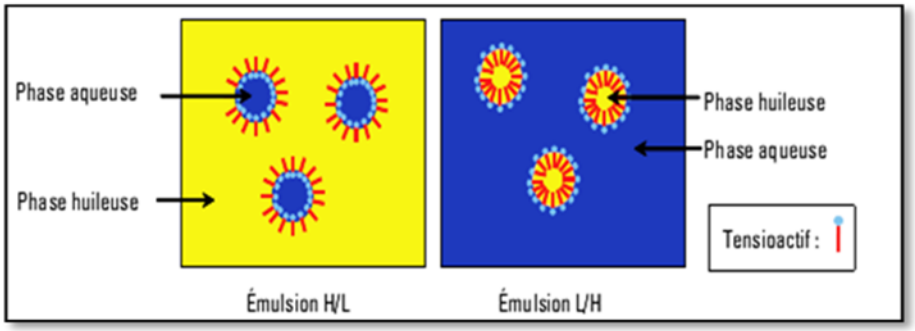


Figure I.16.type d'émulsion selon la phase dispersée et la phase dispersante

✓ **Deuxième critère de classification** : Selon le nombre de phases

1. Émulsions simples

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions **[42]** : les émulsions directes et les émulsions inverses.

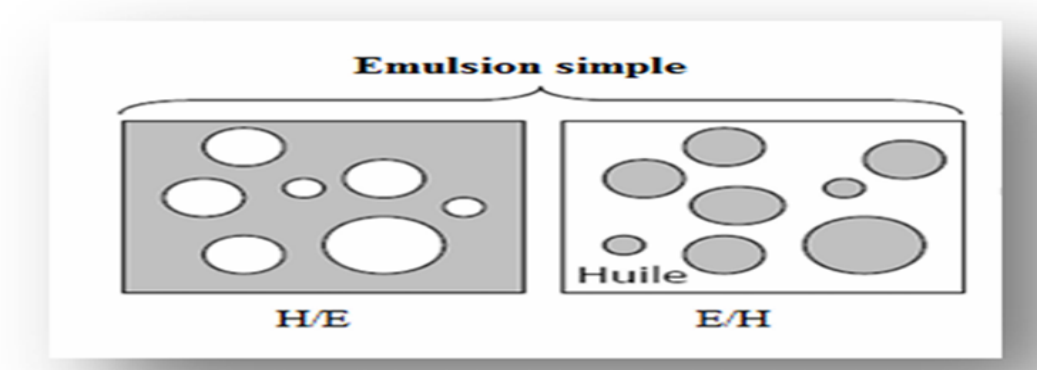


Figure I.17. Les deux types d'émulsion **[42].**

2. Emulsions multiples :

Il s'agit d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante :

- la dispersion d'une émulsion H/E dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/E/H (ou E/H/E ou W/O/W) ;

- à l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L. Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples : les émulsions doubles . On y distingue trois phases : interne / intermédiaire/ externe. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes **[42].**

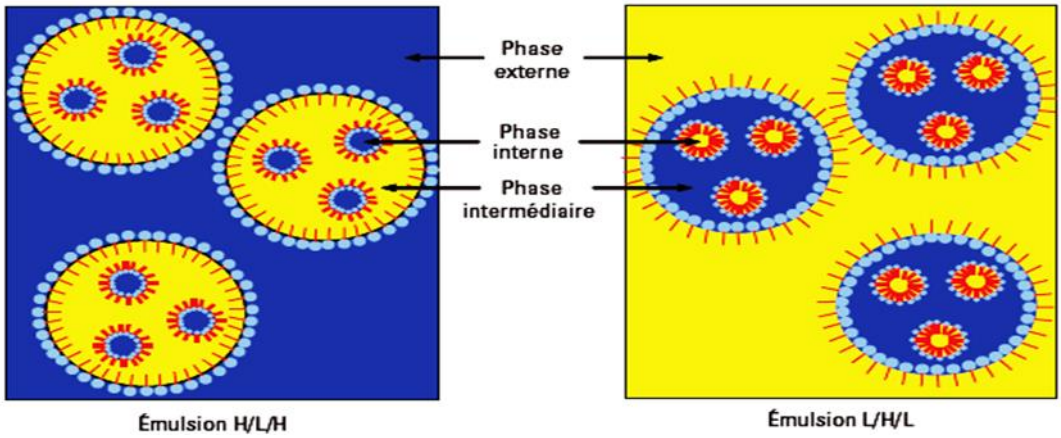


Figure I.18. Les deux types d'émulsion doubles

✓ **Troisième critère de classification :** Selon la taille des gouttelettes

les microémulsions sont décrites comme des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (10-200 nm), d'où leur aspect (lié au fait que les diamètres des gouttelettes sont inférieurs aux longueurs d'onde de la lumière visible). Mais une autre description en a été faite comme systèmes monophasiques obtenus grâce à un émulsifiant permettant la coexistence des molécules de la phase aqueuse et de la phase huileuse sous forme de microdomaines d'une dizaine de nano-mètres : « Les microémulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et d'amphiphile qui forment une phase unique à l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse » **[75].**

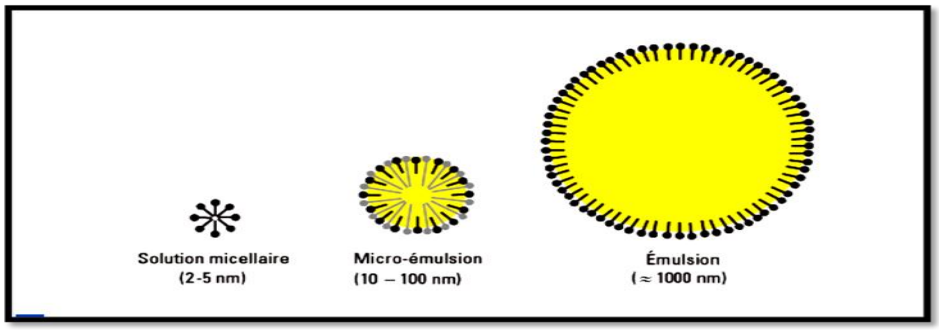


Figure I.19. Structure d'une solution micellaire, d'une microémulsion et d'une émulsion conventionnelle **[75].**

I.6.3. Instabilité des émulsions :

L'instabilité des émulsions peut être caractérisée par les phénomènes suivants **[76] :**

1-Un crémage est une séparation de gouttelettes de la phase dispersante due à la différence de densité (il y a remontée ou sédimentation de l'une des phases)

2-Une floculation est une association réversible des gouttelettes les unes aux autres due à la suppression des charges de surface des gouttelettes (à partir d'une certaine taille les flocs entrainent le crémage).

3-Une coalescence qui est due à une fusion des gouttelettes et entraine une augmentation du crémage et une séparation de phase.

4-Le phénomène de maturation : la taille des gouttelettes augmente sous l'effet d'un transfert de phase depuis la phase continue dans la phase dispersée. L'échange de la matière grasse entre globules gras dépend de sa solubilité dans la phase continue.

5-L'inversion de phase : lors d'une inversion des phases, il y a un changement brutal du sens des émulsions, par exemple une émulsion H/E devient E/H

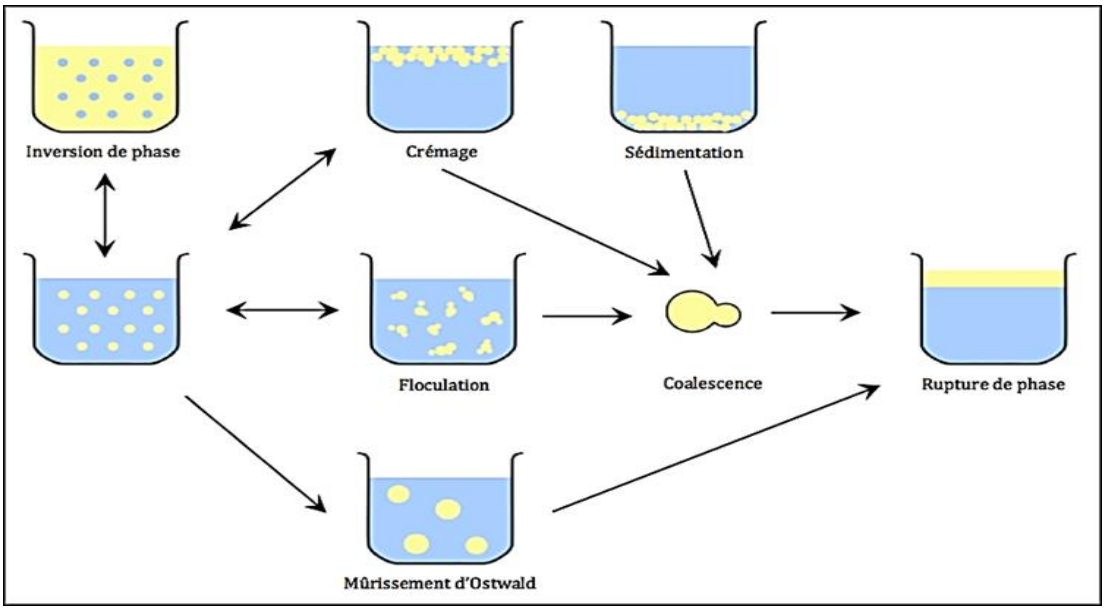


Figure I.20.Les différents types d'instabilité des émulsions **[77].**

I.6.4. Emulsifiants et leurs Rôle :

Les émulsifiants peuvent être des molécules amphiphiles, ce qui signifie qu'elles possèdent deux parties de polarité distincte, l'une lipophile qui est attirée par les substances grasses et l'autre hydrophile qui est attirée par l'eau **[78].** Habituellement, ce sont les agents tensioactifs.

Les agents tensioactifs, également appelés surfactants, sont couramment employés pour leur propriété d'abaisser la tension interfaciale entre l'eau et l'huile, facilitant de ce fait un mélange uniforme de liquides non miscibles **[79].** En raison de leur nature amphiphile, ils se fixent à l'interface entre les phases hydrophiles et lipophiles, réduisant ainsi la tension de surface et stabilisant l'émulsion.

Le HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance) caractérise les agents tensioactifs :

- ✓ HLB 1-9 : agent de surface lipophile → favorise les émulsions de l'eau dans l'huile (E/H)
- ✓ HLB 11-20 : agent de surface hydrophile → favorise les émulsions de l'huile dans l'eau (H/E)

Ainsi, la sélection du tensioactif se fait en fonction du type d'émulsion désiré et de ses caractéristiques particulières **[80].**

La stabilisation des émulsions est aussi assurée par la création d'une barrière stérique, mécanique et électrique entre les gouttelettes, empêchant leur coalescence.

I.7. Emulsions alimentaires : « Mayonnaise »

1.7.1. Définition :

La mayonnaise est une sauce condimentaire réalisée par l'émulsion de plusieurs huiles végétales comestibles dans une phase aqueuse composée de vinaigre ; l'émulsion huileuse est créée à l'aide du jaune d'œuf de poule **[81].** Le contenu total en graisses doit être : au moins 78,5% p/p et celui du jaune d'œuf techniquement pur (ce qui signifie qu'une proportion de 20% d'albumen par rapport au jaune d'œuf est autorisée) : au moins 6% p/p. La mayonnaise peut inclure d'autres ingrédients optionnels.

I.7.2. Procédé de préparation de la mayonnaise :

I.7.2.A. Production discontinue :

La méthode discontinue implique la préparation de la phase aqueuse en hydratant simplement les ingrédients qui se dissolvent dans l'eau. Par la suite, on ajoute du jaune d'œuf et on mélange le tout à l'aide d'une agitation à vitesse modérée. Finalement, l'huile est incorporée progressivement à la phase antérieure. L'huile est combinée à l'aide d'un mixeur à haute vitesse. Les atouts comprennent la facilité du processus et une flexibilité extrême**[82].**

I.7.2.B. Production continue :

À la différence des productions discontinues, elles ont le bénéfice de pouvoir opérer sans arrêt. L'intégralité du processus de production, allant jusqu'à la fabrication du produit final, s'effectue au sein de systèmes isolés et avec l'utilisation de pompes doseuses fermées. Il n'y a donc aucune intrusion d'air, ce qui fait que le besoin d'une désaération supplémentaire est nul. Cependant, ils ne sont économiquement viables que pour des volumes importants**[82].**

I.6.2.C. Production semi-continue :

Ce processus implique la formation d'une pré-émulsion dans un récipient de mélange en utilisant un mélangeur adapté. Par la suite, l'émulsion est introduite dans le broyeur colloïdal,

où elle acquiert la consistance caractéristique de la mayonnaise. On doit terminer par une désaération ou bien réaliser la pré-émulsion en milieu sous vide**[82].**

La méthode de production par lots ou discontinu est privilégiée pour la fabrication de mayonnaise à une échelle semi-artisanale.

Pour la confection de la mayonnaise, deux phases sont indispensables, car elle est une émulsion. On formule ces phases de la façon suivante :

- **Préparation de la phase aqueuse :**

La phase aqueuse comprend l'eau, le vinaigre et les additifs solubles qui y sont dissous, tels que le sel, le sucre, les épices, les agents de conservation, entre autres.

-**Préparation de la phase lipidique :**

La phase grasse comprend l'huile en quantités spécifiées par la recette, ainsi que des agents de fabrication solubles comme : l'émulsifiant, les vitamines et les arômes. Le processus de préparation de la phase grasse implique la dissolution des additifs dans l'huile.

I.7.3.Tradition et industrialisation de la mayonnaise :

La mayonnaise traditionnelle et la mayonnaise industrielle reposent sur une formulation de base similaire, constituée principalement d'huile, de jaune d'œuf et d'un agent acidifiant. Toutefois, leur finalité diffère considérablement**[83].** En effet, la préparation artisanale vise essentiellement l'obtention de caractéristiques organoleptiques satisfaisantes, notamment en termes de goût et de texture, et est destinée à une consommation immédiate ou à très court terme.

À l'inverse, la mayonnaise industrielle doit répondre à des exigences supplémentaires, notamment en matière de sécurité sanitaire, de stabilité et de durée de conservation prolongée, pouvant atteindre une année à température ambiante. Cette transposition à l'échelle industrielle implique ainsi la maîtrise rigoureuse de plusieurs paramètres relevant du contrôle de qualité**[83].**

I.7.3.1. Contrôle microbiologique [83] :

La stabilité microbiologique de la mayonnaise repose principalement sur sa composition, en particulier en l'absence de conservateurs chimiques. Le maintien d'un pH inférieur à 4,0 constitue un facteur déterminant, permettant d'inhiber la croissance des microorganismes pathogènes.

L'acidité du milieu, assurée principalement par l'acide acétique issu du vinaigre, est renforcée par la présence d'autres constituants tels que le sel, le sucre, la moutarde et le jus de citron.

Cette combinaison exerce un effet inhibiteur vis-à-vis des levures, des bactéries lactiques et des moisissures.

Par ailleurs, l'utilisation de jaunes d'œufs pasteurisés ainsi que le traitement thermique de la phase aqueuse permettent de garantir une qualité microbiologique initiale satisfaisante. Bien que l'huile ne constitue pas un milieu favorable à la prolifération microbienne, elle peut néanmoins agir comme vecteur de contamination, ce qui impose le respect de normes strictes en matière de qualité des matières premières.

I.7.3.2. Contrôle de la stabilité chimique [83]:

La dégradation chimique de la mayonnaise est principalement liée aux phénomènes d'oxydation, induits par la présence d'oxygène. Ces réactions conduisent à la formation de composés responsables de défauts organoleptiques, tels que le rancissement.

Afin de limiter ces altérations, les procédés industriels intègrent des techniques telles que la fabrication sous vide et l'utilisation d'emballages adaptés, réduisant l'exposition à l'oxygène. Toutefois, des réactions chimiques entre les différents constituants peuvent également survenir au cours du stockage, affectant la qualité du produit.

La cinétique de ces réactions est fortement influencée par les conditions de conservation, notamment la température. L'ensemble de ces paramètres est pris en compte dans la détermination de la Date Limite d'Utilisation Optimale (DLUO).

I.7.3.3. Contrôle de la stabilité physique de l'émulsion[83] :

La mayonnaise est une émulsion de type huile-dans-eau, dont la stabilité dépend essentiellement de la taille et de la distribution des gouttelettes lipidiques. Une émulsion stable se caractérise par des gouttelettes de diamètre inférieur à 5 µm, avec une taille moyenne avoisinant 2 µm.

Le jaune d'œuf, riche en phospholipides, notamment la lécithine, assure le rôle d'agent émulsifiant. L'incorporation d'agents stabilisants, tels que les amidons ou les hydrocolloïdes , contribue à améliorer la viscosité et à limiter les phénomènes de coalescence.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction

La modification chimique des biopolymères constitue une approche stratégique visant à améliorer leurs propriétés fonctionnelles et à élargir leur champ d'application. Parmi ces biopolymères, l'alginate occupe une place importante dans l'industrie alimentaire en raison de sa biodégradabilité, de sa biocompatibilité et de ses propriétés épaississantes, gélifiantes et stabilisantes. Toutefois, certaines limitations liées à sa solubilité, à sa stabilité ou à ses caractéristiques mécaniques peuvent restreindre son utilisation dans des formulations spécifiques.

Dans ce contexte, le présent travail s'inscrit dans une démarche d'optimisation des propriétés physico-chimiques de l'alginate par voie de modification chimique, par méthode conventionnelle et par micro-onde. L'objectif principal est d'adapter ses performances fonctionnelles afin de répondre aux exigences technologiques du domaine alimentaire, notamment en matière de texture, de stabilité et de comportement rhéologique.

Ce chapitre a pour objectif de décrire de manière détaillée le matériel et les réactifs utilisés, ainsi que les protocoles expérimentaux adoptés pour la modification de l'alginate et les méthodes de caractérisation physico-chimique mises en œuvre pour évaluer les propriétés des dérivés obtenus. Les modes opératoires de formulation et caractérisation d'une mayonnaise allégée en matières grasses et stabilisée à base d'alginate modifié y seront également présentées.

La majeure partie de ce travail a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie 2 de la faculté des sciences de l'université de Médéa.

II.2. APPAREILLAGE ET PRODUITS

II.2.1. Appareillage :

Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des appareils ayant servi lors des différentes étapes du travail expérimental, notamment l'étape de synthèse des nouveaux dérivés, de formulation d'une mayonnaise stabilisée à base des nouveaux dérivés ainsi que la caractérisation physico-chimique des différents systèmes développés.

Tableau II.1. Liste des appareils utilisés dans le travail expérimental.

Appareillage	Marque
• Balance analytique	• Radwag (AS 220.R2 PLUS)
• Agitateur magnétique	• LabX Instruments (HOT SERIES)
• Etuve	• Memmert
• Four à µ-ondes	• SAMSUNG
• Spectrophotomètre infrarouge	• Bruker, Allemagne
• Conductimètre	• BIOBAS DDS-12DW
• pH mètre	• BIOBAS EPHS-3BW Benchtop
• Homogénéiseurs	• Ultraturrax IKA Instruments
• Microscope optique	• Optika
• Centrifugeuse	•
• Viscosimètre	• HAAKE, Visco-Tester VT5

II.2.2. Produits chimiques :

Les produits utilisés lors de l'étape de synthèse chimique des nouveaux dérivés hydrophobiquement modifiés de l'alginate de sodium, sont listé dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Produits utilisés dans la modification chimique de l'alginate de sodium.

Nom	Formule chimique	Marque
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich (Allemagne)
Ethanol	C_2H_5OH	Sigma-Aldrich (Allemagne)
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich (Allemagne)
Octenyl succinic anhydride (OSA)	$C_{12}H_{20}O_4$	Sigma-Aldrich (Allemagne)

Le tableau II.3 regroupe l'ensemble des constituants ayant été employés lors de la mise au point de la mayonnaise. Tous les produits ont été achetés dans le commerce et sont issue de l'industrie locale algérienne.

Tableau II.3. Produits utilisés dans la préparation des émulsions (mayonnaise).

Produit	**Marque**
• Sucre	• Cevitale
• Sel	• Grain blanche
• Moutarde	• Fleurial
• Huile de tournesol	• Fleurial
• Vinaigre	• EL Razine

II.2.3. Biopolymères utilisés :

Pour la synthèse le biopolymère utilisé est l'alginate de sodium, dont les caractéristiques sont résumées sur le tableau II.4, ci-dessous :

Tableau II.4. Les caractéristiques de l'alginate de sodium.

Aspect	Poudre blanche à blanc-crème, à écoulement fluide
Solubilité	Soluble dans l'eau en formant une solution visqueuse, pratiquement insoluble dans les solvants organiques.
pH	6 à 8 (solution aqueuse 1%)
Synonyme	E401(alginate de sodium)
Formule empirique	$(C_6H_7O_6Na)n$
Mw(unité monomérique)	176 (g/mol)

Un autre biopolymère, la gomme xanthane (GX) a été utilisé en tant qu'agent texturant, lors de l'étape de formulation de la mayonnaise allégée.

La gomme xanthane est un exopolysaccharide d'origine microbienne, fabriqué à partir de souches pures de *Xanthomonas campestris* par un processus de fermentation naturel. Il s'agit d'un hétéropolysaccharide hydrophile de haut poids moléculaire à squelette cellulosique linéaire constitué de deux unités glucose couplées linéairement par liaisons 1→4, conférant à la molécule sa rigidité. Le mannose interne est acétylé et environ la moitié du D-mannose terminal (externe) contient des résidus d'acide pyruvique. La chaîne latérale trisaccharidique est constituée de deux unités D-mannose reliées par une alternance d'acide D-glucuronique **[84]**.

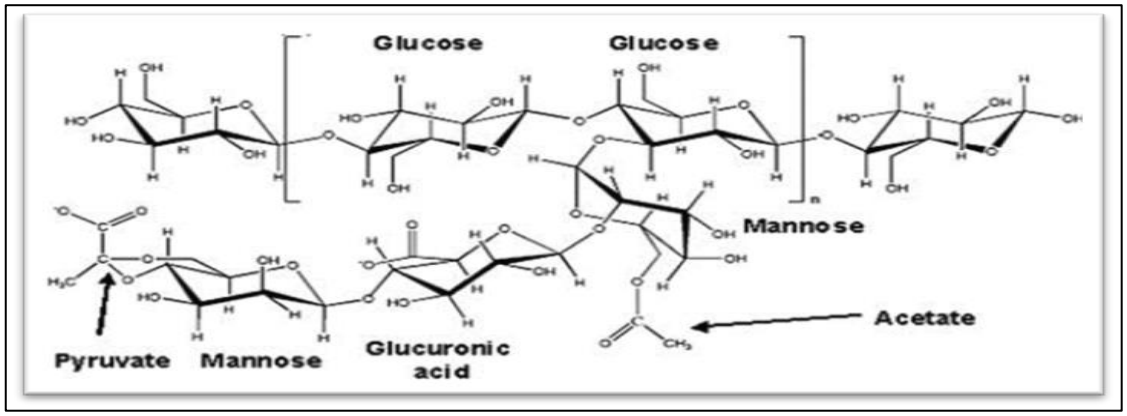


Figure II.1. Structure chimique du xanthane **[84] .**

Tableau II.5. Quelques propriétés physico-chimiques de la Gomme Xanthane

Aspect	Poudre blanche ou blanc – jaune.
Formule empirique	$(C_{35}H_{49}O_{29})_n$
Solubilité	Soluble dans l'eau qui donne une solution fortement visqueuse, et insoluble dans les solvants organiques (comme l'éthanol)
pH	6,0
$\mathbf{n^D_{20}}$ **=**	1.333 (1% v/v solution aqueuse).
Synonyme	E415, Keltrol, Rhodicare S
$\mathbf{Mw_{(unité\ monomérique)}}$	933 (g/mol)

II.3. Modification chimique de l'alginate par estérification

II.3.1. Principe :

L'estérification chimique de l'alginates par l'anhydride octénylsuccinique (OSA) se réalise par une réaction de substitution nucléophile, qui implique le remplacement des groupements hydroxyles de la chaîne polysaccharidique par la fonction octénylsucciniyle de l'OSA.

Dans un environnement légèrement alcalin (pH 8-9), les groupes hydroxyles (Alg-OH) sont partiellement déprotonés par une base, créant des entités alcoolates ($Alg\text{-}O^-$). Ces dernières ciblent l'un des carbones électrophiles carbonylés du cycle anhydride de l'OSA, entraînant son ouverture et la création d'un lien covalent ester entre l'alginate et le groupe octénylsuccinyle. La deuxième fonction carboxylique est libérée sous forme de carboxylate.

Le processus de réaction peut être illustré de la manière suivante :

Activation basique :

$$Alg - OH + OH^- \rightarrow Alg - O^- + H_2O$$

Attaque nucléophile et formation de l'ester :

$$Alg - O^- + OSA \rightarrow Alg - O - CO - (CH_2)_7 - CH = CH_2 + COO^-$$

II.3.2. Protocole de modification de l'alginate (R-Alginate) :

Pour la synthèse des dérivés estérifiés, disperser 3 g de poudre d'alginate dans 300 mL d'eau distillée. Puis, agiter mécaniquement le mélange à température ambiante pendant 40 minutes. Ajuster et maintenir le pH à 9 en ajoutant 4 mL d'une solution de NaOH à 3 %, sous agitation continue à température ambiante. Ajouter lentement une quantité déterminée d'anhydride succinique de 2-octén-1-yle (6 mL OSA + 3 mL d'éthanol) et maintenir l'agitation du milieu réactionnel à 35 °C pendant 4 heures pour la voie classique ou bien 1 minute au micro-ondes. Par la suite, ajuster le pH à 6,5 à l'aide d'une solution d'HCl à 3 %. Laver le mélange réactionnel deux fois avec de l'éthanol. Filtrer le produit sous vide en effectuant des lavages répétés. Enfin, sécher les produits obtenus à l'étuve à 70 °C pendant une nuit et puis, broyer les produits secs en poudre à l'aide d'un mortier en verre **[85]**.

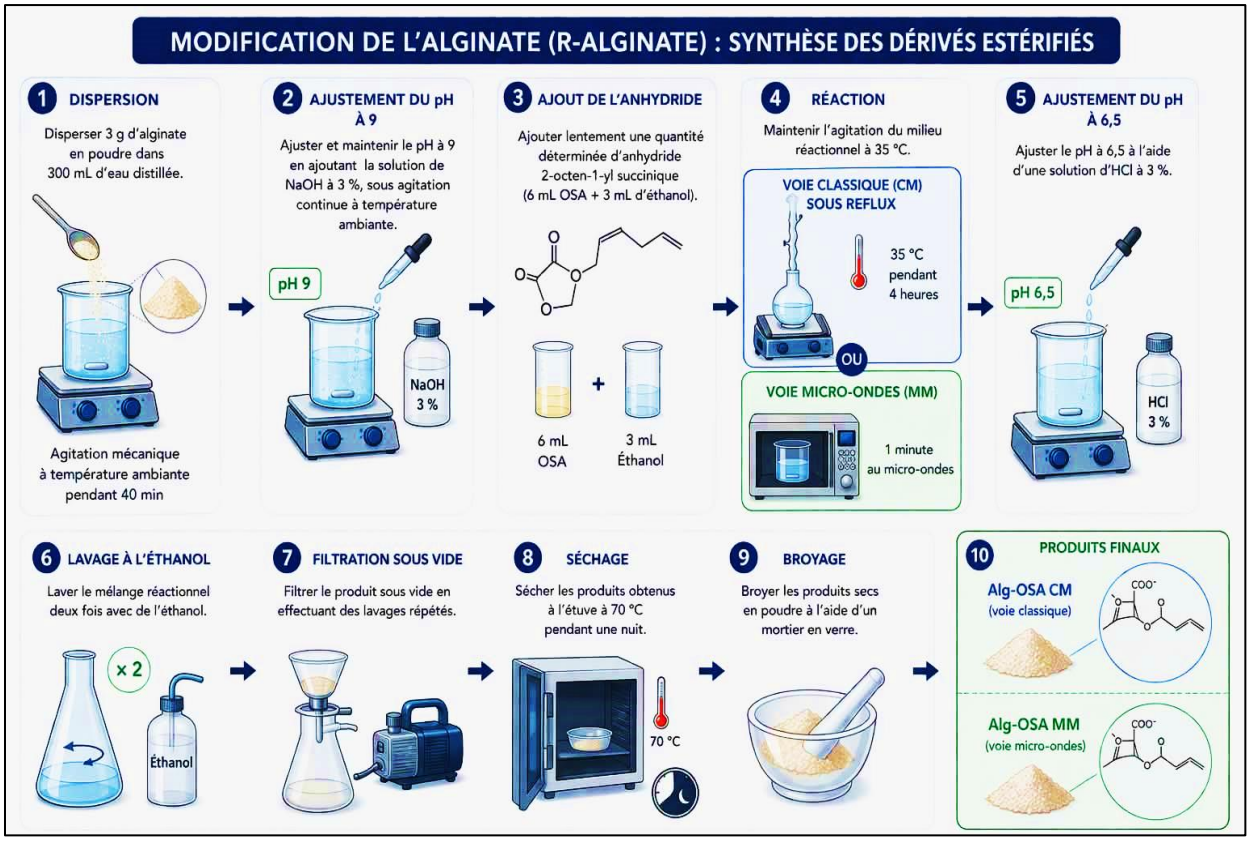


Figure II.2. Schéma récapitulatif du protocole de synthèse des dérivés Alg-OSA.

II.4. Caractérisation physico-chimique des Alginate-OSA

II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) :

a) Principe de la spectroscopie IR :

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions.

Le principe repose sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et les molécules d'un échantillon. Lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse une substance, certaines fréquences sont absorbées par les molécules. Cette absorption provoque des vibrations des liaisons chimiques (élongation, flexion, etc.). Pour qu'une vibration soit détectée, elle doit entraîner une variation du moment dipolaire de la molécule. Chaque type de liaison (C–H, O–H, C=O…) absorbe à des fréquences spécifiques, ce qui permet d'obtenir une sorte d'empreinte digitale de la molécule sous forme de spectre. Un spectre IR représente l'absorbance (ou la transmission) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

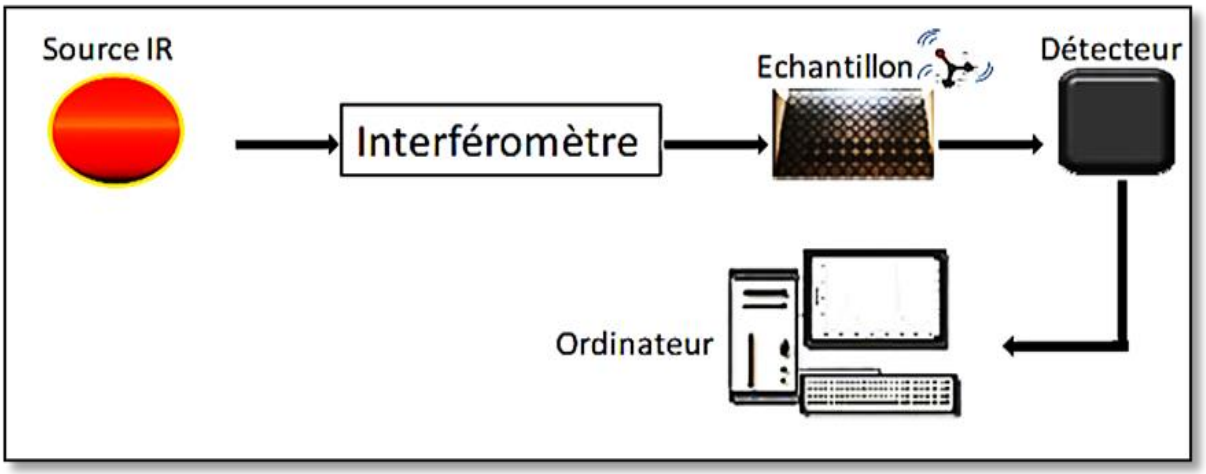


Figure II. 3. Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FTIR.

b) Mode opératoire :

Une petite quantité d'échantillon de poudre à analyser (alginate natif, alginate modifié par micro-ondes et d'alginate modifié par méthode conventionnelle) est préalablement mélangée avec du bromure de potassium (KBr), puis comprimée sous forme de pastille. La pastille, de forme circulaire, est ensuite placées dans le porte-échantillon de l'appareil FTIR, et les spectres

infrarouges correspondants sont enregistrés. Les spectres ont été enregistrés sur une plage de nombre d'ondes compris entre 4000- 400 cm^{-1}, avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans égale à 10 **[86].**

II.4.2. Détermination de la concentration d'agrégation critique (CAC) par conductimétrie :

La Concentration d'Agrégation Critique (CAC) est la concentration minimale à partir de laquelle des molécules (comme des tensioactifs ou certains biopolymères) commencent à s'auto-assembler en structures organisées, comme des agrégats ou des micelles. En dessous de la CAC, les molécules sont dispersées individuellement dans la solution. Au-dessus de la CAC, elles s'associent entre elles pour former des structures (agrégats) organisées résultant d'interactions intermoléculaires.

a) Principe :

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

Le principe de mesure de la CAC (concentration d'agrégation critique) d'un biopolymère par conductimétrie repose sur la variation de la conductivité électrique de la solution en fonction de la concentration du polymère.

A faible concentration, les espèces (chaînes ou ions) sont dispersées. A mesure que la concentration augmente, la conductivité augmente aussi de façon régulière jusqu'à atteindre une certaine concentration, appelée CAC, où les chaines de biopolymère commence à s'auto-assembler pour former des agrégats, réduisant ainsi leur mobilité. Ceci se traduit par un changement de pente sur la courbe de conductivité.

b) Mode opératoire :

Dans cette étude, des solutions aqueuses à une concentration de 1% d'alginate et de ses deux dérivés Alg-OSA CM et Alg-OSA MM, ont été préparées, puis diluées à différentes concentrations. La conductivité a été mesurée en utilisant un conductimètre de la marque BIOBAS DDS-12DW. Toutes les mesures ont été effectuées trois fois, et une moyenne est considérée pour l'étude **[86]**.

II.4.3. Mesure du pH :

a) Principe :

La mesure du pH consiste à déterminer le caractère acide ou basique d'une solution à l'aide d'un pH-mètre. Cet appareil est équipé d'une électrode sensible à la concentration en ions hydrogène (H^+) présents dans le milieu. Lorsqu'elle est immergée dans la solution, une différence de potentiel électrique se crée entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence. L'amplitude de ce signal dépend de la concentration en ions H^+. Le pH-mètre convertit ensuite ce signal en une valeur de pH affichée directement.

b) Mode opératoire :

Dans cette étude, des solutions aqueuses à une concentration de 1% d'alginate, alginate-OSA modifié par micro-onde (Alg-OSA MM) et par la méthode conventionnelle (Alg-OSA CM), ont été préparées, puis diluées à différentes concentrations. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre BIOBAS EPHS-3BW Benchtop. Toutes les mesures ont été effectuées trois fois, et une moyenne est considérée pour l'étude **[86].**

II.5. Formulation des émulsions à base d'Alginate-OSA sous forme de mayonnaise allégée en matière grasse

Afin de mettre en évidence le pouvoir émulsifiant ainsi que les propriétés amphiphiles des dérivés synthétisés, une application directe a été réalisée dans le cadre de la stabilisation d'émulsions. À cet effet, des émulsions de type mayonnaise ont été élaborées par l'incorporation des deux biopolymères modifiés à diverses concentrations, dans le but d'étudier l'influence de leur nature et de leur concentration sur les mécanismes de formation ainsi que sur la stabilité du système émulsionné. Ces émulsions sont ensuite soumises à des analyses physico-chimiques et viscosimétriques en vue de caractériser leur comportement et leur stabilité au cours du temps.

II.5.1. Préparation des émulsions :

La préparation des mayonnaises a été réalisée en suivant le protocole expérimental décrit par Madame TOUMI avec de légères modifications comme suit :

Dans une première étape, la phase aqueuse est préparée en dispersant la quantité requise de biopolymères dans de l'eau distillée (q.s.p.), sous agitation jusqu'à obtention d'une solution homogène. Dans une seconde étape, mélanger séparément les œufs, le sel, la moutarde, le vinaigre ainsi que le sucre, jusqu'à homogénéisation complète. Puis, insérer ce mélange dans

la phase de biopolymère sous une agitation mécanique continue afin d'assurer une dispersion uniforme et d'obtenir une phase bien homogène.

Enfin, l'huile de tournesol est incorporée progressivement, sous forme de filet, sous agitation maximale, jusqu'à formation de l'émulsion. Le système est ensuite homogénéisé à l'aide d'un Ultra-Turrax pendant 1 minute à une vitesse de 22 000 tr/min afin d'améliorer la stabilité et la finesse de l'émulsion obtenue.

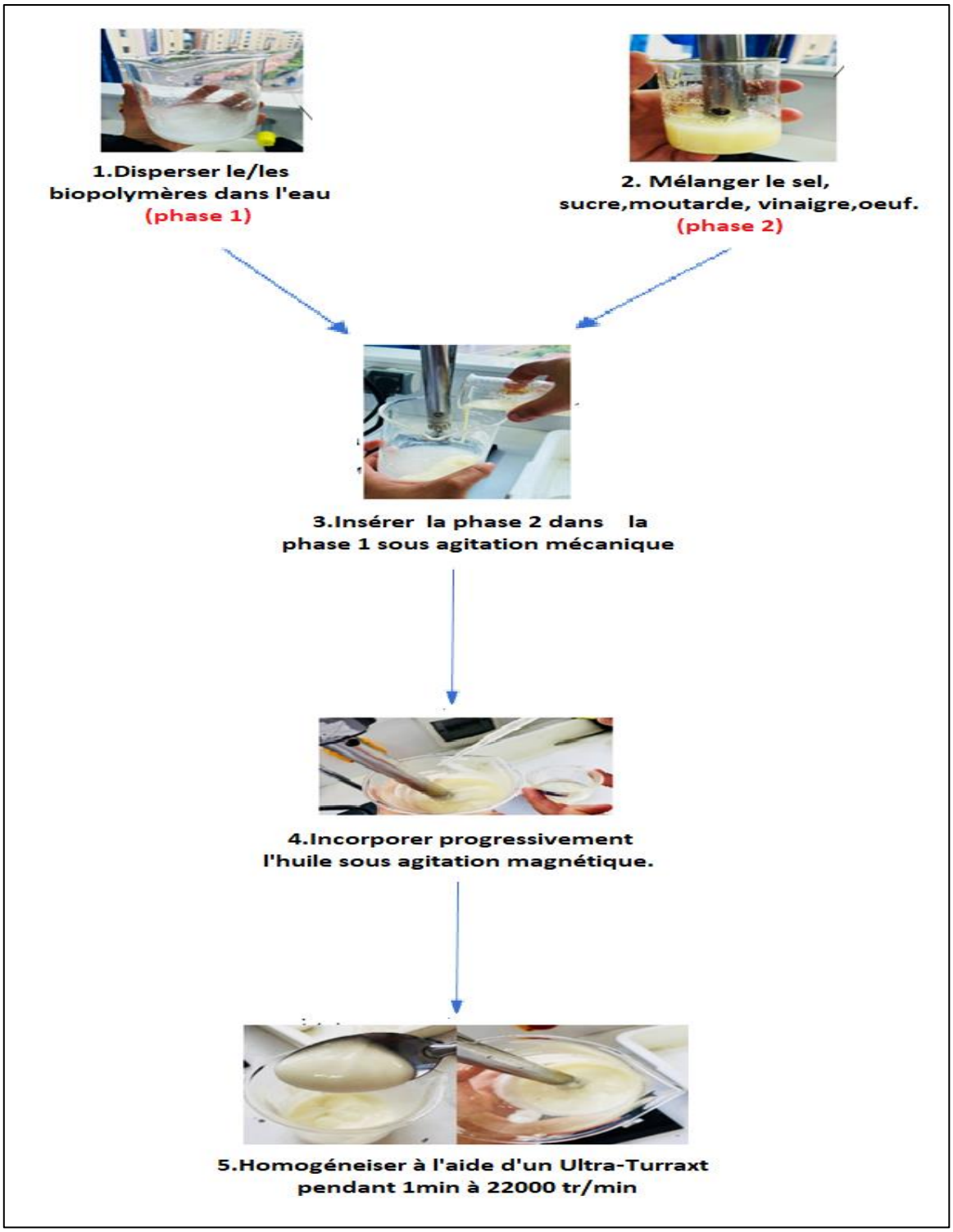


Figure II. 4. Les étapes de formulation des mayonnaises.

Tableau III.6. Composition des différentes formules de mayonnaise.

Constituants % (m/m)	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**F6**	**F7**	**F8**	**F9**	**F10**	**F11**
Huile de tournesol	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	60
Blanc D'œuf	7.5	0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Jaune d'œuf	2.5	0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Alg	0	0	0.75	1	0.75	1	0	0	0	0	0
GX	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	0
Alg-OSA CM	0	0	0	0	0	0	0.75	1	0	0	0
Alg-OSA MM	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	1	0
Vinaigre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Moutarde	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sel	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sucre	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Eau	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP	QSP

Tableau III.7. Le rôle de chaque constituante dans notre émulsion.

Rôle	Régulateur d'acidité	Conservateurs	Agent Émulsifiante	Agent texturent
Constituantes	○ Vinagre	○ Sel ○ Sucre ○ Motarde	○ Motarde ○ ALG-OSA MM et CM, ○ Jaune d'œuf ○ ALG	○ GX ○ ALG ○ Blanche d'œuf

II.6. Caractérisation des émulsions

II.6.1. Aspect macroscopique :

L'aspect des émulsions préparées immédiatement après préparation et 24h après a été évalué visuellement où la couleur l'homogénéité et la consistance ont été observés.

II.6.2. Aspect microscopique :

L'aspect microscopique des émulsions a été examiné au microscope optique équipé d'une caméra (Micros MCX100). Une goutte d'émulsion a été déposée sur une lame en verre et recouverte d'une lamelle, puis soumise au contrôle microscopique à l'aide d'un microscope optique avec le grossissement 40x. La distribution de taille des globules dispersés a été évaluée par un traitement d'image en utilisant le logiciel de traitement des micrographies (Image J 152).



Figure II.5. Le microscope optique utilisé lors du contrôle microscopique.

II.6.3. Mesure du pH :

Des variations de pH importantes peuvent révéler des informations importantes, en rapport avec la qualité et la stabilité de la mayonnaise.

Le pH a été mesuré en plongeant directement l'électrode du pH mètre (BIOBAS EPHS-3BW Benchtop) dans les émulsions. La mesure a été répétée 3 fois et une moyenne de pH a été notée.

II.6.4. Sens de l'émulsion :

Le sens de l'émulsion a été déterminé par conductimétrie, la conductivité étant directement liée

à la nature de la phase continue. Une conductivité élevée indique une phase continue aqueuse, correspondant à une émulsion directe de type huile dans eau (H/E). À l'inverse, une conductivité faible ou quasi nulle traduit une phase continue huileuse, caractéristique d'une émulsion inverse de type eau dans huile (E/H).

La conductivité a été mesuré en plongeant directement l'électrode du conductimètre (BIOBAS DDS-12DW) dans les émulsions. La mesure a été répétée 3 fois et une moyenne de conductivité a été retenue.

II.6.5. Stabilité :

a. Par centrifugation :

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

Le test de centrifugation a été effectué comme suit :

Un volume de 10 ml d'émulsion est introduit dans un tube de centrifugeuse et est soumis à une vitesse de 45000tr/mn en trois cycles de 15mn. Noter les observations après chaque cycle.

b. Stabilité prolongée :

Pour évaluer la stabilité des émulsions, ces dernières ont été stockée à température ambiante pendant un mois et des contrôles visuels ont été effectués tous les jours.

Un indice de crémage a été calculé par l'équation (II.1) :

$$IC\ (\%) = Hs/He \times 100 \qquad (II.1)$$

Avec Hs et He correspondant à la hauteur du sérum transparent formé au fond du tube et la hauteur totale de l'émulsion, respectivement**.**

II.6.6. Test de viscosité :

La viscosité d'un fluide est une grandeur physique qui définit son comportement d'écoulement, c'est-à-dire sa capacité à un écoulement uniforme et sans turbulence. Elle dépend de la longueur moyenne des chaines de polymères (masse molaire) et des conditions opératoires (solvant, température, force ionique).

La viscosité des émulsions a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif à mobile tournant. Les mesures ont été effectuées entre 0.5 et 200 tr/mn à température ambiante en utilisant le « Sp 5».



Figure II.6. Mesure de la viscosité.

II.7. Conclusion

Ce chapitre a permis de résumer tous les modes opératoires de synthèse et de caractérisation des polymères modifiés ainsi que le procédé de préparation des émulsions à base de ces polymères en vue de prouver leur pouvoir émulsifiant.

Les résultats de ces différentes investigations seront donc présentés et discutés dans le chapitre III.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION

Dans le cadre de cette étude, la modification de l'alginate par l'anhydride octénylsuccinique (OSA) a été effectuée selon deux approches distinctes : une méthode conventionnelle et une méthode assistée par micro-ondes. Cette réaction de fonctionnalisation a permis l'obtention de deux dérivés d'alginate hydrophobiquement modifiés :OSA.

Par la suite, chacun des deux dérivés a été soumis à différents contrôles physico-chimiques tels que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), pH, conductivité, ainsi que l'étude de leurs propriétés fonctionnelle notamment la viscosité et le pouvoir émulsifiant. Les résultats obtenus ont été comparé à ceux de l'alginate native.

L'objectif du présenté ce chapitre est de présenter, analyser et interpréter les différents résultats expérimentaux obtenus, en mettant en évidence l'effet de la méthode de modification sur la structure et les performances d'alginate modifie.

III.2. ANALYSE INFRAROUGE

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée afin de caractériser la structure chimique de l'alginate natif et d'évaluer les modifications induites par le greffage de l'anhydride octénylsuccinique (OSA) sur son squelette polysaccharidique.

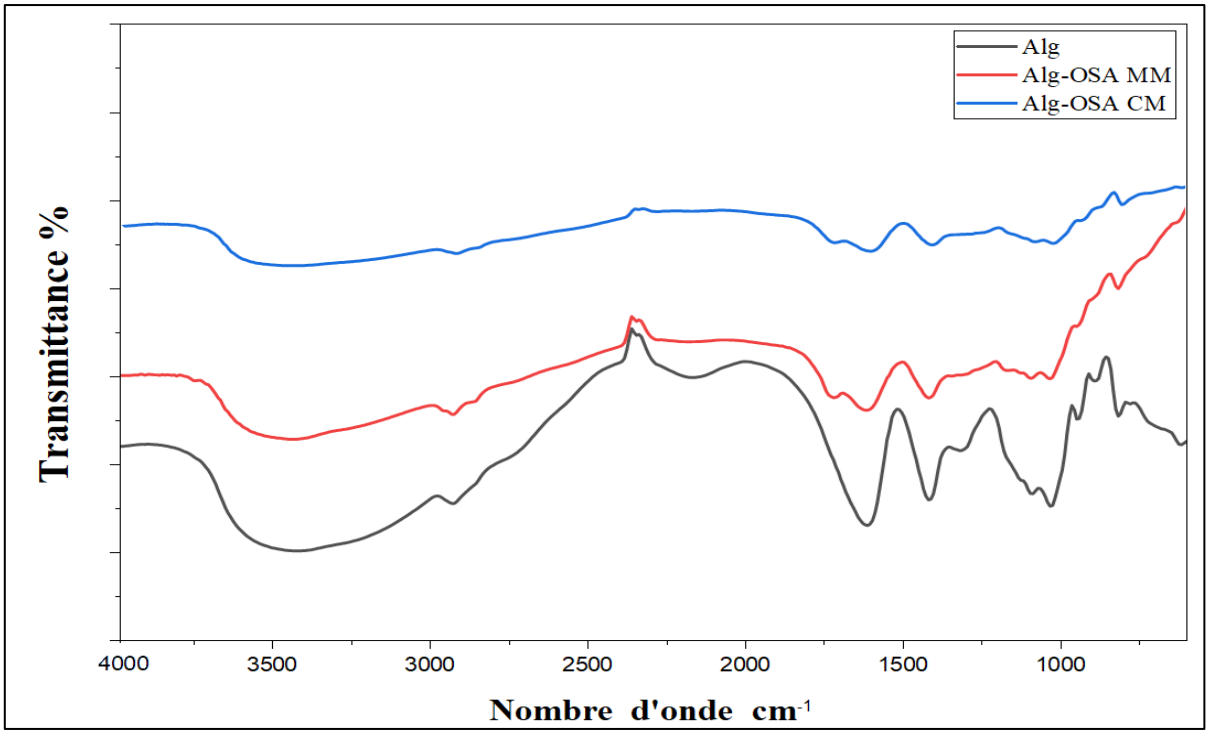


Figure III.1. Spectres FTIR de l'Alginate natif (noir), Alginate -OSA MM (rouge), Alginate-OSA CM (bleu).

La Figure III.1, présente les spectres FTIR de l'alginate natif (courbe noire) ainsi que des dérivés modifiés par l'anhydride octénylsuccinique obtenus par chauffage conventionnel (Alg-OSA CM, courbe bleue) et par traitement assisté par micro-ondes (Alg-OSA MM, courbe rouge). L'analyse comparative des spectres met en évidence des modifications structurales confirmant la réussite de la réaction de greffage de l'OSA sur la chaîne d'alginate.

L'alginate natif présente une large bande intense située à 3425 cm^{-1}, attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (–OH) caractéristiques des polysaccharides **[87].** Les bandes observées autour de 2924 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C–H aliphatiques **[88].** Deux bandes intenses apparaissent également vers 1612cm^{-1} et 1419 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations asymétriques et symétriques des groupements carboxylates ($-COO^-$) **[88].** Les bandes situées entre 1000 et 1100 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations des liaisons C–O–C et C–O du squelette polysaccharidique de l'alginate **[89].**

Après modification par l'OSA, les spectres des dérivés Alg-OSA CM (bleu) et Alg-OSA MM (rouge) montrent plusieurs changements significatifs, notamment, une diminution de l'intensité de la bande des groupements hydroxyles (3200–3600 cm^{-1}), traduisant l'implication des fonctions –OH dans la réaction d'estérification avec l'anhydride octénylsuccinique.

L'apparition d'une bande autour de 1720 cm^{-1} attribuée à la vibration de la fonction ester (C=O), confirme la réussite de la modification chimique de l'alginate.

Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité des bandes situées vers 2920 cm^{-1} dans les dérivés Alg-OSA est liée à l'introduction des chaînes alkyles hydrophobes de l'OSA, correspondant aux vibrations des groupements CH_2 et CH_3. Ces modifications traduisent l'incorporation de segments hydrophobes au sein de la structure polysaccharidique, conférant aux dérivés un caractère amphiphile. Le spectre du dérivé Alg-OSA MM présente des modifications plus marquées que celui de l'Alg-OSA CM, notamment une bande ester plus prononcée et des variations plus importantes dans les régions associées aux chaînes aliphatiques. Cela suggère un degré de substitution plus élevé dans le cas du traitement assisté par micro-ondes.

III.3. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION D'AGREGATION CRITIQUE (CAC)

La détermination de la concentration d'agrégation critique (CAC) constitue une étape importante dans l'évaluation du comportement amphiphile des polymères hydrophobiquement modifiés en solution aqueuse. Ce paramètre permet d'identifier la concentration à partir de laquelle les chaînes polymériques commencent à s'auto-associer pour former des agrégats moléculaires sous l'effet des interactions hydrophobes.

Le graphique III.2 illustre la variation de la conductivité électrique des dérivés d'alginate (Alg-OSA MM et Alg-OSA CM) en fonction de leur concentration. Les résultats montrent une augmentation progressive de la conductivité avec l'élévation de la concentration des polymères. L'analyse des courbes met en évidence l'existence de deux domaines linéaires distincts, caractérisés par une variation de pente à une concentration spécifique correspondant à la concentration d'agrégation critique (CAC).

La conductivité électrique est étroitement liée à la concentration d'agrégation critique (CAC), car elle reflète les changements de comportement des molécules en solution aqueuse. Avant d'atteindre la CAC, les dérivés d'alginate sont principalement dispersés sous forme de chaînes individuelles, ce qui entraîne une augmentation quasi linéaire de la conductivité avec l'augmentation de la concentration. Cette augmentation est due à la présence croissante d'espèces ioniques mobiles dans le milieu. À partir de la CAC, les chaînes polymériques amphiphiles commencent à s'auto-associer pour former des agrégats ou pseudo-micelles sous l'effet des interactions hydrophobes. Cette agrégation modifie la mobilité des ions et la distribution des charges dans la solution, provoquant ainsi un changement de pente sur la courbe de conductivité en fonction de la concentration.

Les valeurs de la CAC ont été déterminées à partir de l'intersection des deux segments linéaires obtenus. Les valeurs obtenues montrent que le dérivé Alg-OSA MM modifié par la méthode assistée par micro-ondes présente une CAC plus faible (0,28 %) que celle du dérivé Alg-OSA CM modifié par la méthode conventionnelle (0,37 %). Cette diminution indique une plus grande aptitude à l'auto-agrégation, probablement liée à un degré de substitution plus élevé sous l'effet du traitement par micro-ondes. Cette diminution de la CAC, observée avec l'augmentation du degré de substitution (DS), traduit une intensification des interactions hydrophobes inter-intramoléculaires au sein du réseau polymérique.

Ce comportement confirme le caractère amphiphile des alginates modifiés, capables de se comporter comme des agents tensioactifs en milieu aqueux.

Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Rivero et al. (2009) pour des dérivés d'amidon de manioc modifiés par l'OSA**[90],** ainsi que par Toumi et al. (2022) dans le cas des dérivés OSA du κ-carraghénane**[91],** où le même effet de la modification assistée par micro-ondes a été observé. Cette observation a été attribuée au chauffage instantané et homogène « au cœur » du milieu réactionnel sous l'effet du rayonnement micro-ondes. Les molécules polaires de l'alginate de sodium tendent à s'aligner avec le champ appliqué lorsqu'elles sont soumises au rayonnement micro-ondes. Cet alignement favorise le déploiement des groupements polaires présents sur la chaîne anionique des molécules d'ALG, tels que les groupes hydroxyles, les rendant ainsi plus accessibles aux groupes carbonyles de l'OSA. Par conséquent, la probabilité d'interaction entre l'OSA et les groupes alcoolates augmente, ce qui améliore la sélectivité de la réaction.

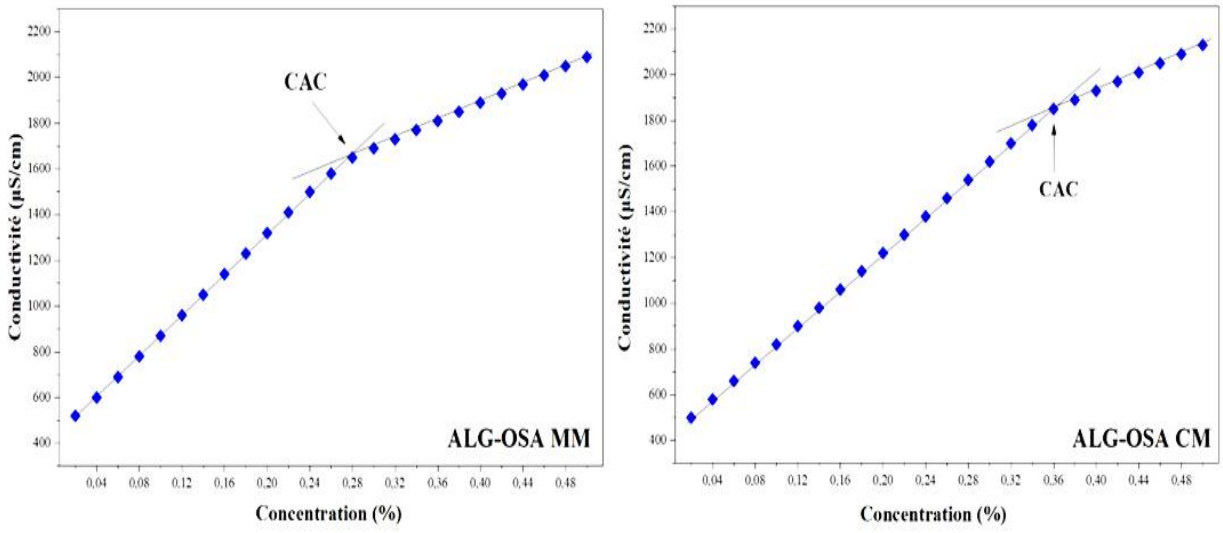


Figure III.2. Variation de la conductivité en fonction des concentrations de ALG-OSA MM, ALG-OSA CM.

III.4. MESURE DU pH

La figure III.1, représente les mesures de pH des solutions d'alginate de sodium et de ses dérivés ALG-OSA aux deux concentrations de 0.75 et 1%. Les résultats montrent que le pH des solutions de l'alginate native à 0.75 et 1%, sont respectivement de 7.32 et 7.19. Après modifications, les dérivés obtenus affichent des valeurs de pH nettement plus faibles que celles de l'alginate native, compris entre 4.08 et 4.59.

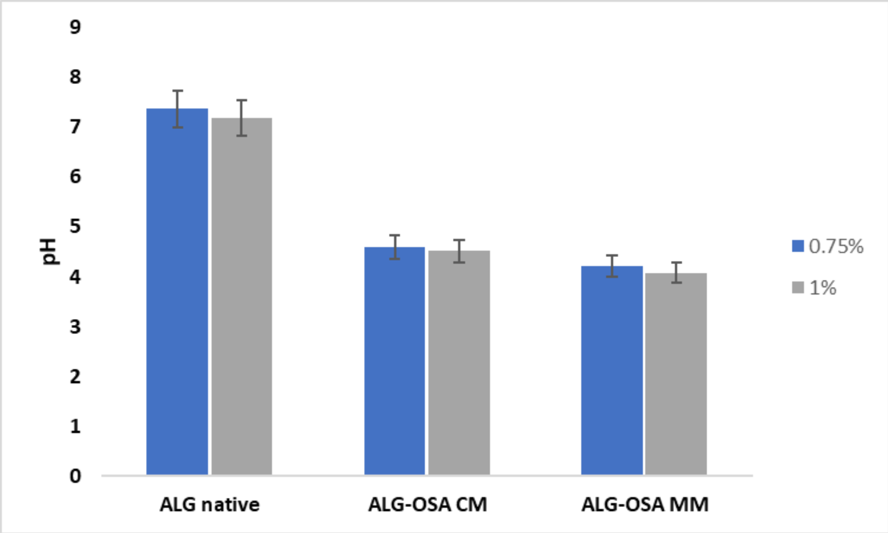


Figure III.3. Mesures de pH des solutions d'alginate natif et de ses dérivés aux concentrations de 0.75 et 1%.

La diminution de pH observée peut s'expliquer par les changements chimiques induits au niveau de la structure du polymère au cours de la réaction d'estérification.

L'OSA est un anhydride organique possédant des fonctions réactives capables de se greffer sur les groupements hydroxyles de l'alginate. Lors de cette réaction, des groupements octénylsuccinates sont introduits sur la chaîne polymérique, entraînant l'apparition de nouvelles fonctions carboxyliques (-COOH). Ces fonctions acides augmentent la concentration en ions hydrogène (H^+) dans le milieu aqueux, ce qui provoque une diminution du pH. Plus le degré de substitution (DS) est élevé, plus le nombre de groupements acides incorporés dans la structure de l'alginate augmente, ce qui accentue la baisse du pH.

En outre, la modification hydrophobe de l'alginate peut entraîner des changements dans l'organisation des chaînes polymériques et dans les interactions ioniques du milieu, influençant ainsi l'équilibre acido-basique de la solution **[92].**

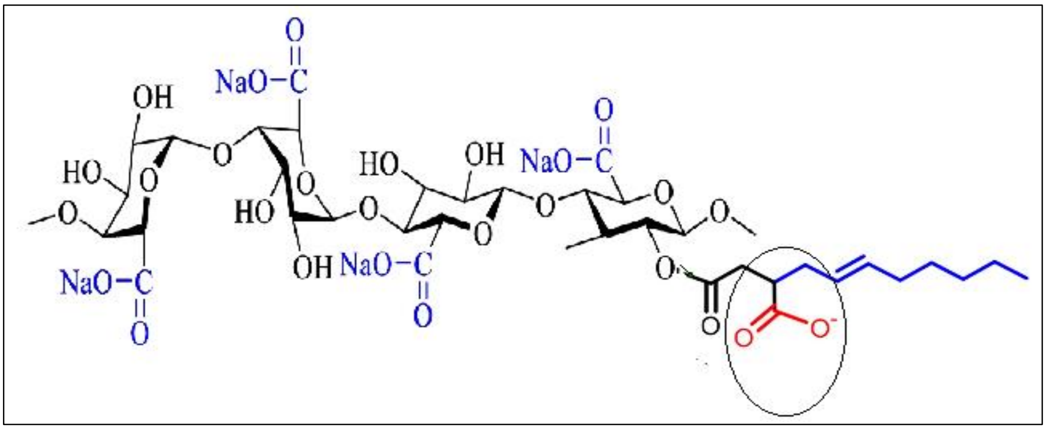


Figure III.4. Structure chimique de l'OSA-Alginate.

Ainsi, la diminution du pH observée après modification peut constituer un indice indirect, confirmant l'insertion des groupements octénylsuccinates au sein du squelette de l'alginate. Cette baisse du pH constitue un atout positif pour la formulation de la mayonnaise car un milieu plus acide améliore sa stabilité microbiologique et sa conservation.

III.5. POUVOIR EMULSIFIANT : APPLICATION A LA FORMULATION D'UNE MAYONNAISE

Les deux dérivés d'alginate obtenus après modification chimique par l'octényl succinique anhydride (Alg-OSA CM et Alg-OSA MM) ont été soumis au test du pouvoir émulsifiant afin d'évaluer leur aptitude à stabiliser des systèmes émulsionnés du type mayonnaise.

Différentes formules ont alors été développées à base d'alginate native et d'ALG-OSA aux concentrations de 0.75% et 1%. Les résultats de caractérisation des ces émulsions sont présentés ci-après.

III.5.1. Aspect Macroscopique :

Les émulsions de mayonnaise préparées présentent toutes un aspect opaque, crémeux, homogène et une consistance variable selon la formulation avec une odeur caractéristique de mayonnaise.

Les échantillons F1(aucun biopolymère), F3 (ALG :0.75%) et F4 (ALG :1%) présentent une couleur jaune pâle, tandis que les formulations F2 (GX :1%) et F11 (Emulsion grasse) montrent une couleur blanc crème légèrement jaunâtre. Les émulsions F5,F6, F7, F8, F9 et F10 à base d'alginate modifié (ALG-OSA), présentent une couleur blanche homogène (Figure III. 5).

Cette observation peut être attribuée au caractère amphiphile de l'alginate modifié, lui conférant des propriétés tensioactives, favorisant la formation de gouttelettes d'huile plus fines et plus uniformément réparties dans la phase aqueuse. Cette réduction de la taille des globules lipidiques augmente la diffusion de la lumière dans l'émulsion, ce qui confère aux formulations un aspect plus homogène.



Figure III.5. Aspect macroscopique des différentes émulsions (Mayonnaises).

III.5.2. Aspect Microscopique :

La microstructure des émulsions formulées a été évaluée par microscopie optique afin d'étudier l'influence de la nature des biopolymères et des dérivés d'alginate sur l'organisation et la stabilité des systèmes dispersés. Les photomicrographies obtenues mettent en évidence des différences significatives au niveau de la taille des gouttelettes, de leur distribution granulométrique ainsi que de l'homogénéité des émulsions.

La formulation témoin F1, ne contenant aucun hydrocolloïde, présente des gouttelettes d'huile de taille supérieure (58µm) avec une distribution hétérogène (Figure III.6). Cette organisation traduit une faible stabilité structurale de l'émulsion, caractérisée par une tendance importante à la floculation et à la coalescence. L'absence d'agent épaississant dans la phase continue favorise la mobilité des globules lipidiques et augmente la fréquence des collisions inter-particulaires.

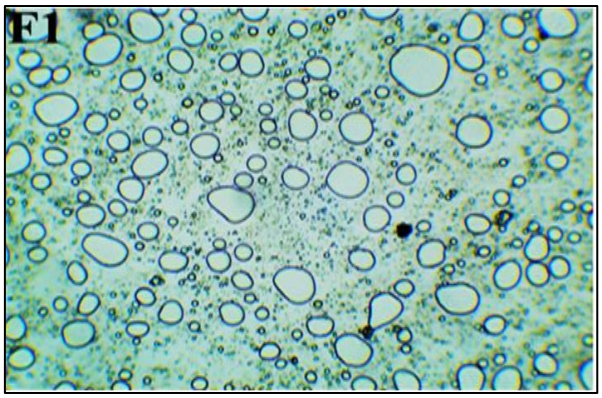


Figure III.6. Aspect microscopique de l'émulsion F1(×40).

L'émulsion F2 (Figure III.7), stabilisée par la gomme xanthane, montre une amélioration relative de la dispersion des gouttelettes. La diminution de la mobilité des particules peut être attribuée à l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse induite par le xanthane. Toutefois, la présence de globules de tailles relativement importantes (diamètre moyen des globules, d= 52µm) indique que ce polysaccharide agit principalement par stabilisation rhéologique plutôt que par adsorption interfaciale.

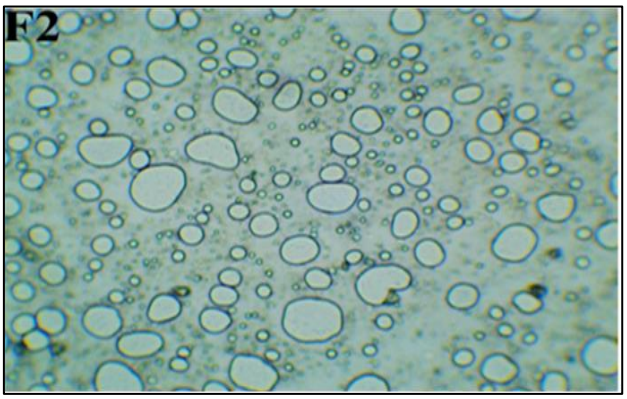


Figure III.7. Micrographie de la formule d'émulsion à base de gomme xanthane F2 (×40).

Les formulations F3 et F4 contenant l'alginate natif (Figure III.8) à des concentrations respectives de 0,75 % et 1 % présentent une réduction modérée de la taille des gouttelettes par rapport à F1 et F2. L'augmentation de la concentration en alginate améliore l'homogénéité du système, particulièrement dans F4 contenant une concentration supérieure en alginate (1%). Cependant, la présence persistante de gouttelettes relativement larges (d=51µm pour F3 et d=47µm pour F4) suggère une faible activité tensioactive de l'alginate natif, dont le mécanisme de stabilisation repose essentiellement sur l'augmentation de la viscosité de la phase continue.

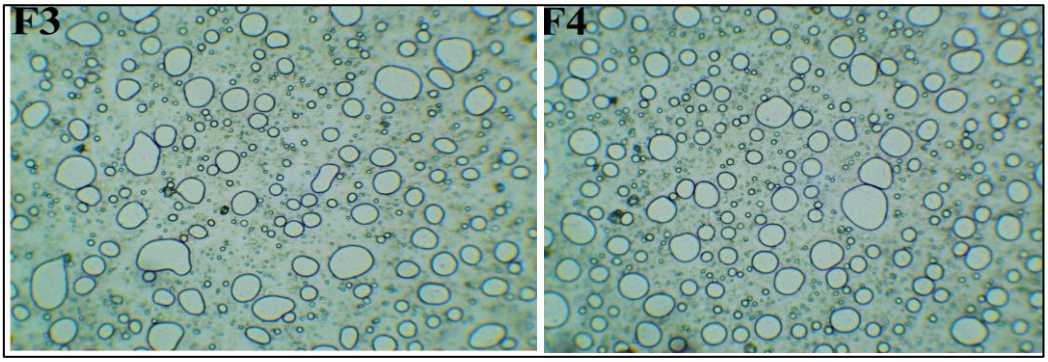


Figure III.8. Images microscopiques (×40) des émulsions à base d'alginate native F3 (0.75%), F4(1%).

Les formulations F5 et F6 (Figure III.9), associant l'alginate natif à la gomme xanthane, présentent une microstructure plus homogène avec des gouttelettes plus fines et mieux dispersées. Cette amélioration peut être attribuée à un effet synergique entre les deux hydrocolloïdes, conduisant à la formation d'un réseau polymérique plus structuré limitant les phénomènes de migration et d'agrégation des globules lipidiques.

Les formulations F5 et F6 (Figure III.9), combinant l'alginate natif et la gomme xanthane, présentent une microstructure plus homogène caractérisée par des gouttelettes lipidiques plus fines (d=39µm pour F5 et d=32µm pour F6), uniformément réparties et moins agrégées. Cette amélioration peut être attribuée à un effet synergique entre les deux biopolymères, probablement due à la présence d'interactions intermoléculaires **[93].**

En effet, l'incorporation du xanthane, reconnue pour son fort pouvoir épaississant, entraîne une augmentation importante de la viscosité de la phase continue, ce qui réduit la mobilité des gouttelettes d'huile et limite leur rapprochement. Cette propriété permet de limiter les phénomènes d'instabilité comme la coalescence et le crémage.

Par ailleurs, la structure macromoléculaire de la gomme xanthane favorise la formation d'un réseau visqueux capable d'emprisonner les globules lipidiques au sein de la matrice aqueuse. Associée à l'alginate, elle contribue à la mise en place d'un réseau polymérique plus structuré et plus résistant, améliorant ainsi l'homogénéité et la stabilité de l'émulsion.

L'effet combiné du xanthane et de l'alginate conduit également à une meilleure dispersion des gouttelettes huileuses lors de l'homogénéisation, générant des globules de plus petite taille et plus uniformément répartis. Cette microstructure plus fine favorise la stabilité physique de la mayonnaise et contribue à l'obtention d'une texture plus onctueuse, crémeuse et homogène en comparaison aux émulsions contenant l'alginate seul (F3 et F4).

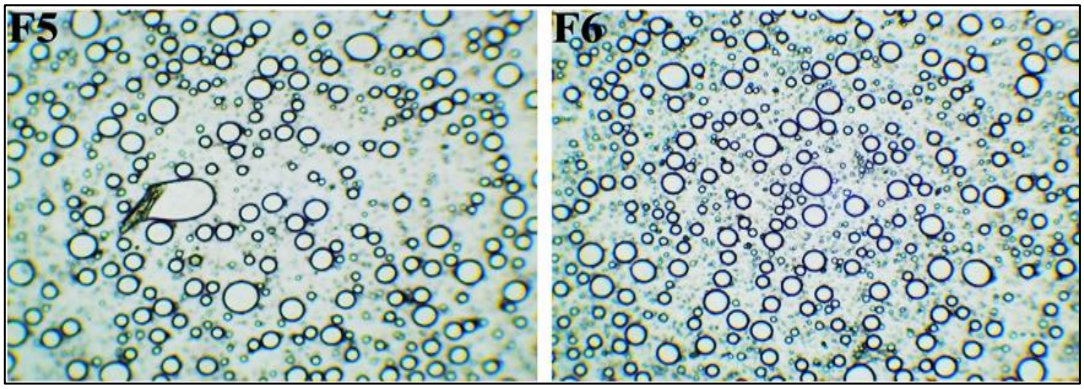


Figure III.9. Images microscopiques (×40) des émulsion à base de gomme xanthane (1%) et d'alginate native F5 (0.75%) et F6 (1%).

Les émulsions stabilisées par le nouveau dérivé amphiphile obtenu par chauffage classique, Alg-OSA CM, aux concentrations de 0,75 % (F7) et 1 % (F8), présentent une microstructure plus homogène caractérisée par des gouttelettes sphériques finement dispersées et uniformément réparties dans la phase continue (Figure III.10). Comparativement aux formulations contenant l'alginate natif, une diminution notable de la taille apparente des globules lipidiques est observée, traduisant une amélioration significative des propriétés émulsifiantes du polymère modifié.

Ce résultat peut être attribué à la modification chimique de l'alginate par l'octényl succinique anhydride (OSA), qui confère au polymère un caractère amphiphile. En effet, l'introduction de chaînes hydrophobes au sein de la structure polysaccharidique favorise l'adsorption du polymère à l'interface huile/eau, où la présence des segments hydrophiles de l'alginate assure le maintien des gouttelettes dans la phase aqueuse, tandis que les chaînes hydrophobes interagissent avec la phase lipidique. L'Alg-OSA CM agit ainsi comme un agent tensioactif macromoléculaire capable de réduire la tension interfaciale et de faciliter la formation de gouttelettes d'huile plus petites lors de l'homogénéisation.Cette double affinité améliore la stabilité interfaciale et limite les phénomènes de coalescence et d'agrégation des globules lipidiques.

Il est également observé que l'émulsion F8 (d = 28 µm), contenant 1 % d'Alg-OSA CM, présente une homogénéité microstructurale supérieure à celle de l'émulsion F7 (d = 32 µm). L'augmentation de la concentration en polymère modifié permet probablement une plus grande adsorption des molécules amphipihles au niveau de l'interface huile/eau, assurant une meilleure protection des gouttelettes contre leur fusion. De plus, l'élévation de la concentration du

biopolymère contribue à augmenter la viscosité de la phase continue, réduisant la mobilité des globules lipidiques et renforçant ainsi la stabilité physique de l'émulsion**[91].**

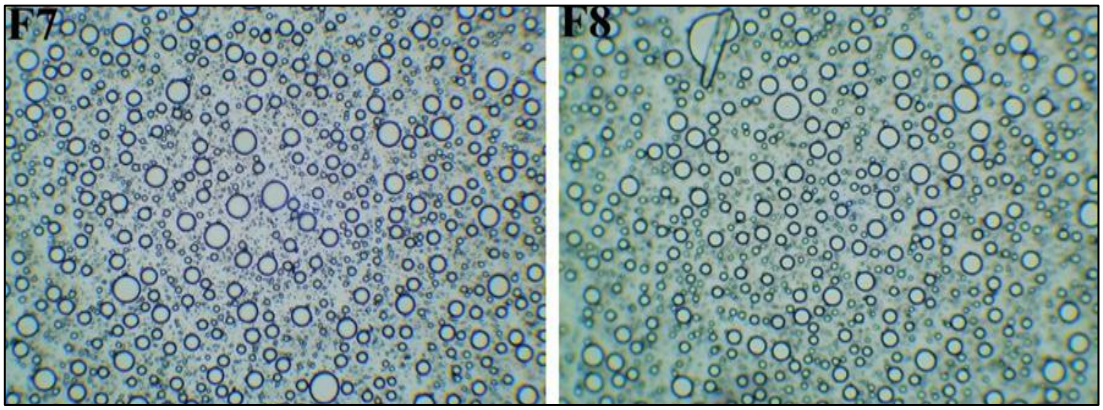


Figure III.10. Images microscopiques (×40) des émulsions à base d'alginate modifié ALG-OSA CM aux concentrations de 0.75% (F7) et 1% (F8).

Les formulations F9 et F10, stabilisées par l'alginate modifié obtenu par chauffage micro-ondes (Alg-OSA MM), présentent les microstructures les plus fines et les plus homogènes parmi l'ensemble des émulsions étudiées. Les observations microscopiques révèlent des gouttelettes lipidiques de petite taille, à morphologie sphérique régulière et uniformément dispersées dans la phase continue. Cette amélioration de la microstructure peut être attribuée à un pouvoir émulsifiant plus accentué de l'Alg-OSA MM en tant qu'agent amphiphile, probablement du au plus grand degré de substitution de ce dérivé.

Par ailleurs, la modification par chauffage micro-ondes pourrait avoir favorisé une distribution plus homogène des groupements hydrophobes le long de la chaîne polysaccharidique, améliorant ainsi les propriétés tensioactives du dérivé obtenu. Cette meilleure organisation interfaciale permet de former une couche protectrice plus efficace autour des globules lipidiques, permettant ainsi de prévenir une leur coalescence.

La formulation F10, contenant 1 % d'Alg-OSA MM, présente la distribution granulométrique la plus homogène ainsi que la plus faible taille moyenne des globules (d = 25 µm), comparativement à la formulation F9 (d = 30 µm). Cette diminution de taille traduit une stabilisation interfaciale plus performante liée à l'augmentation de la concentration du polymère modifié. En effet, une concentration plus élevée en Alg-OSA MM permet une couverture plus complète de l'interface huile/eau et augmente simultanément la viscosité de la phase continue, réduisant ainsi la mobilité des gouttelettes et les risques de coalescence.

Ces résultats démontrent que l'Alg-OSA MM possède un pouvoir émulsifiant et stabilisant supérieur, permettant l'obtention d'émulsions plus fines, plus homogènes et potentiellement plus stables au cours du stockage.

Ces observation sont cohérentes avec les résultats de la concentration critique d'agrégation (CAC), qui montrent une CAC plus faible pour l'Alg-OSA MM, traduisant un caractère amphiphile plus important et une plus grande efficacité de la modification sous micro-ondes.

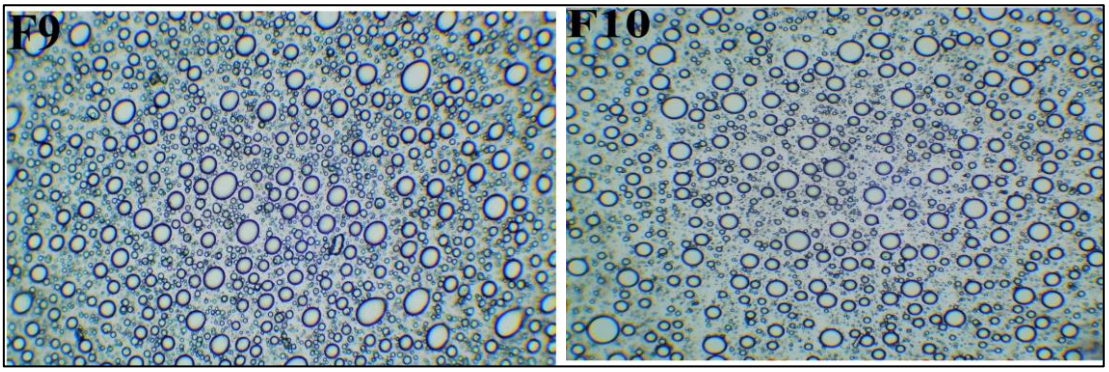


Figure III.11. Images microscopiques (×40) des émulsions à base d'alginate modifié ALG-OSA MM aux concentrations de 0.75% (F9) et 1% (F10).

En revanche, la formulation F11 (Figure III.12), contenant 60 % d'huile et ne renfermant aucun agent stabilisant, présente des gouttelettes lipidiques de grande taille (d = 64 µm) ainsi qu'une distribution très hétérogène au sein de la phase continue. Cette microstructure traduit une faible stabilité de l'émulsion.

L'absence d'agent stabilisant ou épaississant empêche la formation d'une barrière protectrice efficace autour des globules lipidiques. Ainsi, après l'homogénéisation, les gouttelettes d'huile restent fortement mobiles et ont tendance à entrer fréquemment en collision. Ces interactions favorisent les phénomènes de floculation et de coalescence, conduisant à la fusion progressive des gouttelettes et à l'apparition de globules de plus grande taille.

De plus, la forte proportion d'huile dans la formulation augmente la fraction volumique de la phase dispersée, ce qui accentue davantage les contacts entre gouttelettes. En l'absence d'un réseau polymérique capable d'augmenter la viscosité de la phase aqueuse et de limiter la mobilité des globules, l'émulsion devient plus instable et moins homogène.

Contrairement aux formulations contenant l'alginate, la gomme xanthane ou les dérivés amphiphiles Alg-OSA, la formulation F11 ne bénéficie ni d'un effet épaississant, ni d'une stabilisation interfaciale. Cela explique la présence d'une distribution granulométrique irrégulière, une taille de gouttelettes plus élevée et une plus grande susceptibilité aux phénomènes de séparation de phase.

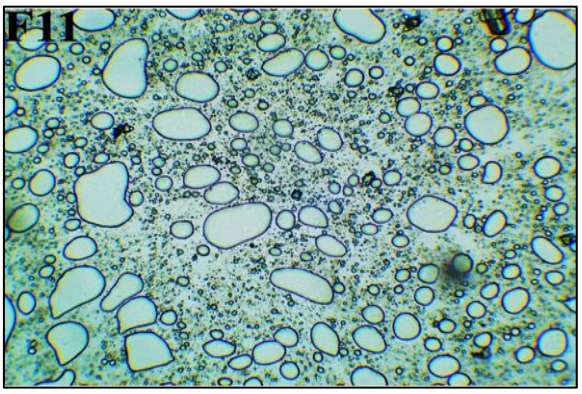


Figure III.12. Images microscopiques de la distribution de taille de phase disperse d' émulsion 60% huile F11.

Globalement, les observations microscopiques démontrent que la modification hydrophobe de l'alginate par OSA améliore considérablement ses propriétés interfaciales et son pouvoir émulsifiant. Les dérivés Alg-OSA, particulièrement ceux obtenus par méthode micro-ondes, permettent l'obtention d'émulsions plus fines, plus homogènes et potentiellement plus stables au cours du stockage.

III.5. 3. pH des émulsions :

Le Tableau III.1 présente les valeurs de pH des différentes émulsions de mayonnaise préparées. De manière générale, le pH des émulsions de mayonnaise se situe entre 3,5 et 4,5 selon l'AFNOR, plage considérée comme optimale pour ce type de produit. Cette acidité joue un rôle essentiel dans la stabilité microbiologique de la mayonnaise, en limitant la prolifération des micro-organismes pathogènes et des bactéries responsables de l'altération du produit.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'ensemble des formulations présente des valeurs de pH comprises dans cette zone de conformité, traduisant ainsi une bonne aptitude à la conservation microbiologique.

Tableau III.1. Valeurs de pH des mayonnaises préparées.

Echantillons	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**F6**	**F7**	**F8**	**F9**	**F10**	**F11**
Ph	4	3.59	4.05	4.15	4.14	4.35	4.05	4.04	4.11	4.23	3.97

III.5.4. Sens de l'émulsion :

Les résultats des mesures de conductivité des différentes émulsions, présentés dans le Tableau III.2, montrent des valeurs comprises entre 6,30 et 10,64 µS/cm. Ces valeurs indiquent que la phase continue des formulations est de nature aqueuse, confirmant ainsi que toutes les émulsions préparées sont de type huile dans eau (H/E).

En effet, une conductivité électrique mesurable traduit la présence d'une phase externe hydrophile capable d'assurer la mobilité des ions dissous. À l'inverse, dans une émulsion de type eau dans huile (E/H), la phase continue étant lipidique et non conductrice, la conductivité observée serait très faible, voire quasi nulle. Les résultats obtenus confirment donc la formation d'émulsions directes caractéristiques des systèmes de type mayonnaise.

Des variations de conductivité sont toutefois observées entre les différentes formulations, en fonction de la composition des systèmes émulsionnés et de la nature des biopolymères incorporés. La formulation F6 présente la conductivité la plus élevée (10,64 µS/cm), ce qui peut être attribué à la présence d'une proportion plus importante d'alginate natif dans la phase aqueuse dont la nature est purement hydrophile. L'alginate, polysaccharide anionique contenant des groupements carboxylates ionisables, favorise la mobilité ionique au sein du milieu aqueux et augmente ainsi la conductivité du système.

Les formulations contenant les dérivés amphiphiles Alg-OSA (F7 à F10) présentent des valeurs légèrement plus faibles que celles contenant l'alginate natif. Cette diminution peut être expliquée par l'estérification partielle des groupements hydroxyles de l'alginate par l'OSA, qui modifie les interactions hydrophiles du polymère et réduit partiellement la disponibilité des fonctions polaires impliquées dans la conduction ionique. De plus, l'amélioration de la stabilisation interfaciale et l'augmentation des interactions entre les chaînes polymériques peuvent limiter légèrement la mobilité des ions dans la phase continue.

La formulation F11 présente la conductivité la plus faible (6,30 µS/cm). Cette diminution est probablement liée à sa teneur élevée en huile (60 %), qui réduit la proportion relative de phase aqueuse conductrice au sein de l'émulsion. L'absence d'agent stabilisant hydrophile dans cette formulation peut également contribuer à une mobilité ionique plus faible. Toutefois, malgré

cette réduction, la conductivité reste mesurable, confirmant que la phase continue demeure aqueuse et que la formulation conserve une structure d'émulsion de type H/E.

Tableau III.2. Résultats des mesures de la conductivité des émulsions.

Echantillons	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**F6**	**F7**	**F8**	**F9**	**F10**	**F11**
Conductivité (µS/cm)	10.01	9.43	9.87	9.45	8.71	10.64	8.28	8.77	8.62	8.47	6.30

III.5.5. Stabilité :

III.5.5.a. Par centrifugation :

L'étude de stabilité accélérée réalisée par centrifugation à 4500 tr/min pendant 15 minutes, sur trois cycles successifs, montre que les formulations F2 à F10 demeurent stables, sans apparition de séparation de phase visible (Figure III.15), contrairement aux formulations F1 et F11 exemptes de biopolymères.

Cette stabilité peut être attribuée à la présence des biopolymères, notamment la gomme xanthane(F2), l'alginate natif (F3-F6) et les dérivés Alg-OSA (F7-F10), qui contribuent à l'augmentation de la viscosité de la phase continue et limitent la mobilité des gouttelettes lipidiques et réduisant ainsi les phénomènes de coalescence et de migration sous l'effet de la force centrifuge.

Les formulations contenant les dérivés Alg-OSA présentent une meilleure stabilité grâce à leur caractère amphiphile. Les dérivés amphiphiles Alg-OSA apportent en plus une stabilisation interfaciale supplémentaire grâce à leur capacité à s'adsorber à l'interface huile/eau et renforce ainsi la stabilité des émulsions. Ces composés s'adsorbent à l'interface huile/eau et forment une couche protectrice autour des gouttelettes, ce qui réduit leur coalescence et le phénomène de crémage.



Figure III.13. Image des formules F1 à F11 après centrifugation.

En revanche, dans le cas des formulations F1 et F11, un crémage est clairement observé dès le premier cycle de centrifugation et dont l'indice de crémage évolue à la fin du test comme le montre le tableau III.3. Cette instabilité est liée à l'absence d'agents stabilisants et dont la stabilisation dépend uniquement des protéines de l'œuf, insuffisantes pour résister à la force centrifuge. L'absence de réseau polymérique, favorise le rapprochement plus rapide et l'agrégation des gouttelettes d'huile sous l'effet des contraintes mécaniques imposées par la centrifugation.

Par ailleurs, les formulations F2, F3 et F4 présentent un léger dépôt de couleur jaune de moutarde à la fin des cycles de centrifugation (Tableau III.3). Ce phénomène pourrait être lié à une sédimentation partielle des particules insolubles de moutarde sous l'effet de la force centrifuge.

Tableau III.3. Résultats du test de stabilité par centrifugation des émulsions.

Echantillons	Agent stabilisant	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
F1	/	+ IC =77.5%	+ IC=87.5%	+ IC=90%
F2	GX 1%	-	-	-(*)
F3	ALG 0.75%	-	-	-(*)
F4	ALG 1%	-	-	-(*)
F5	ALG 0.75% GX 1%	-	-	-
F6	ALG 1% GX 1%	-	-	-
F7	ALG-OSA CM 0.75% GX 1%	-	-	-
F8	ALG-OSA CM 1% GX 1%	-	-	-
F9	ALG-OSA MM 0.75% GX 1%	-	-	-
F10	ALG-OSA MM 1% GX 1%	-	-	-
F11	/	+ IC=33.33%	+ IC=46.66%	+ IC=60%

(-) Pas d'instabilité, (+) Instable, (*) Léger dépôt de jaune moutarde

III.5.5.b. Stabilité prolongée :

L'étude de la stabilité prolongée des émulsions a été réalisée par le suivi de l'indice de crémage (IC) ainsi que par l'observation visuelle de l'apparition éventuelle d'une séparation de phases au cours du stockage.

Après 24 heures de conservation, la formulation F1 présente un important phénomène de crémage avec un indice de crémage de 59,13 %, traduisant une faible stabilité physique de l'émulsion. Cette instabilité peut être attribuée à l'absence d'hydrocolloïdes stabilisants capables d'augmenter la viscosité de la phase continue et de limiter la migration des globules lipidiques.

La formulation F11 présente également un phénomène de crémage, mais avec un indice plus faible (IC = 9,70 %) comparativement à F1. Cette différence peut être liée à la teneur plus élevée en huile de la formulation F11, qui favorise une plus grande densité de la phase dispersée et ralentit partiellement la migration des gouttelettes. Toutefois, l'absence d'agents stabilisants conduit malgré tout à une stabilité insuffisante et favorise l'agrégation progressive des globules lipidiques.

En revanche, les formulations F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9 et F10 demeurent parfaitement stables, sans apparition de crémage ni séparation visible des phases.

Un suivi prolongé de ces émulsions a ensuite été réalisé pendant une période d'un mois. Les formulations F2 à F10 sont restées stables durant toute la durée de stockage, sans apparition de crémage, de coalescence ni de séparation des phases. Cette stabilité élevée met en évidence l'efficacité des biopolymères utilisés, notamment la gomme xanthane, l'alginate natif et les dérivés amphiphiles Alg-OSA, dans la stabilisation des systèmes émulsionnés.

La gomme xanthane contribue principalement à l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse, limitant ainsi la mobilité des gouttelettes d'huile et les phénomènes de migration gravitationnelle. L'alginate natif participe également à la structuration du milieu grâce à ses propriétés épaississantes et gélifiantes. Quant aux dérivés Alg-OSA, leur caractère amphiphile améliore la stabilisation interfaciale en formant une couche protectrice autour des globules lipidiques, réduisant ainsi les phénomènes de coalescence.

III.5.5. Test de viscosité :

La viscosité constitue un paramètre fondamental dans la stabilité et la qualité des émulsions, notamment dans les émulsions alimentaires de type mayonnaise. Elle reflète la résistance du système à l'écoulement et influence directement les propriétés rhéologiques, la texture ainsi que la stabilité physique de l'émulsion.

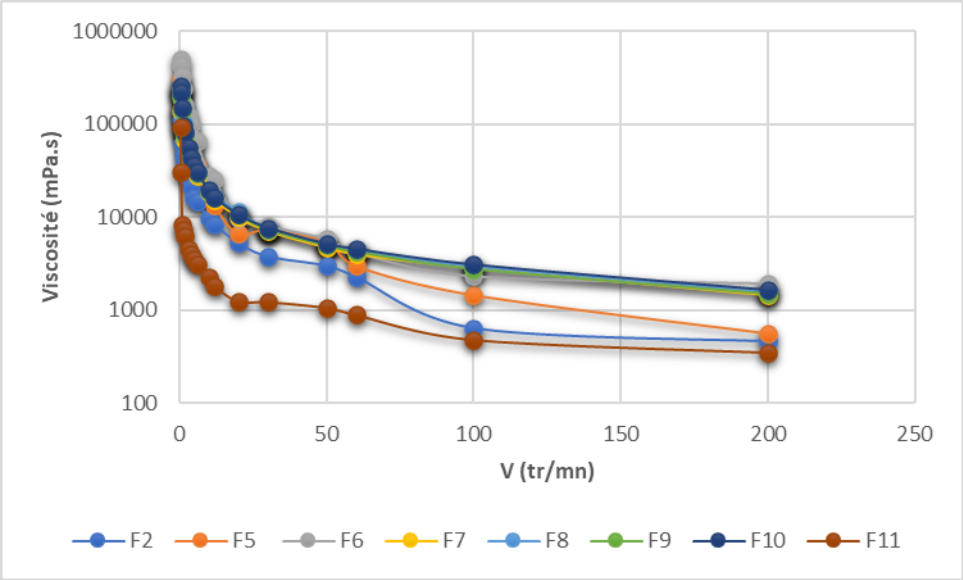


Figure III.14. Profil d'écoulement viscosimétrique des mayonnaises préparées.

La Figure III.13 illustre les profils d'écoulement des différentes formulations de mayonnaise à travers l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de rotation. Les résultats obtenus montrent clairement que la viscosité diminue lorsque la vitesse de rotation augmente, et ce pour l'ensemble des formulations étudiées. Ce comportement est caractéristique des fluides non newtoniens de type pseudoplastique ou rhéofluidifiant [94].

En effet, sous l'effet du cisaillement, les structures internes du système émulsionné s'orientent progressivement dans le sens de l'écoulement, entraînant une diminution des interactions entre les chaînes polymériques et les gouttelettes lipidiques. Cette réorganisation structurale réduit la résistance à l'écoulement et se traduit par une baisse de la viscosité apparente lorsque la vitesse de rotation augmente. Ce comportement rhéologique est particulièrement recherché dans les produits de type mayonnaise, car il permet d'obtenir une texture épaisse au repos tout en facilitant l'étalement et l'écoulement lors de l'application ou de la consommation.

Les résultats montrent également que les formulations contenant des biopolymères présentent des viscosités nettement supérieures à celle de la formulation F11, caractérisée par une teneur élevée en huile et l'absence d'agents stabilisants. Malgré sa fraction lipidique importante, la formulation F11 présente une viscosité plus faible en raison de l'absence de réseau polymérique structurant dans la phase aqueuse.

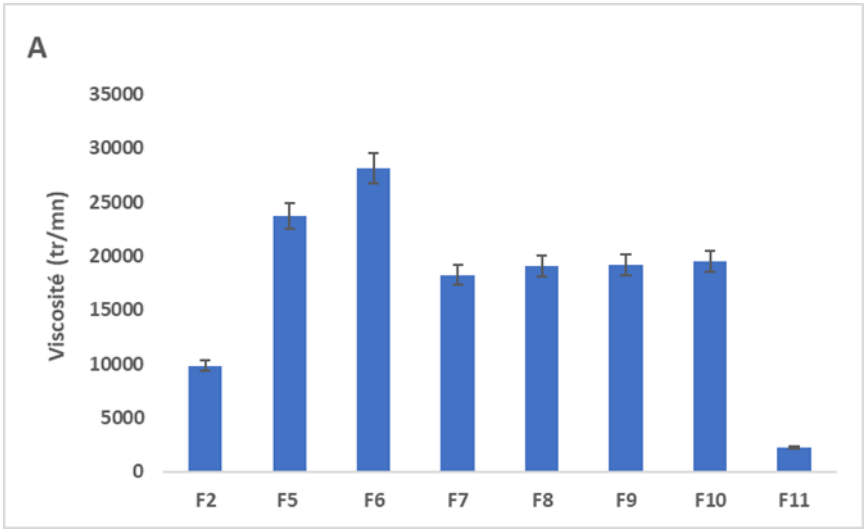
Par ailleurs, les formulations F5 et F6, contenant l'association gomme xanthane/alginate (GX/ALG), présentent des viscosités plus élevées que la formulation F2 contenant uniquement la gomme xanthane. Cette augmentation met en évidence un effet synergique entre les deux polysaccharides. Grâce à sa structure macromoléculaire rigide la gomme xanthane contribue à la structuration du système par ses propriétés épaississantes et viscosifiantes en plus de l'apport du pouvoir gélifiant de l'alginate. L'association des deux biopolymères favorise ainsi la formation d'un réseau polymérique plus dense et plus résistant au cisaillement, améliorant la stabilité rhéologique de l'émulsion.

Les mesures viscosimétriques montrent également que la viscosité augmente avec l'augmentation de la concentration en alginate. Cette évolution peut être expliquée par l'augmentation du nombre d'interactions intermoléculaires entre les chaînes polysaccharidiques, conduisant à un enchevêtrement plus important du réseau polymérique et à une plus grande résistance à l'écoulement.

Concernant les formulations à base d'alginate modifié, les émulsions contenant le dérivé ALG-OSA MM obtenu par chauffage micro-ondes présentent des viscosités légèrement supérieures à celles formulées avec l'ALG-OSA CM obtenu par chauffage classique. Cette différence pourrait être liée à un degré de substitution plus élevé dans le cas du dérivé obtenu par micro-ondes, entraînant une plus grande introduction de groupements hydrophobes sur la chaîne polysaccharidique. Ces modifications renforcent les interactions hydrophobes entre les chaînes polymériques et contribuent à une meilleure structuration du système émulsionné [95].

A des faibles vitesses de rotation, les formulations contenant l'alginate natif présentent des viscosités supérieures à celles des formulations contenant les dérivés Alg-OSA (Figure III.13.A). Cette diminution initiale de viscosité après modification peut être attribuée à une légère dégradation ou un clivage partiel des chaînes d'alginate au cours du procédé de modification chimique, réduisant ainsi la masse moléculaire du polymère et, par conséquent, sa capacité épaississante.

Cependant, cette tendance s'inverse à des vitesses de rotation plus élevées, comme l'illustre la Figure III.13.B, où les formulations F7, F8, F9 et F10 contenant les dérivés Alg-OSA présentent des viscosités supérieures. Ce comportement peut être expliqué par le rôle des interactions hydrophobes introduites par les groupements OSA. Sous l'effet du cisaillement, les chaînes amphiphiles modifiées peuvent réorganiser leurs segments hydrophobes et favoriser des associations intermoléculaires plus importantes, conduisant à un renforcement de l'enchevêtrement du réseau polymérique. Cette structuration dynamique améliore la résistance du système à l'écoulement et permet aux formulations contenant l'Alg-OSA de mieux maintenir leur viscosité sous cisaillement.



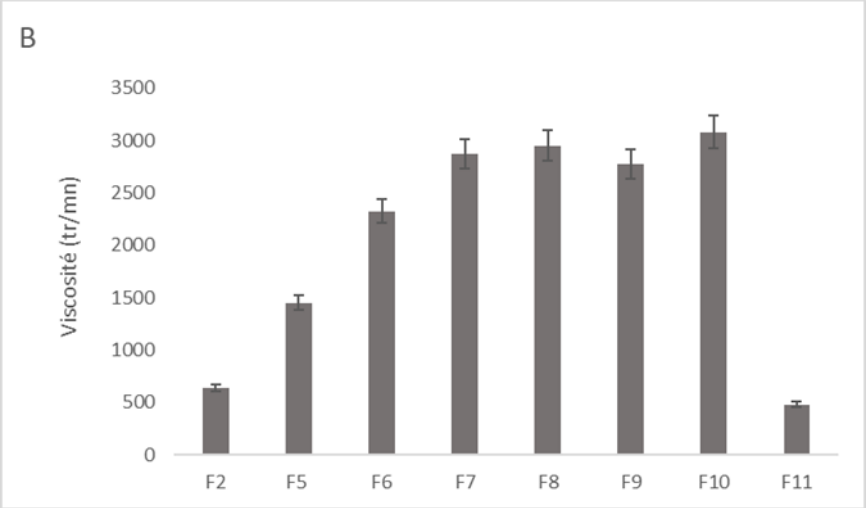


Figure III.15. Viscosité des émulsions aux deux vitesses de :

(A) 10 tr/mn et (B) 100 tr/mn.

CONCLUSION GENERALE

L'alginate est un biopolymère naturel largement exploité dans divers domaines tels que l'agroalimentaire, la pharmacie, la cosmétique et les biotechnologies, en raison de ses propriétés épaississantes, gélifiantes, émulsifiantes et stabilisantes en milieu aqueux. Ce polysaccharide anionique, principalement extrait des algues brunes, est constitué d'unités d'acides β-D-mannuronique (M) et α-L-guluronique (G), dont l'organisation structurale confère à l'alginate ses propriétés fonctionnelles et rhéologiques. Les caractéristiques physicochimiques des solutions d'alginate dépendent fortement de sa composition chimique, de sa masse moléculaire ainsi que des conditions du milieu. Afin d'élargir son domaine d'application et d'améliorer ses performances technologiques, différentes modifications chimiques peuvent être réalisées sur cette macromolécule afin de renforcer ses propriétés fonctionnelles.

Le présent travail de fin d'études a porté sur la modification chimique de l'alginate par l'anhydride octénylsuccinique (OSA) selon deux procédés distincts : une méthode conventionnelle par chauffage classique et une méthode assistée par micro-ondes. L'objectif principal était d'améliorer les propriétés fonctionnelles de l'alginate et d'évaluer son potentiel en tant qu'agent émulsifiant dans des émulsions alimentaires de type mayonnaise.

Les dérivés d'alginate modifiés par l'anhydride octénylsuccinique (Alg-OSA), obtenus par chauffage conventionnel (CM) et par traitement assisté par micro-ondes (MM), ont fait l'objet d'une caractérisation physicochimique comprenant l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la mesure du pH ainsi que la détermination de la concentration critique d'agrégation (CAC). Les dérivés synthétisés ont ensuite été incorporés dans la formulation d'émulsions alimentaires de type mayonnaise. Les émulsions obtenues ont été caractérisées par l'étude de leurs propriétés macroscopiques et microscopiques, la mesure du pH, la détermination du type d'émulsion, l'évaluation des propriétés rhéologiques par viscosimétrie ainsi que l'analyse de leur stabilité par centrifugation et au cours du stockage.

Les analyses FTIR des dérivés obtenus ont confirmé la réussite de la modification chimique de l'alginate. Les spectres enregistrés ont mis en évidence l'apparition de bandes caractéristiques des groupements esters, traduisant la formation de nouvelles liaisons esters après réaction avec l'OSA, confirmant l'incorporation des groupements hydrophobes au sein de la structure polysaccharidique.

Les dérivés Alg-OSA obtenus présentent des valeurs de pH plus faibles que celles de l'alginate natif, traduisant une augmentation de leur caractère acide. Cette diminution du pH

peut être attribuée à l'introduction de nouveaux groupements acides au sein de la structure macromoléculaire à la suite de la réaction de modification chimique.

Par ailleurs, les dérivés synthétisés présentent une concentration critique d'agrégation (CAC) bien définie, révélant leur capacité à s'auto-associer en milieu aqueux au-delà d'une concentration seuil. L'apparition de cette CAC met en évidence l'acquisition d'un caractère amphiphile, susceptible d'améliorer les propriétés tensioactives et émulsifiantes des dérivés obtenus.

L'évaluation du pouvoir émulsifiant des dérivés Alg-OSA a mis en évidence une bonne stabilité des émulsions formulées, aussi bien lors des essais de stabilité accélérée que durant le stockage. Les observations macroscopiques ainsi que les valeurs de pH des émulsions sont restées conformes aux exigences de qualité des émulsions alimentaires de type mayonnaise. L'analyse microscopique a révélé que les émulsions formulées à partir des dérivés synthétisés présentent une microstructure plus homogène et une stabilité supérieure à celles préparées avec l'alginate natif. Parmi les dérivés étudiés, ceux obtenus par la méthode assistée par micro-ondes ont montré les meilleures performances émulsifiantes, comparativement aux dérivés préparés par chauffage conventionnel. Cette amélioration pourrait être liée à un degré de substitution plus élevé et à une meilleure répartition des groupements hydrophobes au sein de la structure polymérique.

L'ensemble des résultats obtenus apparaît particulièrement prometteur et ouvre des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux biopolymères amphiphiles biosourcés. Les perspectives de cette étude concernent notamment l'approfondissement de la caractérisation des dérivés Alg-OSA par la détermination du degré de substitution et du poids moléculaires ainsi que par des analyses complémentaires telles que la diffraction des rayons X (DRX), les analyses thermiques (DSC/TGA) et la mesure du potentiel zêta. Il serait également pertinent d'évaluer la stabilité des émulsions sur des périodes de stockage plus longues et d'optimiser davantage les conditions de modification, en particulier celles du procédé assisté par micro-ondes. Une étude rhéologique approfondie de ces nouveaux dérivés, utilisés seuls ou en association avec d'autres biopolymères tels que la gomme xanthane, serait également intéressante afin de mieux comprendre les interactions macromoléculaires au sein des systèmes émulsionnés. Une telle approche permettrait d'évaluer l'effet synergique potentiel entre les différents hydrocolloïdes sur les propriétés d'écoulement, la structuration du réseau polymérique, la stabilité physique ainsi que les caractéristiques texturales des émulsions formulées

Enfin, ces dérivés amphiphiles pourraient être valorisés dans l'encapsulation de composés bioactifs ainsi que dans les secteurs alimentaire, pharmaceutique et cosmétique, comme alternatives naturelles et biosourcées aux émulsifiants synthétiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1].Mehellou Z. Caractérisation partielle et activités biologiques des polysaccharides hydrosolubles [mémoire de magister en biologie]. Ouargla: Université Kasdi Merbah; 2016.

[2].Janas GA, Sen KK, Basu SK. Natural polymers and their application in drug delivery and biomedical field. J Pharm Sci Tech. 2011;1(1):16–27.

[3]. Satturwar PM, Fulzele SV, Dorle AK. Biodegradation and in vivo biocompatibility of rosin: a natural film-forming polymer. AAPS PharmSciTech. 2003;4(4):1-6.

[4]. Kulkarni VS, Butte KD, Rathod SS. Natural polymers: a comprehensive review. Int J Res Pharm Biomed Sci. 2012;3(4):1597-1613.

[5]. Stephen AM, Phillips GO, Williams PA, editors. Food polysaccharides and their applications. 2nd ed. Boca Raton (FL): CRC Press; 2006. p. 1-50.

[6]. Bruneton J. Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales. 4e éd. Paris: Tec & Doc; 2009.

[7]. Google Share. Available from: https://share.google/ZrLnCW1uZ3nZ6aQkO

[8]. Cantor CR. Essentials of carbohydrate chemistry. New York: Springer; 2012.

[9]. Voet D, Voet JG. Biochimie. 2e éd. Paris: De Boeck; 2005. p. 356-380.

[10]. Widmer F, Beffa R. Aide-mémoire de biochimie et biologie moléculaire. 2e éd. Paris: Éditions médicales internationales; 2000.

[11]. 123RF. Alginic acid (E401) molecular structure [Internet]. 2026 [consulté le 17 févr 2026]. Disponible sur : https://previews.123rf.com/images/liliya4/liliya42103/liliya4210300156/166583971-alginic-acid-align-alginate-molecule-it-is-polysaccharide-food-additive-e401-structural.jpg

[12]. Moussard C. Biochimie et biologie moléculaire. Paris: De Boeck; 2010. p. 51-62.

[13]. Benariba Y, Nighoud F. Effet antioxydant des polysaccharides d'origine végétale [thèse de doctorat]. 2015.

[14]. Bakri Y. Les glucides [thèse de magister]. Université Mohammed V-Rabat; 2006.

[15]. Kennedy JF, Bradshaw IJ. Production, properties and applications of xanthan. Prog Ind Microbiol. 1984;19:319-371.

[16]. Sutherland IW. Extracellular polysaccharides. In: Rehm HJ, Reed G, editors. Biotechnology. Weinheim: Verlag Chemie; 1983. p. 531-574.

[17]. Einhorn-Stoll U. Polysaccharide hydration, swelling and dissolution. Food Hydrocolloids. 2018;78:1-13.

[18]. Kemba A, Ratisbonne Z. Formulation d'un adjuvant phytosanitaire [thèse]. Université de Technologie de Compiègne; 2013.

[19]. Liu C, Zhang Y, Wang L, et al. Effect of polysaccharide addition on food physical properties: a review. Food Chem. 2024;431:137099.

[20]. Stanford EC. Algin and other useful products. US Patent US349760; 1886.

[21]. Nelson WL, Cretcher LH. The isolation and identification of D-mannuronic acid lactone from Macrocystis pyrifera. J Am Chem Soc. 1930;52:2130-2134.

[22]. Delpech JP, Figueres MA, Mari N. Alginates et bandes plâtrées. Paris: Eyrolles; 2000. p. 15-23.

[23]. Hernández-Carmona G, McHugh DJ, López-Gutiérrez F. Pilot plant scale extraction of alginate from Macrocystis pyrifera. II. J Appl Phycol. 1999;11:493-502.

[24]. Donati I, Paoletti S. Material properties of alginates. Berlin: Springer; 2009.

[25]. Rocher V. Synthèse et caractérisation de billes d'alginates magnétiques [thèse de doctorat]. Paris; 2008.

[26]. McHugh DJ. A guide to the seaweed industry. Rome: FAO; 2003. p. 441.

[27]. Mirshafiey A, Rehm B. Alginate and Its Comonomer Mannuronic Acid. In: Alginates. 2009. p. 229–260.

[28]. Chan G, Mooney DJ. Ca^{2+} released from calcium alginate gels. Acta Biomater. 2013;9(12):9281-9291.

[29]. Lee BB, Ravindra P, Chan ES. Size and shape of calcium alginate beads. Chem Eng Technol. 2013;36(10):1627-1642.

[30]. Orive G, et al. Biocompatibility of microcapsules. Biomaterials. 2002;23:3825-3831.

[31]. Otterlei M, et al. Cytokine production from human monocytes. J Immunother. 1991;10:286-291.

[32]. Zimmermann U, et al. Production of purified alginates. Electrophoresis. 1992;13:269-274.

[33]. Klock G, Franck H, Houben R, Zekorn T, Horcher A, Siebers U, Wohrel M, Federlin K, Zimmermann U. Production of purified alginates suitable for use in immunoisolated transplantation. Appl Microbiol Biotechnol. 1994;40:638-643.

[34]. Venkatesan J, Lowe B, Anil S, Manivasagan P, Kheraif A, Kang KH. Seaweed polysaccharides and their potential biomedical applications. Starch. 2015;67:381-390.

[35]. Qin Y. Absorption characteristics of alginate wound dressings. J Appl Polym Sci. 2004;91:953-957.

[36]. Haug A. Fractionation of alginic acid. Acta Chem Scand. 1959;13:601-603.

[37]. Haug A, Larsen B, Smidsrød O. Alkaline degradation of alginates. Acta Chem Scand. 1967;21:2859-2870.

[38]. Smidsrød O, Haug A. Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strengths. Biopolymers. 1971;10:1213–1227.

[39]. Haug A, Smidsrød O, Högdahl B, Øye HA, Rasmussen SE, Sunde E, Sørensen N. Studies on the composition and structure of alginates. Acta Chem Scand. 1970;24:843–854.

[40]. Smidsrød O. Molecular basis for the physical properties of alginates. Faraday Discuss Chem Soc. 1974;57:263–274.

[41]. Mørch YA, Donati I, Strand BL, Skjåk-Bræk G. Effect of Ca^{2+}, Ba^{2+}, and Sr^{2+} on alginate microbeads. Biomacromolecules. 2006;7(5):1471–1480.

[42]. Stequert A. Étude des alginates: propriétés physicochimiques et applications pharmaceutiques [thèse de doctorat en pharmacie]. Nancy; 2002.

[43]. Vincent E. Étude des propriétés des alginates et applications en formulation [thèse]. 2010. Disponible sur: http://www.cargilltexturizing.com/

[44]. Kuhbeck D, Mayr J, Haring M, Hofmann M, Quignard F, Diaz DD. Functionalized alginate materials. New J Chem. 2015:2306–2315.

[45]. Masoumi Shahrbabaki S, Jalali SM, Fadaei Fathabadi M, Tayebi-Khorrami V, Amirinejad M, Forootan S, et al. Modified alginates for precision drug delivery. Int J Pharm X. 2025;10:100381.

[46]. Broderick E, Lyons H, Pembroke T, Byrne H, Murray B, Hall M. Characterisation of amphiphilic alginate derivative. J Colloid Interface Sci. 2006;298:154–161.

[47]. Chen X, Zhu Q, Liu C, Li D, Yan H, Lin Q. Esterification of alginate with alkyl bromides. Polymers. 2021;13:3351.

[48]. Yang JS, Xie YJ, He W. Research progress on chemical modification of alginate. Carbohydr Polym. 2011;84:33–39.

[49]. Babak VG, Skotnikova EA, Lukina IG, Pelletier S, Hubert P, Dellacherie E. Hydrophobically associating alginate derivatives. J Colloid Interface Sci. 2000;225:505–510.

[50]. Laurienzo P, Malinconico M, Motta A, Vicinanza A. Alginate–PEG graft copolymer. Carbohydr Polym. 2005;62:274–282.

[51]. Szabó E, et al. Functionalized alginate-based microencapsulation systems. Mater Today Bio. 2020;6:100045.

[52]. Dahlmann J, et al. Hydrogels from oxidized alginates. Biomacromolecules. 2013;14:3921–3930.

[53]. Xing J, et al. Oxidized alginate hydrogels in biomaterials. Carbohydr Polym. 2019;223:115076.

[54]. Rosiak P, Latanska I, Paul P, Sujka W, Kolesinska B. Modification of alginates to modulate their physicochemical properties. Molecules. 2021;26:7264.

[55]. Vallée F, Müller C, Durand A, Schimchowitsch S, Dellacherie E, Kelche C, et al. Rheological properties of alginate hydrogels. Carbohydr Res. 2009;344:223–228.

[56]. Wang X, Chen G, Wen Y, Li D, Sun X, Liu Z, et al. Correlation between oxidation degree and gelation. Polymers. 2022;14:1679.

[57]. Abka-Khajouei R, Tounsi L, Shahabi N, Patel AK, Abdelkafi S, Michaud P. Structures, properties and applications of alginates. Mar Drugs. 2022;20:364.

[58]. Gionet-Gonzales M, Casella A, Diloretto D, Ginnell C, Griffin KH, Bigot A, et al. Sulfated alginate hydrogels. Adv Healthc Mater. 2021;10:2101048.

[59]. Mutch AL, Yang J, Ferro V, Grøndahl LA. Sulfated alginate for biomedical applications. Macromol Biosci. 2024;24:2400237.

[60]. Bahraminejad S, Mousavi M, Askari G, Gharaghani M. Effect of octenylsuccination of alginate. Int J Biol Macromol. 2023;226:463–472.

[61]. Eskhan A, Banat F. Removal of oil from water by calcium alginate hydrogel modified with maleic anhydride. J Polym Environ. 2018;26:2901–2916.

[62]. Yang J, Bu H, Kjøniksen AL, Nyström B. Synthesis and characterization of alginate derivatives prepared by Ugi reaction for biomaterial applications. Carbohydr Polym. 2007;68:495-502.

[63]. Lee KY, Mooney DJ. Alginate: properties and biomedical applications. Prog Polym Sci. 2012;37(1):106-126.

[64]. McHugh DJ. Production, properties and uses of alginates. In: Phillips GO, Williams PA, editors. Handbook of hydrocolloids. Cambridge: Woodhead Publishing; 2000. p. 1-19.

[65]. Priyadarshi R, Kim H, Rhim JW. Effect of sulfur nanoparticles on properties of alginate-based films for active food packaging applications. Food Hydrocolloids. 2020;110:106155.

[66]. de Oliveira Filho JG, Rodrigues JM, Valadares AC, de Almeida AB, de Lima TM, Takeuchi KP, Alves CC, de Figueiredo Sousa HA, da Silva ER, Dyszy FH, et al. Active food packaging: alginate films with cottonseed protein hydrolysates. Food Hydrocolloids. 2019;92:267–275.

[67]. De Nobili MD, Soria M, Martinefski MR, Tripodi VP, Fissore EN, Rojas AM. Stability of L-(+)-ascorbic acid in alginate edible films loaded with citric acid for antioxidant food preservation. J Food Eng. 2016;175:1–7.

[68]. Rezaul M, Shishir IR, Ferdowsi R, Rahman RT, Van Vuong Q. Micro and nanoencapsulation, retention and controlled release of flavor and aroma compounds: a critical review. Trends Food Sci Technol. 2019;86:230–251.

[69]. Teixeira-Costa BE, Pereira BC, Lopes GK, Andrade CT. Encapsulation and antioxidant activity of açaí pulp oil in chitosan/alginate polyelectrolyte complexes. Food Hydrocolloids. 2020;109:106097.

[70]. Paris MJ, Ramírez-Corona N, Palou E, López-Malo A. Modelling release mechanisms of cinnamon essential oil encapsulated in alginate beads. J Food Eng. 2020;282:110024.

[71]. Shu B, Zhang L, Wu S, Dong L, Liu Q, Wang Q. Ca-alginate/silica self-healing fibers containing bituminous rejuvenator. Constr Build Mater. 2018;190:623–631.

[72]. Weng Y, Ranaweera S, Zou D, Cameron A, Chen X, Song H, Zhao CX. Alginate particles for enzyme immobilization using spray drying. J Agric Food Chem. 2022;70:7139–7147.

[73]. Kaur N, Singh B, Sharma S. Hydrogels for food application: effect of sodium alginate and calcium chloride. Pharma Innov J. 2018;7:142–148.

[74]. Bidarra SJ, Barrias CC, Granja PL. Injectable alginate hydrogels for cell delivery in tissue engineering. Acta Biomater. 2014;10:1646–1662.

[75]. Doumeix O. Opérations unitaires en génie biologique: les émulsions. Paris; 2011.

[76]. Chaumeil JC, Brossard D. Stabilité des émulsions lipidiques utilisées en nutrition parentérale. Nutr Clin Métab. 1993;7(1):55-64. doi:10.1016/S0985-0562(05)80058-5.

[77]. Unisciel. Formulation cosmétique : les émulsions [Internet]. [consulté le 25 avr 2026]. Disponible sur : https://ressources.unisciel.fr/formulation_cosmetique/co/3-2.html

[78]. Sjoblom J. Emulsions and emulsion stability. CRC Press; 2005.

[79]. Reddy SR, Fogler HS. Emulsion stability of acoustically formed emulsions. J Phys Chem. 1980;84(12):1570–1575.

[80]. Brochette P. Émulsification: élaboration et étude des émulsions. Tech Ing. 1999;J2150:1–18.

[81]. Codex Alimentarius Commission. Codex standard for mayonnaise (CODEX STAN 168-1989). Rome: FAO/WHO; 1989.

[82]. Zaouadi N. Élaboration d'une sauce mayonnaise diététique [mémoire de magister]. Blida: Université Saad Dahlab; 2012. p. 51–52.

[83]. Fédération des industries alimentaires (FEDALIM). La mayonnaise [Internet]. 2021 [consulté le 25 avr 2026]. Disponible sur : https://www.fedalim.net/la-moutarde/

[84].Houatis Zoubir El Izz. Évaluation des propriétés physico-chimiques et émulsifiantes d'une biomacromolécule. Mémoire de Master encadré par le Pr.REBOUH Samia.Faculté des Sciences.Université de Médéa.2023.

[85]Toumi S. Synthèse et évaluation des propriétés de biopolymères fonctionnalisés pour application pharmaceutique [thèse de doctorat]. Médéa : Université Yahia Farès; 2022.

[86]. Yahoum MM. Formulation et caractérisation de fluides à structure complexe : application aux dispersions [thèse de doctorat]. Médéa : Université Yahia Farès; 2017.

[87].M.R.R. Kooh, L.B.L. Lim, M.K. Dahri, L. Hoon, J.M.R. Lim, S. Bandara, Azollapinnata. Waste and Biomass Valorization. 2015, 6:547–559

[88] M. Fertah, A. Belfkira, E.M. Dahmane, M. Taourirte, F. Brouillette. Arabian

Journal of Chemistry.2017, 10:3707-3714.

[89] T.A. Fenoradosoa, G. Ali, C. Delattre, C. Laroche, E. Petit, A. Wadouachi, P. Michaud,

J. App. Phycol. 2010, 22, 131.

[90] Rivero, I. E., Balsamo, V., & Müller, A. J. Microwave-assisted modification of starch for compatibilizing LLDPE/starch blends. Carbohydrate Polymers, 2009.75(2), 343–350. • DOI: • 10.1016/j.carbpol.2008.08.012

[91] TOUMI, Selma, YAHOUM, Madiha Melha, LEFNAOUI, Sonia, et al. Synthesis and physicochemical evaluation of octenylsuccinated kappa-carrageenan: Conventional versus microwave heating. Carbohydrate polymers, 2022, vol. 286, p. 119310. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119310

[92] Lubna Gulnar, Summyia Masood, Ali Dad Chandio, Noshab Qamar, Maria Ashfaq And Zainab Khan. Physico-chemical characteristics of OSA-starch isolated from basmati rice and its utilization in ethylene glycol plasticized PVA blend films. CELLULOSE CHEMISTRY AND.2024, 58 (5-6), 577-589 .

[93] Pongjanyakul T, Puttipipatkhachorn S. Xanthan-alginate composite gel beads: molecular interaction and in vitro characterization. Int J Pharm. 2007 Feb 22;331(1):61-71. doi: 10.1016/j.ijpharm.2006.09.011.

[94] Madiha M. Yahoum, Nadji Moulai-Mostefa, Didier Le Cerf, Synthesis, physicochemical, structural and rheological characterizations of carboxymethyl xanthan derivatives, Carbohydrate Polymers, 2016,Volume 154,,Pages 267-275,https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.080.