

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saad Dahlab Blida 1



Faculté des Sciences

Département de chimie

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master en

Chimie des produits naturels

Titre

**Synthèse des microbilles à base des produits naturels pour une
application cosmétique**

Présenté Par

HANNAIZI Amira

Et

SACI Nour El Houda

Soutenu le 04/072024 à Blida, devant le jury composé de :

EL HATTAB Mohamed	Pr	Université de Blida 1	Président
M'ZYENE Fatima	MCB	Université de Blida 1	Examinatrice
ZEFFOUNI Zakia	MCB	Université de Blida 1	Promoteur

Promotion 2023/2024

RÉSUMÉ

Les microbilles, sont des petites particules, tandis que les microbilles couramment utilisées dans les cosmétiques et les produits d'hygiène sont en plastique. Ce dernier présente des risques environnementaux importants en raison de leurs propriétés non dégradables.

Cette étude vise à déterminer les concentrations optimales des polysaccharides qui permettent de former des microbilles naturelles à base de pectine et de l'ulvane extraits respectivement des écorces d'orange (rendement 18,75%) et de l'algue *Ulva lactuca* (rendement 22,1%).

La synthèse de ces microbilles alternatives utilise la méthode de gélification ionotropique, ou réticulation chimique, qui consiste à former des liaisons covalentes entre polymères. Le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) est utilisé pour réticuler les microbilles en créant des liaisons ioniques entre les ions Al^{3+} et les groupes carboxylates de la pectine et de l'ulvane.

La caractérisation des microbilles par microscopie optique a révélé leur forme sphérique, tandis que l'analyse FTIR a confirmé les interactions entre l'ulvane et la pectine par des déplacements et des changements dans les intensités des groupes fonctionnels caractéristiques tels que les groupes hydroxyle et carbonyle. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a indiqué les propriétés amorphes des microbilles.

L'étude examinée la libération de quercétine, un flavonoïde encapsulé dans les microbilles. Le test de libération a montré que le taux de libération dépend du pH, avec une libération réduite dans les environnements hautement alcalins.

Abstract

Microbeads are small particles, while microbeads commonly used in cosmetics and hygiene products are made of plastic. The latter presents significant environmental risks due to their non-degradable properties.

This study aims to determine the optimal concentration of polysaccharides which make it possible to form natural microbeads based on pectin and ulvane extracted respectively from orange peels (yielding 18.75%) and the algae *Ulva lactuca* (yielding 22.1%).

The synthesis of these alternative microbeads utilizes the ionotropic gelation method, or chemical cross-linking, which involves forming covalent bonds between polymers. Aluminum chloride (AlCl_3) is employed to cross-link the microbeads by creating ionic bonds between Al^{3+} ions and the carboxylate groups in pectin and ulvane.

Characterization of the microbeads using optical microscopy revealed their spherical nature, while FTIR analysis confirmed the interactions between ulvane and pectin through shifts and changes in the intensities of characteristic functional groups such as hydroxyl and carbonyl groups. Additionally, X-ray diffraction (XRD) analysis indicated the amorphous properties of the microbeads.

The study examined the release of quercetin, a flavonoid encapsulated within the microbeads. The release test showed that the release rate is pH-dependent, with decreased release in highly alkaline environments.

ملخص

جزيئات الميكروبيد، وهي عبارة عن جسيمات صغيرة، بينما الميكروبيدات المستخدمة بشكل عام في مستحضرات التجميل والنظافة الشخصية مصنوعة من البلاستيك. هذا الأخير يشكل مخاطر بيئية كبيرة بسبب خصائصها غير القابلة للتحلل.

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد التركيزات المثلى للسكريات المتعددة التي تسمح بتكوين ميكروبيدات طبيعية تعتمد على البكتين ومتعدد السكريات اولفان، المستخرجة على التوالي من قشر البرتقال (عائد 18.75%) والطحالب *Ulvalactuca* (عائد 22.1%).

يعتمد تصنيع جزيئات الميكروبيد البديلة هذه على طريقة التبلور الأيوني، أو الارتباط المتصالب الكيميائي، الذي يتكون من تكوين روابط تساهمية بين البوليمرات. يتم استخدام كلوريد الألومنيوم ($AlCl_3$) لربط جزيئات الميكروبيد عن طريق إنشاء روابط أيونية بين أيونات Al^{3+} ومجموعات الكاربوكسيل للبكتين والولفان.

كشف تحليل جزيئات الميكروبيد بالمجهر الضوئي عن طبيعتها الكروية، بينما أكد تحليل FTIR التفاعلات بين الولفان والبكتين من خلال التحولات والتغيرات في شدة المجموعات الوظيفية المميزة مثل مجموعات الهيدروكسيل والكاربونيل. بالإضافة إلى ذلك، أشار تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) إلى الخصائص غير المتبلورة لجزيئات الميكروبيد.

كما تناولت الدراسة إطلاق الكيرسيتين، وهو فلافونويد مغلف داخل جزيئات الميكروبيد. أظهر اختبار الإطلاق أن معدل الإطلاق يعتمد على درجة الحموضة، مع انخفاض الإطلاق في البيئات شديدة القاعدية.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer mes profondes gratitude à notre encadreur, Mme Zakia Zeffouni, Maître de conférences B à l'Université Saad Dahleb de Blida 1, pour son aide précieuse et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous souhaitons également adresser mes sincères remerciements au Professeur Mohamed El Hattabe pour les informations précieuses qu'il m'a fournies et pour avoir accepté de juger ce travail en présidant ce jury.

Nos reconnaissances et nos gratitude vont également à Mme F. M'zyène, Maître de conférence B à l'Université Saad Dahleb de Blida 1, pour sa participation au jury.

Nous remercions vivement tous les enseignants qui ont contribué à notre formation durant notre cursus. Nos remerciements s'adressent également au Chef du département de chimie, Dr. Ait Yahia, pour avoir assuré le bon fonctionnement des laboratoires. Un grand merci aux techniciennes du laboratoire de chimie, Mme Hadede, Mme Boudjamaa, Mme Lila, et Mme Isma, pour leur aide, leur disponibilité, et leur travail acharné qui ont grandement contribué à l'amélioration de mon travail.

Nous souhaitons remercier chaleureusement toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu durant la réalisation de ce mémoire.

DÉDICACES

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,
l'amour, le respect, la reconnaissance, c'est tout
simplement que : Je dédie ce mémoire*

*À Ma tendre Mère : Tu représentes pour moi la
source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a
pas cessé de m'encourager. Tu as fait plus qu'une mère
puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin
dans leur vie et leurs études.*

*À Mon très cher Père : que dieu te garde pour moi
dans toute la vie. Ce travail et le fruit de tes sacrifices
que tu as consentis pour mon éducation et ma
formation le long de ces années.*

*À mes très chers frères Hassene, Koussine
Ma sœurs : Saouisene, Tes sacrifices, ton soutien
moral et matériel m'ont permis de réussir mes études.*

À mes oncles et mes tantes

À mes chères amis et mes collègues.

H. AMIRA

DÉDICACES

*À mon très cher père qui sacrifices consentis pour mon
instruction et mon bien être.*

*À ma très chère Mère,
Pour tous ses sacrifices,
Ses encouragements.*

*À mes très chères sœurs Baya, Bouchra et Dallal,
Pour leurs aides, leurs générosités,
Leurs encouragements et leurs disponibilités. . .*

*À mon très cher frère Mohamed
Pour son affection et son soutien
Il m'est très cher. . .*

À l'ensemble de ma famille...

À tous mes amis. . .

Et à toutes les personnes qui me sont chères. . .

S. Mour el houda

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	
Remercîments	
Dédicaces	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
I.1 Définition	4
I.2 Classification des biopolymères	5
I.3 Polysaccharides	6
I.3.1 Pectine	6
I.3.2 Ulvane	16
I.4 Dégradation de biopolymères	26
I.5 Application des biopolymères	27
Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation	30
II.1 Histoire des microbilles	29
II.2 Définition des microbilles	30
II.3 Utilisation des microbilles	31
II.4 Dégradation des microplastiques	33
II.5 Encapsulation des microbilles naturelles alternatives des microbilles synthétiques	34
II.5.1 Formation des microbilles à base de biopolymères	34
II.5.2 Méthodes d'encapsulation des microbilles	38
II.6 Caractéristiques de libération de principe actif	40

Chapitre III : Matériels et méthodes	30
III.1 Récolte de matière végétale	46
III.2 Extraction des polysaccharides	47
III.2.1 Extraction de la pectine.....	47
III.3 Fabrication et optimisation des microbilles	52
III.3.1 Formation des microbilles à base d'un seul polysaccharide	52
III.3.2 Formation des microbilles à base des polysaccharides mixtes	54
III.3.3 Formation des microbilles à base des polysaccharides mixtes chargés en quercétine	56
III.4 Etude de libération de quercétine	57
III.5 Analyse et caractérisation	59
III.5.1 Spectroscopie infrarouge a transformee de fourier	59
III.5.2 Diffraction des Rayons X (DRX).....	59
III.5.3 La spectroscopie UV-visible	60
III.5.4 Microscopie Optique	60
Chapitre IV : Résultats et discussion	30
IV.1 Rendement d'extraction et caractérisation des polysaccharides	62
IV.1.1 Rendement de pectine	62
IV.1.2 Analyse de pectine par Infrarouge à transformée de Fourier FTIR	62
IV.1.3 Rendement de l'Ulvane	63
IV.2 Optimisation de formation des microbilles à base de la pectine et l'ulvane 65	
IV.2.1 L'optimisation des microbilles à base d'un seul polysaccharide.....	65
IV.2.2 L'optimisation des microbilles à base de pectine et ulvane.....	69
IV.2.3 L'optimisation des microbilles à base de pectine et ulvane chargé en quercétine	71
IV.3 Caractérisation des microbilles	72
IV.3.1 Microscope optique.....	72
IV.3.2 Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier FTIR	76

IV.3.3	Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX).....	84
IV.4	Cinétique de la libération de quercétine.....	84
Conclusion	88
Référence		

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1:Classification des biopolymères	5
Figure I. 2 : Structure de pectine	7
Figure I. 3 : Représentation de la molécule de D-acide galacturonique (A), D-galactose(B) et du cycle pyranose (C).....	9
Figure I.4 : <i>Ulva lactuca</i>	18
FigureI.5: Structures des disaccharides dans l'ulvane.....	20
Figure II. 1 : Microbilles dans un gel de visage.....	29
FigureIII. 1 : Macération à chaud d'écorce d'orange.....	51
FigureIII. 2 : Formation et séparation de gel de pectin.....	52
Figure III. 3 : Pectine avant et après séchage.....	52
Figure III. 4 : Macération à froid d' <i>Ulva</i>	53
Figure III. 5 : Dépigmentation de l'ulvane	54
Figure III. 6 : Macération à chaud de l' <i>Ulva</i>	55
Figure III. 7 : Evaporation d'extrait.....	55
Figure III. 8 : Ulvane avant et après séchage.....	56
Figure III. 9 : Schéma de technique de gélification ionotropique.....	57
Figure III. 10 : Pectine dissous dans l'eau	58
Figure III. 11 : Ulvane dissous dans l'eau	59

Figure III. 12 : Microbilles dans la solution réticulaire.....	59
Figure III. 13 : Microbilles avant et après le séchage.....	60
Figure III. 14 : Structure de quercétine	60
Figure III. 15 : Montage de libération de quercétine.....	62
Figure IV. 1 : Spectre FTIR de pectine.....	66
Figure IV. 2 : Spectre FTIR de l’ulvane	68
Figure IV. 3 : Concentrations de pectine qui forment les microbilles dans la solution réticulaire.....	70
Figure IV. 4 : Concentrations de l’ulvane qui forment les microbilles dans la solution réticulaire	71
Figure IV. 5 : Microbilles à base de pectine avant le séchage.....	75
Figure IV-6 : Microbilles à base de pectine après le séchage observé par microscope optique.....	76
Figure IV-7 : Microbilles à base de Pectine et de l’ulvane avant le séchage	77
Figure IV. 8 : Microbilles à base de Pectine et de l’ulvane après le séchage observé par microscope optique.....	77
Figure IV. 9: Microbilles à base de Pectine et l’ulvane chargé en quercétine avant le séchage.....	78
Figure IV. 10 : Microbilles à base de Pectine et de l’ulvane chargé en quercétine après le séchage et observé par microscope optique.....	78
Figure IV. 11 : Spectre FTIR des microbilles à base de Pectine.....	79

Figure IV. 12 : Spectre FTIR des microbilles à base de pectine 4 g/ml et de l'ulvane 4 g/ml.....	81
Figure IV. 13 : Spectre FTIR des microbilles à base de pectine 4.5 g/ml et de ulvane 4 g/ml.....	82
Figure IV. 14 : Spectre FTIR des microbilles à base de pectine 4.5 g/ml et de ulvane 4 g/ml chargé en quercétine.....	83
Figure IV. 15 : Spectre FTIR des microbilles à base de pectine 4.5 g/ml et de l'ulvane 4.5 g/ml chargé en quercétine.....	85
Figure IV. 16 : Diffractogramme de DRX de microbilles.....	86
Figure IV. 17 : Courbe de libération de quercétine dans différent pH en fonction de temps.....	87
Figure IV. 18 : Courbe de taux de la libération de quercétine dans différent pH en fonction de temps.....	89

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Teneur en pectine de quelques végétaux	8
Tableau I. 2 : Composition chimique de chaque type de l' <i>ulva</i>	17
Tableau I. 3 : Tenure de composition de l'ulvane dans déférent mois de récolte	17
Tableau I. 4 : Compositions biochimiques de l' <i>ulva lactuca</i>	19
Tableau II. 1 : Quelque fonction de microplastique	32
Tableau III. 1 : Produits utilisés	42
Tableau IV.1 : Concentration de formation des microbilles.....	64
Tableau IV. 2 : Combinaisons de la formation des microbilles	71

LISTE DES ABBREVIATIONS

AhR : Récepteur des Hydrocarbures Aryles (Aryles Hydrocarbon Receptor).

APTT : Temps de Thromboplastine Partielle Activée (Activated Partial Thromboplastin Time).

A3s : Acide bêta-D-1,4-glucuronique (1 → 4) alpha- L-1,4-rhamnose 3-sulfate.

B3s : Acide alpha-L-1,4-iduronique (1 → 4) alpha-L-1,4-rhamnose 3-sulfate.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

DE : Degré d'estérification.

DBPS : Solution saline tamponnée au phosphate de dulbecco (Dulbecco's phosphate-Bufferd saline)

DRX : Diffraction des Rayons X

EDTA : Acide ÉthylèneDiamineTétraAcétique.

E/H : Emulsion Eau dans Huile.

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

HCl : Acide Chlorhydrique.

HM : Haut Méthylation.

KDa : Kilodalton.

LDL-C : Cholestérol des Lipoprotéines de Base Densité (Low Density Lipoprotein Cholesterol).

LM : Faiblement Méthylées (Low Methoxyl).

NaOH : Hydroxyde de Sodium.

Na₂CO₃: Carbonate de Sodium.

NIT : Institute Norvégien de Technologie (Norwegian Institute of Technology).

PCL : Polycaprolatones.

PE : Polyéthylène.

pH : Potentiel Hydrogène.

PHA : Polyhydroxyalkanoates.

PKa : potential d'acidité.

PM : Microparticules.

PMMA : Polyméthylméthacrylate.

PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement.

PPE : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

TC : Cholestérol Total.

Tm: Température de Dénaturation Thermique.

TG : Triglycérides Totaux.

UV: Ultra Violet.

U2's3s: Disulfate d'acide 2.3-ulfure d'ulvanobiose.

U3s : Acide 3-sulfate d'ulvanobiose.

INTRODUCTION

Les cosmétiques sont couramment utilisés pour améliorer l'apparence et la santé de la peau. Ils comprennent diverses formulations telles que les crèmes, les lotions, les sérums et les émulsions. Ces produits ont pour objectif d'hydrater la peau, de traiter les affections cutanées et de prévenir le vieillissement. En tant que plus grand organe du corps humain, la peau joue un rôle crucial en servant de barrière protectrice contre les agressions extérieures. Elle participe également à la régulation de la température corporelle et permet les sensations tactiles [1].

Les microplastiques, largement utilisés dans les cosmétiques pour diverses fonctions telles que l'exfoliation et les agents opacifiants, posent un problème écologique majeur [2]. Il est impératif de trouver des alternatives durables, comme les microbilles à base de polysaccharides naturels, en particulier l'ulvane, qui est un polysaccharide majeur qui se trouve dans les algues vertes de genre *Ulva* [3]. Aussi la pectine, qui est un polysaccharide présent dans les végétaux et connu pour ses activités biologiques [4].

Les biopolymères, matériaux d'origine biologique, jouent un rôle crucial dans divers domaines en raison de leur biocompatibilité, leurs secteurs médicaux, pharmaceutiques et alimentaires, les biopolymères offrent des alternatives durables aux polymères synthétiques. Notamment, les biopolymères basés sur les polysaccharides, comme la cellulose, l'amidon et le chitosane, sont des sources renouvelables abondantes. Ils sont utilisés pour la fabrication de films, de gélifiants et de matériaux composites, démontrant une efficacité notable dans les applications de conditionnement, les dispositifs médicaux et les supports de culture cellulaire [5].

Introduction générale

Les flavonoïdes, tels que la quercétine, sont des composés bioactifs largement présents dans le règne végétal, reconnus pour leurs propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires et antimicrobiennes. La Quercétine, en particulier, joue un rôle important dans divers domaines incluant la santé humaine, l'agriculture et la cosmétique. En tant que principe actif, la quercétine peut être intégrée dans des formulations de microbilles pour ses bénéfices potentiels pour la peau et joue un rôle important dans la protection de la peau contre les dommages causés par les radicaux libres et les agressions environnementales. Cette approche permet d'exploiter les avantages des composés naturels tout en évitant les impacts négatifs associés aux substances synthétiques [1].

Cette recherche novatrice a abouti à la création de microbilles inédites, élaborées à partir de polysaccharides naturels et renfermant de la quercétine en tant qu'agents exfoliants. Cette approche non seulement ouvre la voie à la conception d'un produit cosmétique exceptionnel, mais représente également une solution viable pour réduire la dépendance aux microplastiques dans les formulations. Par conséquent, elle contribue à la création d'une microbille d'usage cosmétique de qualité tout en atténuant l'impact environnemental et en limitant la pollution.

L'objectif de ce travail est de développer et d'évaluer des alternatives durables aux microbilles de plastique utilisées dans les produits cosmétiques. Plus précisément, l'étude vise à encapsuler des microbilles dérivées de polysaccharides marins, comme l'ulvane et des polysaccharides des plantes tels que la pectine, pour remplacer les microplastiques. Ce travail est servi de proposer une solution écologique qui offre les mêmes avantages des microplastiques tout en étant biodégradable et respectueuse de

Introduction générale

l'environnement, réduisant ainsi l'impact écologique négatif associé aux microplastiques traditionnels.

Ce travail comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre décrit la description générale des biopolymères, en particulier les polysaccharides de l'ulvane et de pectine. Ensuite, on traite les microbilles et les propriétés et ces méthodes d'encapsulation dans le deuxième chapitre. Puis le troisième chapitre aborde la partie pratique de notre travail, qui comprend l'extraction de la pectine et de l'ulvane, suivie de l'optimisation des conditions pour obtenir des microbilles par la technique de gélification ionique. Ainsi, on interprète les résultats obtenus à partir de ce travail dans le dernier chapitre et on termine avec une conclusion générale.

Chapitre I : biopolymères

Chapitre I : Biopolymères

Les biopolymères, des macromolécules naturelles synthétisées par les organismes vivants, occupent une place essentielle dans l'industrie alimentaire. L'essor des polymères issus de sources renouvelables marque une tendance croissante vers l'utilisation de composés plus naturels. De nos jours, il est possible de concevoir ces polymères de manière personnalisée pour répondre à des besoins précis. Dans nos environnements, qu'ils soient naturels ou artificiels, les biopolymères issus des économies industrielles traditionnelles et modernes jouent un rôle clé. Ils sont cruciaux pour la transformation des aliments, grâce à leur capacité à interagir avec d'autres composants alimentaires, améliorant ainsi la stabilité et les propriétés physico-chimiques des produits. Les biopolymères se caractérisent par une variabilité de leurs structures moléculaires et de leurs propriétés fonctionnelles, qui dépendent largement de leur source, des méthodes d'extraction, de purification et des traitements appliqués lors de leur transformation [6].

I.1 Définition

Les biopolymères sont des polymères formés de résidus monomères issus de systèmes biologiques ou d'organismes vivants, typiquement des unités répétitives de sucres, d'acides aminés ou de produits de fermentation comme les polyesters aliphatiques provenant de déchets agricoles. La diversité des groupes latéraux présents dans ces unités confère aux biopolymères des fonctionnalités variées [6]. En raison de leur origine biologique, les biopolymères sont souvent biodégradables. Ce qui en fait des matériaux respectueux de l'environnement et polyvalents pour des applications avancées dans divers domaines scientifiques et industriels [7].

I.2 Classification des biopolymères

Les biopolymères se répartissent en quatre catégories selon leur origine. Tout d'abord, on trouve les biopolymères naturels, qui sont obtenus par extraction directe de la biomasse, tels que les agro-ressources. Ensuite, il y a les biopolymères synthétiques produits par des processus microbiens ou de fermentation, comme les polyhydroxyalkanoates (PHA). La troisième catégorie inclut les biopolymères synthétiques fabriqués de manière conventionnelle et chimique à partir de la biomasse. Enfin, la dernière catégorie regroupe les biopolymères synthétiques produits à partir de dérivés pétroliers, comme le polycaprolactone (PCL) [7].

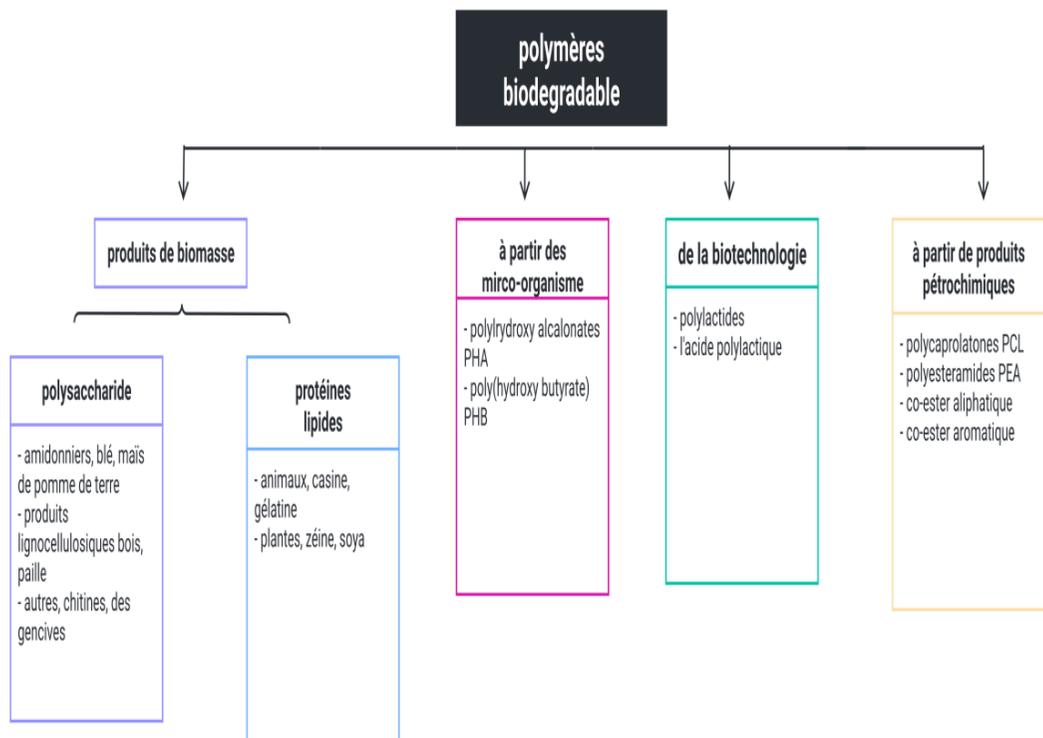


Figure I. 1 : Classification des biopolymères [8].

I.3 Polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules formées à partir de monosaccharides, qui peuvent être soit identiques, soit variés. Grâce à leurs caractéristiques non toxiques, biodégradables, écologiques, biocompatibles et comestibles, beaucoup de ces polysaccharides sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire. Les biopolymères dérivés des polysaccharides présentent une grande diversité et une complexité notable, en raison des multiples positions possibles des liaisons entre les résidus de sucre. De plus, de nombreux polysaccharides ont des structures ramifiées et peuvent être modifiés chimiquement par l'ajout d'autres molécules. Voici quelques exemples de polysaccharides provenant d'algues marines et de plantes, utilisés comme biopolymères dans divers secteurs industriels [6].

I.3.1 Pectine

I.3.1.1 Définition

La découverte de la pectine remonte à 1790 lorsque Vauquelin l'identifia pour la première fois dans le jus de pomme [4]. Le terme « pectine » trouve son origine dans le mot grec pektikos, signifiant littéralement « se congeler » ou « se solidifier ». Au sein du règne végétal, la Pectine se positionne comme un biopolymère essentiel. Sa présence est ubiquitaire dans tous les végétaux, étant localisée au sein de la paroi cellulaire, où elle joue un rôle crucial en assurant la cohésion et la rigidité. Agissant tel un ciment intercellulaire, elle maintient l'intégrité structurelle des cellules végétales [4].

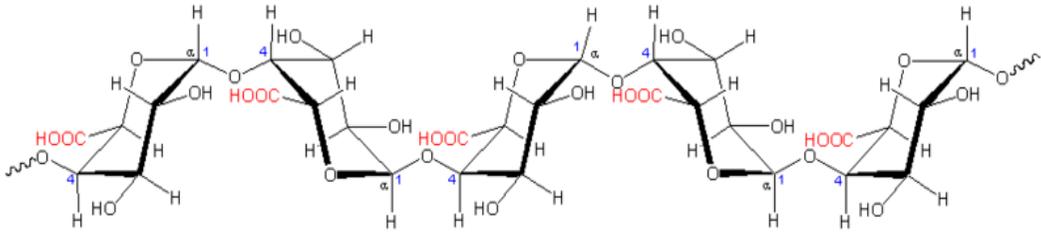


Figure I. 2 : Structure de la pectine

I.3.1.2 Origine de pectine

Les composés pectiques, présents de manière ubiquitaire dans les végétaux, représentent environ 0,04 à 5,5 % du poids frais [9-11]. Ces substances sont localisées dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules [12,13]. La fonction fondamentale de la Pectine dans la lamelle moyenne est de réguler l'adhésion des cellules végétales entre elles [14]. De plus, les Pectines présentes dans la paroi cellulaire primaire contribuent à la structure globale de la plante [15].

Selon l'âge des tissus, la pectine peut se présenter sous deux formes principales : la protopectine et l'acide pectique [16]. La conversion progressive de la protopectine en pectine soluble intervient au cours de la croissance cellulaire, grâce à des mécanismes enzymatiques complexes qui finissent par entraîner le ramollissement des tissus végétaux [17].

Tableau I. 1 : Teneur en pectine de quelques végétaux [10] [11].

Fruit	Teneur en pectine (%de poids frais)
Ecorce d'orange	3.60-5.50
Ecorce de citron	2.5-4.00
Ecorce de fruit de la passion	2.10-3.00
Marc de pomme	1.50-2.50
Tamarin	1.71
Banane	0.70-1.20
Pulpe de betterave	1.00
Mure	0.72
Pomme	0.50-1.60
Pêches	0.10-0.90
Tomate	0.20-0.60
Carotte	0.20-0.50
Mangue	0.26-0.42

I.3.1.3 Structure de la pectine

La pectine constitue essentiellement une assemblée de monomères d'acide galacturonique (Figure I. 3 A). Ce monomère, un acide uronique, émerge suite à l'oxydation du carbone 6 du monosaccharide de galactose (Figure I. 3 B). Il se présente sous une configuration cyclique pyranose galacturonique (Figure I. 3 C), un hétérocycle composé de 6 atomes : 5 de carbone et 1 d'oxygène. Les atomes de carbone qui forment le cycle affichent une fonction hydroxyle en positions C1, C2, C3 et C4, ainsi qu'une fonction carboxylique en C5 [18].

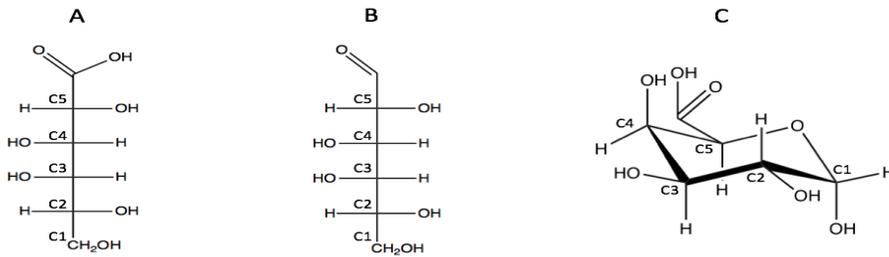


Figure I. 3 : Représentation de la molécule de D-acide galacturonique (A), D-galactose(B) et du cycle pyranose (C).

Au sein des polymères de pectine, la prévalence se situe majoritairement du côté de la forme D de l'acide galacturonique. Cette inclination découle de la présence de carbones asymétriques dans la molécule, induisant une chiralité. La forme D spécifie un stéréoisomère particulier, où l'hydroxyle situé en C1 se positionne à droite [18].

Ce polymère biologique se caractérise principalement par la présence prédominante de monomères d'acide galacturonique [19]. Ces monomères subissent une polymérisation à travers des liaisons glycosidiques de type α-1-4, donnant ainsi naissance à des chaînes de pectine spécifiquement appelées régions homogalacturoniques à chaîne droite. La formation de la liaison glycosidique, également connue sous le nom d'osidique, implique les fonctions hydroxyles situées aux positions C1 et C4 des monomères. Cette liaison résulte de la condensation de deux fonctions hydroxyles provenant de monomères distincts, accompagnée de l'élimination d'une molécule d'eau. La nature covalente de cette liaison bloque la conformation des carbones asymétriques impliqués [19].

La conformation a de ce biopolymère suggère que les enzymes présentes dans le système humain, telles que l'a-amylase, ont la capacité de le dégrader. Cela contraste avec la conformation b présente dans la cellulose, qui n'est pas sujette à une dégradation similaire par les enzymes humaines [19].

Il est également pertinent de noter que plus de 17 autres monosaccharides peuvent participer à la composition de la pectine, et ce, dans des proportions variables selon l'origine de cette substance [19].

I.3.1.4 Propriété physico-chimique

I.3.1.4.1 Solubilité et précipitation

La pectine, une substance complexe d'origine végétale, se distingue par sa solubilité dans l'eau, [20] donnant naissance à une solution colloïdale opalescente, tout en demeurant insoluble dans l'éthanol. Cette propriété fascinante est soumise à l'influence de divers paramètres, tels que la température, la masse moléculaire, le degré de ramification, la méthylestérfication [20] et la distribution des groupements méthylesters [21].

Les solvants organiques comme l'acétone, l'éthanol, l'isopropanol, et certains cations tels que Na^+ , Ca^{2+} , H^+ et Al^{3+} peuvent facilement précipiter les pectines [20]. La solubilité est augmentée par une masse moléculaire réduite et un degré de méthylestérfication faible [21].

De plus, la présence de groupements chargés sur le polymère induit des répulsions électrostatiques entre eux, limitant la formation d'agrégats et facilitant ainsi la solubilité. L'ionisation de ces groupements se produit lorsque la pectine se trouve dans une solution dont le pH dépasse le pKa des fonctions carboxyliques de la pectine ($\text{pKa} \approx 3,5$) [22].

I.3.1.4.2 Stabilité et dégradation

Les propriétés des Pectines en solution sont influencées par divers facteurs, notamment le pH et la température du milieu. Lorsqu'elles se trouvent dans un environnement acide, les Pectines restent stables. Cependant, sous des conditions spécifiques de pH et de température, des réactions de désestérification et de dépolymérisation peuvent survenir. À des températures inférieures à 10 °C, la désestérification prévaut, tandis qu'à des températures plus élevées, la dépolymérisation s'accélère, pouvant entraîner la dégradation totale de la pectine [13].

Dans un milieu alcalin et à basse température, les groupements esters subissent une saponification. Les réactions de β -élimination des substituants en O4 sont accélérées à des températures dépassant les 60 °C [23], selon un mécanisme où l'hydrogène en Cs, rendu plus acide par le groupe ester méthylique, est attaqué par l'ion hydroxyde. Ce processus entraîne un arrangement avec transfert électronique, aboutissant à la rupture de la liaison glycosidique et à la formation d'une double liaison entre les atomes de carbone C2 et C3. Cette double liaison est conjuguée avec celle de la fonction carboxylique [24].

I.3.1.4.3 Viscosité

L'influence de la structure des pectines sur leurs propriétés épaississantes peut être appréhendée en analysant leur viscosité intrinsèque, qui traduit le volume hydrodynamique occupé par le polymère dans des conditions spécifiques. Le degré de méthyle (lié à la masse molaire) [25], joue un rôle significatif dans la viscosité intrinsèque des pectines. Parallèlement, le pouvoir épaississant est également soumis à des facteurs extrinsèques tels que la température, la nature du solvant et le pH [26, 27].

I.3.1.4.4 Emulsifiant

Le rôle fondamental d'un agent émulsifiant réside dans sa capacité à réduire la tension interfaciale au sein d'une émulsion, qu'il s'agisse d'une émulsion eau dans l'huile ou huile dans l'eau. Cette réduction de tension permet à l'émulsion de se diviser en fines gouttelettes, assurant ainsi sa stabilité. Contrairement à la plupart des polysaccharides qui ne sont généralement pas considérés comme des agents émulsifiants, les pectines se distinguent en pouvant être utilisées à cette fin, à condition de minimiser leurs interactions avec les ions divalents [28].

I.3.1.4.5 Gélification

Les pectines présentent la capacité de former des gels à travers divers mécanismes, indépendamment de leur degré de méthylation. Dans le cas spécifique des pectines à haute méthylation (HM), le degré d'estérification (DE) joue un rôle déterminant dans la vitesse de formation du gel ; plus il est élevé, plus le processus de gélification est rapide [29]. Quant aux Pectines faiblement méthylées (LM), elles démontrent une forte capacité à lier les ions divalents, tels que le calcium. En ce qui concerne les pectines LM amidées, la cinétique de gélification se rapproche de celle des Pectines LM classiques. Toutefois, la présence des groupements amides autorise la gélification des Pectines LM à des pH acides inférieurs à 3 [29].

I.3.1.4.6 Poids moléculaire

L'évaluation de la masse moléculaire des pectines représente un défi significatif, en grande partie en raison de leur nature hétérogène et de leur caractère polyanionique. Cette caractéristique complexe rend difficile une estimation précise de leur poids moléculaire, qui varie généralement entre quelques dizaines et quelques centaines de KDa. La diversité de la masse

moléculaire des pectines est influencée à la fois par leur source d'origine et par le processus d'extraction auquel elles sont soumises [30].

I.3.1.5 Extraction de pectine

Diverses méthodes d'obtention ont été explorées afin de perfectionner les paramètres opérationnels en lien avec la nature de la source de pectine.

I.3.1.5.1 Hydrolyse en milieu acide

Le processus d'extraction de la pectine en milieu acide est une méthode sophistiquée visant à décomposer le polymère. Cette procédure implique la cuisson des sous-produits provenant de l'industrie du jus de fruits dans un environnement acide. La première étape de cette démarche consiste en une hydrolyse acide réalisée dans une solution chaude, transformant ainsi la propectine en acide pectinique. Cette réaction chimique s'opère au niveau des liaisons entre la propectine et les autres composants de la paroi cellulaire. Le résultat est une fraction insoluble, contenant de l'acide pectinique, et une fraction soluble [31].

La fraction insoluble est soigneusement séparée, puis concentrée. Par la suite, elle est associée à de l'alcool (isopropanol) pour provoquer la précipitation de la pectine et former un coagulum distinct. Ce coagulum subit ensuite un processus de lavage, de séchage, et de broyage afin d'obtenir une poudre raffinée [31].

I.3.1.5.2 Extraction physico-chimique active

Diverses approches physiques, telles que l'utilisation des micro-ondes, des irradiations γ et des ultrasons, se présentent comme des méthodes efficaces pour déclencher les réactions chimiques lors de l'extraction des pectines. L'exploitation des micro-ondes dans ce processus offre l'avantage notable de réduire la durée nécessaire et les coûts d'extraction tout en

assurant des rendements satisfaisants et en minimisant les phénomènes de dépolymérisation par rapport aux méthodes conventionnelles [32- 35].

Des études, notamment celles menées par Yeoh et al, ont démontré qu'un temps d'extraction de seulement 15 minutes sous micro-ondes équivaut à une extraction de la même quantité de pectine nécessitant 3 heures dans un réacteur soxhlet [36].

L'utilisation des radiations γ , quant à elle, induit principalement la formation de radicaux hydroxyles libres, catalysant ainsi la dépolymérisation du polysaccharide [37]. Le traitement par irradiation γ conduit à une réduction significative de la viscosité et du degré de méthylation des pectines [38].

L'exploration des méthodes d'extraction assistée par ultrasons représente un champ de recherche prometteur visant à optimiser le processus d'extraction tout en minimisant le temps requis et en maximisant les rendements, en comparaison avec les méthodes traditionnelles telles que l'hydrolyse en milieu acide [39].

I.3.1.5.3 Extraction enzymatique

L'extraction de la pectine par voie enzymatique repose sur l'utilisation de la pectinase, une enzyme provenant de micro-organismes et de champignons. Cette enzyme agit spécifiquement sur les liaisons osidiques de la pectine, provoquant leur rupture. Ce processus enzymatique a pour effet de réduire la viscosité de la solution, ce qui simplifie les étapes ultérieures de filtration et de centrifugation. Une caractéristique avantageuse de cette méthode d'extraction réside dans son impact environnemental réduit par rapport à des méthodes antérieures, contribuant ainsi à une approche plus respectueuse de l'environnement [40].

I.3.1.6 Activités biologique de pectine

La pectine, un polysaccharide naturellement présent dans les parois cellulaires des plantes, est reconnue pour ses multiples activités biologiques bénéfiques pour la santé humaine. Elle joue un rôle crucial dans diverses fonctions physiologiques, en particulier grâce à ses propriétés hypolipémiantes [41,42], antidiabétiques [19,42,43,44, 45]et anticancéreuses [46].

I.3.1.7 Application de pectine dans le domaine cosmétique

La pectine, un polysaccharide largement étudié pour ses diverses applications, trouve également sa place dans l'industrie cosmétique. Selon l'étude menée par Analese et al. [47] la pectine est souvent utilisée comme ingrédient clé dans les produits de soins de la peau en raison de ses propriétés gélifiantes. En tant que telle, elle est fréquemment incorporée dans les gels et crèmes hydratantes pour la peau, offrant une hydratation efficace. De plus, ses propriétés filmogènes et adhésives la rendent idéale pour être incluse dans les masques faciaux, revitalisant ainsi la peau et lui donnant un aspect plus lumineux. [47] Par ailleurs, la recherche de Nandakumar [48] met en lumière l'utilisation de la pectine dans les shampooings et les après-shampooings. Ces produits sont formulés pour nourrir et hydrater les cheveux, tout en améliorant leur texture et en réduisant les frisottis. Enfin, la capacité de la pectine à former des gels et à adoucir la peau en fait un ingrédient précieux dans les gommages exfoliants. Ces gommages exfoliants aident à éliminer en douceur les cellules mortes de la peau, révélant ainsi une peau plus lisse et plus éclatante [48].

I.3.2 Ulvane

I.3.2.1 Définition et composition de l'ulvane

Les ulvanes se définissent comme des hétéropolysaccharides sulfatés, solubles dans l'eau, issus de macroalgues vertes affiliées à l'ordre des Ulvanes. [49, 50] Ils constituent généralement de 9 à 36% du poids sec de la biomasse d'algues *Ulva*, telles que *Ulvacompressa* et *Ulva lactuca*. Leur poids moléculaire oscille entre 90 000 et 500 000 $g \cdot mol^{-1}$, avec des variations observées chez les genres *Ulva* et *Enteromorpha* [51].

La composition des polymères d'ulvane présente une diversité marquée d'une espèce à l'autre, comme illustré dans le (Tableau I. 2), et elle est influencée par plusieurs facteurs tels que le type spécifique d'*Ulva* utilisé comme source d'extraction, la saison de la récolte selon le (Tableau I. 3), ainsi que les différentes méthodes d'extraction, de transformation et de purification de l'ulvane. La structure fondamentale de ces polysaccharides repose principalement sur la présence de rhamnose, d'acide glucuronique, d'acide iduronique et de xylose, avec la possibilité d'une sulfatation allant jusqu'à 30 % au niveau des unités de rhamnose (C3) et de xylose (C2). Cette variabilité dans la composition offre un champ d'étude intéressant pour comprendre les propriétés et les applications diverses des polymères d'ulvane [50].

Tableau I. 2 : Composition chimique de chaque type de l'*ulva* [51]

Type d' <i>ulva</i>	Monosaccharides (mol%)
<i>Ulva australis</i>	Rhamnose (51) acide glucurique (18) xylose (22) acide iduronique (07)
<i>Ulva rigida</i>	Rhamnose (49) acide glucurique (26) xylose (06) acide iduronique (18)
<i>Ulva sp.b</i>	Rhamnose (48) acide glucurique (31) xylose (07) acide iduronique (11)
<i>Ulva sp</i>	Rhamnose (47) acide glucurique (20) xylose (19) acide iduronique (10)
<i>Ulva flexuosan</i>	Rhamnose (56) acide glucurique (21) xylose (15) acide iduronique (06)
<i>Ulva compressa</i>	Rhamnose (47) acide glucurique (24) xylose (17) acide iduronique (07)
<i>Ulva prolifera</i>	Rhamnose (60) acide glucurique (17) xylose (15) acide iduronique (07)
<i>Ulva ralfsii (cult.)</i>	Rhamnose (38) acide glucurique (24) xylose (16) acide iduronique (04) galactose (16)
<i>Ulva ralfsii (wild)</i>	Rhamnose (43) acide glucurique (26) xylose (14) acide iduronique (06) galactose (10)

Tableau I. 3 : Tenure de composition de l'ulvane dans déférent mois de récolte [51].

Mois Composition De recolte (g/100g)	Rhamnose	Xylose	Galactose	Glucose	Acide uronique
Juin	3.65	0.43	0.41	0.32	0.62
Août	0.84	0.33	0.22	0.75	1.92

I.3.2.2 Origine de l'ulvane

L'ulvane est un polysaccharide majeur trouvé dans les algues vertes du genre *Ulva* (famille des *Ulvacées*). Reconnue pour sa production abondante, l'*Ulva* est une fibre naturelle cruciale en alimentation. Ce polysaccharide est intégré dans la paroi cellulaire et représente 9 à 36 % de la biomasse sèche

Chapitre I : Biopolymères

d'*Ulva*, étant riche en acides uroniques comme l'acide glucuronique et le rhamnose sulfaté. En plus de l'ulvan, les espèces d'*Ulva* renferment trois autres polysaccharides de la paroi cellulaire (cellulose, xyloglucane et glucuronane), portant leur contribution à 45 % de la biomasse sèche. [52]

Parmi les espèces d'*Ulva* qui contient le polysaccharide ulvane dans ces parois, *Ulva lactuca* qui adopte une morphologie semblable à un thalle foliacé, ressemblant à une feuille de laitue. Mesurant entre 5 et 50 cm de long, avec une bordure lisse. Sous des conditions favorables [53].



Figure I. 4 : *Ulva lactuca*

Tableau I. 4 : compositions biochimiques d'*Ulva lactuca*

	Les compositions biochimiques	Références
Les acides aminés	, Méthionine, Phenylalanine, Tyrosine, Thréonine, Valine, Histidine, Proline, Glycine, Alanine, Arginine, Ammonia.	[53]
Minéraux	Sodium, Calcium, Magnésium, Fer, Zinc, Cuivre, Manganèse, Cadmium.	[53]
Monosaccharides	Glucose, Galactose, Rhamnose, Xylose,	[53]
Les vitamines	Vitamine B, Vitamine A, Vitamine E, Vitamine C.	[53]
Eau	76 % à 83.56% d'eau localisée dans la vacuole de la cellule ainsi que dans le cytoplasme et la paroi cellulaire.	[53]

I.3.2.3 Structure de l'ulvane

La complexité de la structure de l'ulvane transcende celle des autres polysaccharides d'algues, résultant de la diversité et de la complexité de ses monosaccharides, de ses liaisons glycosidiques et des modifications de groupe qui le composent.

Les ulvanes se forment à partir de diverses unités de répétition disaccharidiques, combinant des éléments tels que les rhamnoses, les acides glucuroniques, les acides iduroniques, les xyloses et les sulfates. Les motifs de répétition principaux, A (A3s) et B (B3s), se distinguent par des configurations spécifiques. Le motif A (A3s) comprend l'acide béta-D-1,4-

glucuronique (1→4) alpha-L-1,4-rhamnose 3-sulfate, tandis que le motif B (B3S) est composé de l'acide alpha-L-1,4-iduronique (1→4) alpha-L-1,4-rhamnose 3-sulfate. Les acides uroniques peuvent être substitués par des résidus de xylose sulfatés en O-2 [51].

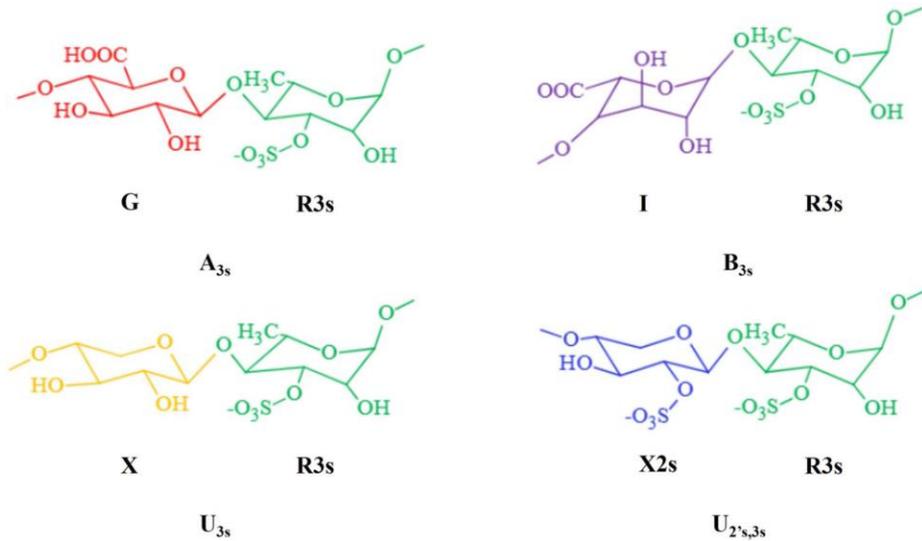


Figure I. 5 : Structures des principales unités de disaccharides dans l'ulvane

En plus des motifs majeurs, des disaccharides mineurs tels que l'acide 3-sulfate d'ulvanobiose (U3s) et le disulfate d'acide 2,3-ulfure d'ulvanobiose (U2's3s) sont présents, bien que moins courants que les motifs A et B [51].

La liaison disaccharidique la plus courante est constituée de l'acide β -D-glucuronique (1 → 4) lié à l' α -L-rhamnose-3-sulfate. Cependant, d'autres liaisons glycosidiques (1→2) et (1→3) se produisent également. Des ramifications mineures ont été observées, liées à l'acide glucuronique (1→2) dans le résidu de rhamnose de l'acide ulvanobiuronic de type A3S [51,54].

En raison de sa composition riche en sucres, l'ulvane présente des variations de poids moléculaire, de densité électronique et de répartition des charges. Cette diversité offre une source naturelle de sucres rares, éliminant ainsi le besoin de synthèse chimique lors de la dépolymérisation [55].

Les caractéristiques de forme, de ramification et de sulfatation de l'ulvane dépendent de l'origine, du type et des conditions de culture des algues utilisées comme matières premières, ce qui contribue à la diversité des propriétés biologiques et des activités des ulvanes [56].

I.3.2.4 Propriétés physico-chimiques

En raison des multiples méthodes d'extraction, de nombreuses caractéristiques et propriétés de l'ulvane demeurent en grande partie méconnues, notamment en ce qui concerne ses propriétés rhéologiques et structurales. Toutefois, il est établi qu'ils présentent une résistance notable à la dégradation par les enzymes, conférant ainsi une longévité appréciable [54, 55].

Par ailleurs, l'attention se porte actuellement sur l'influence des différentes méthodes d'extraction sur les propriétés chimiques, structurales et rhéologiques des extraits d'*Ulva* [54].

I.3.2.4.1 La viscosité

Les extraits ulvanes exhibent généralement un comportement pseudoplastique, montrant une diminution de la viscosité à mesure que le taux de cisaillement augmente. Par ailleurs, la dissolution de l'ulvane dans l'eau donne lieu à une solution visqueuse [54]. La faible viscosité peut également indiquer des variations du poids moléculaire de l'ulvane, avec une présence accrue de polysaccharides à chaîne courte ou des structures

fortement ramifiées. Ce phénomène souligne la complexité de la composition de l'ulvane et son impact sur les propriétés rhéologiques de ses extraits [57].

I.3.2.4.2 Poids moléculaire

Les analyses de sédimentation ont révélé une variation du poids moléculaire des polysaccharides ulvanes isolés, allant de 530 kDa à $3,6 \times 10^3$ kDa pour différentes espèces [54]. La fraction polysaccharidique extraite à basse température présentait le poids moléculaire le plus élevé, suggérant probablement l'influence des interactions ioniques et de la rupture des liaisons interchaînes à des températures élevées et en milieu acide [57].

Il est évident que la diversité du poids moléculaire de l'ulvane est influencée par son origine et son processus d'extraction. Toutefois, il convient de noter que le poids moléculaire peut également être le reflet des différentes méthodes et conditions utilisées lors de la détermination [57].

I.3.2.4.3 Solubilité

Ulvane, qualifié de polysaccharide doté d'une densité de charge notable, joue un rôle prépondérant dans sa solubilité dans l'eau. Néanmoins, une nuance hydrophobe se manifeste, vraisemblablement attribuable à la présence substantielle de groupes méthyle dans les unités répétitives du rhamnose [54].

En qualité de polyélectrolyte, la résistance ionique et le pH du solvant utilisé exercent une influence significative sur la solubilité et la morphologie de l'ulvane. Cela s'explique par le fait que le type et la quantité de contreions présents dans la solution peuvent contribuer à la condensation du polymère [54]

I.3.2.5 Extraction de l'ulvane

La quantité et la qualité de l'ulvane extrait sont influencées par le processus d'extraction et le choix du solvant utilisé pour l'extraction [56].

I.3.2.5.1 Extraction à l'eau chaude

L'extraction à l'eau distillée pure se profile comme la méthode privilégiée, largement adoptée [58]. La solubilité de l'ulvane en solution aqueuse connaît une amélioration significative grâce à une extraction à des températures élevées, oscillant entre 80 et 90 °C [51]. Cependant, par souci de praticité et pour prévenir toute accélération indésirable de la dégradation, telle que la dépolymérisation et la désulfuration, les températures sont généralement maintenues en deçà du point d'ébullition de l'eau [51]. Ce procédé conduit à la formation d'ulvan, un composé comprenant de l'acide glucuronique, du glucose, de l'arabinose et de la xylose, avec un rendement moyen situé entre 25 et 40 % [58].

I.3.2.5.2 Extraction acide

Le processus d'extraction utilisant des acides forts, tels que l'acide chlorhydrique (HCl), induit une désulfuration quasiment totale de l'ulvane isolé [51]. Cette méthode implique l'ajout d'une concentration d'acide chlorhydrique de 0,05 à 1% (pH 1,5 à 2) lors de l'extraction, aboutissant à un rendement global moyen oscillant entre 15 et 45% [58]. Sur le plan mécanique, l'utilisation d'un pH inférieur au PKa de l'acide glucuronique disperse les agrégats ulvanes, simplifiant ainsi le processus d'extraction [51].

Notamment, il est crucial de maintenir des températures élevées, généralement entre 80 et 90 °C, pour garantir une extraction efficace à un faible pH. Cependant, il est à souligner que la méthode de séparation a un impact significatif sur le processus [51].

I.3.2.5.3 Extraction avec chélateur

Des agents extractants tels que les agents chélateurs jouent un rôle essentiel dans la perturbation de l'intégrité structurale des parois cellulaires végétales, augmentant ainsi l'efficacité du processus d'extraction des ulvanes [51]. Parmi ces agents chélateurs, l'oxalate et l'EDTA se distinguent par leur capacité à éliminer les cations divalents, tels que le Ca^{2+} , qui favorisent la réticulation de la paroi cellulaire ulvane [51]. L'extraction réalisée avec des chélateurs se déroule généralement à un pH quasi neutre et à des températures élevées, oscillant entre 80 et 90 °C.

Bien que les rendements rapportés présentent des variations significatives, l'ajustement du pH à 4,5 se révèle être un paramètre crucial qui non seulement améliore l'efficacité de l'extraction, mais également sa sélectivité [51].

I.3.2.5.4 Extraction enzymatique

L'extraction enzymatique de l'ulvane fait appel à diverses enzymes telles que la pectinase, la macerozyme, l'onuzula, l' α -amylase, et la protéinase K, toutes en suspension dans un tampon.[58] Les rendements obtenus par cette méthode oscillent entre 15 et 47%, et il est à noter que des améliorations pourraient être apportées grâce à une optimisation encore inexplorée.

Outre les quatre méthodes prédominantes, d'autres approches incluent une extraction en plusieurs étapes avec l'utilisation d'eau, suivie de solvants tels que Na_2CO_3 et NaOH , donnant des rendements variant de 3,14 à 6,50%. En fonction du principe actif ciblé, différentes méthodes d'extraction de l'ulvane peuvent être employées, avec des variations de concentration, de pH, et de température en tant que paramètres cruciaux pour atteindre les résultats escomptés [58].

Une étude comparative entre l'extraction hydrothermale, Na_2CO_3 , et NaOH a révélé que le rendement le plus élevé était obtenu par l'extraction hydrothermale. La combinaison de la température d'extraction, du pH du solvant et de la durée d'extraction influence à la fois le rendement et la qualité de l'extraction, y compris des aspects tels que la pureté et l'intégrité moléculaire [58].

Une observation intéressante est que plus la quantité d'extraction est importante, plus la solubilité de l'ulvane augmente, et à un pH plus bas, la sélectivité de l'ulvane est renforcée. Cependant, des précautions doivent être prises pour protéger l'intégrité structurelle de l'ulvane, car des températures plus élevées, un pH plus bas et des temps d'extraction prolongés peuvent compromettre sa stabilité [58].

Il est également noté que la durée d'extraction et le faible pH peuvent conduire à une dépolymérisation significative de l'ulvane. Ainsi, selon les données de la littérature, les conditions d'extraction idéales pour un rendement élevé, une sélectivité élevée et une dégradation minimale incluent une température de 80 à 90 °C, un pH de 2 à 4,5, et une durée d'extraction de 1 à 3 heures [58].

I.3.2.6 Activité biologique de l'ulvane

Les propriétés biologiques de l'ulvane, extrait de l'algue *Ulva*, révèlent un potentiel thérapeutique diversifié. Les études montrent ses effets anti-inflammatoires, réduisant l'inflammation et la nécrose hépatique grâce aux polysaccharides sulfatés. L'ulvane possède également une activité antioxydante, inhibant la peroxydation lipidique et favorisant les enzymes antioxydantes, influencée par le poids moléculaire et la teneur en sulfate. Ses propriétés antibactériennes et antivirales ont été démontrées contre diverses souches pathogènes et virus comme la grippe et l'Herpès simplex.

De plus, l'ulvane agit comme immunomodulateur, stimulant les défenses immunitaires, et présentes des effets antihyperlipidémiques en réduisant les lipides sanguins. Elle possède aussi des propriétés anticoagulantes, influencées par la structure de ses groupes carboxyle et sulfate, et des effets cytotoxiques et anticancéreux, notamment contre les cancers du sein, du côlon et du foie, en induisant l'apoptose des cellules cancéreuses. Ces multiples activités suggèrent que l'ulvane pourrait être une ressource précieuse dans la gestion de diverses affections médicales [54,55, 58].

I.3.2.7 Application de l'ulvane dans le domaine cosmétique

Le polysaccharide sulfate Ulvane extrait de l'*Ulva lactuca* est devenu un ingrédient prisé dans l'industrie cosmétique, notamment dans la formulation de crèmes solaires. L'étude réalisée par Ayesha et al. [59] souligne son rôle protecteur contre les dommages cutanés induits par la pollution et les rayons UV, offrant ainsi une défense efficace contre le stress environnemental. De plus, la recherche sur les effets thérapeutiques de l'ulvane, comme décrit par Pradhan et al. [52] confirme ses propriétés bénéfiques pour la peau, justifiant son inclusion dans les produits cosmétiques. De manière innovante, l'étude réalisée par Nanda Kumar et al. [3] propose l'utilisation d'ulvane et d'alginate pour fabriquer des microbilles exfoliantes, offrant ainsi une alternative naturelle et écologique aux produits cosmétiques traditionnels.

I.4 Dégradation de biopolymères

La dégradabilité constitue une qualité primordiale des biopolymères. Une fois éliminés, ces matériaux se décomposent dans divers environnements naturels tels que le sol, les eaux douces, marines et les boues. Des micro-organismes diversifiés produisent des enzymes extracellulaires capables de fragmenter les biopolymères en nutriments utilisables. Cette décomposition enzymatique conduit à la production de ressources renouvelables comme le

CO₂ et la biomasse. Ainsi, l'hydrolyse des polymères en monomères par les dépolymérase est cruciale pour le recyclage des biopolymères. De nombreux chercheurs se sont penchés sur les mécanismes de dégradation de différents biopolymères, notamment sous des aspects physico-chimiques et biochimiques. La dégradation des polyesters, en particulier les PHA, par des dépolymérase spécifiques, a été largement étudiée, révélant que la cristallinité et la structure des matériaux influencent significativement le taux de dégradation [8].

I.5 Application des biopolymères

Les biopolymères ont diverses applications dans l'industrie pharmaceutique et alimentaire [8].

- Ils servent d'agents gélifiants, d'épaississants et de comprimés libération contrôlée.
- Les gommes sont utiles comme excipients pour libération prolongée.
- Les nanopolymères de cellulose sont essentiels en nanotechnologie verte.
- Ils permettent le développement de bionanocomposites à grande échelle.
- Polymères polysaccharidiques pour soins capillaires et cutanés revitalisants.
- Ils offrent des bienfaits sensoriels et de protection uniques.
- Biopolymères intégrés dans les produits de bureau, emballages et horticulture.
- Répondre aux demandes croissantes pour des solutions durables et innovantes.
- Adaptation aux besoins de films, fibres, revêtements et pièces moulées.

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

Les microplastiques, sont des particules plastiques invisibles à l'œil nu, suscitent des préoccupations environnementales majeures en raison de leur utilisation répandue dans les industries des produits cosmétiques et de soins personnels [60]. Leur classification et définition varient selon les chercheurs et les réglementations, avec des limites allant de 500 μm à 333 μm [3, 61]. Ces microplastiques hydrophobes et hétérozygotes sont utilisés comme agents exfoliants, améliorants de viscosité et systèmes de distribution dans les produits cosmétiques [3], mais ils entraînent une bioaccumulation et perturbent les écosystèmes aquatiques [3, 62].

Leur faible capacité de dégradation génère des effets néfastes sur l'environnement [3], incitant à explorer des alternatives durables. Les polysaccharides extraits d'algues émergent comme des substituts potentiels, présentant diverses activités biologiques bénéfiques pour la peau, telles que l'hydratation, la protection UV, l'anti-âge, l'antioxydant, et des effets éclaircissants. Ces polymères naturels peuvent être utilisés comme ingrédients bioactifs dans les produits de soins personnels, offrant une solution plus respectueuse de l'environnement [3, 63].

La nécessité de remplacer les microbilles plastiques conduit à des recherches sur divers matériaux alternatifs, notamment le polyalcool vinylique mélangé à du chitosane et du titane, l'alginate de calcium, le sulfate de calcium, les alginates, la silice, la caroube et la cellulose. Ces alternatives visent à atténuer les impacts environnementaux négatifs tout en maintenant des propriétés biocompatibles pour prévenir la pollution de l'environnement lors de leur décomposition. La recherche continue dans le domaine offre des perspectives prometteuses pour des solutions plus durables dans l'industrie des cosmétiques et des soins personnels [63].

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

I.6 Histoire des microbilles

Les microbilles, fruit de l'ingéniosité d'un chimiste émérite, John Ugelstad, qui fut professeur à l'Institut norvégien de technologie (NIT) et consultant de Dupont, ont marqué un tournant majeur dans l'industrie des polymères. Pendant son mandat au NIT, Ugelstad a réussi à mettre au point des sphères monodispersées, offrant ainsi une surface considérable par volume. Cette avancée a engendré une véritable révolution dans l'utilisation des microbilles [64].

Selon les données du Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE), les microbilles ont fait leur entrée il y a environ 50 ans dans l'univers des produits de soins personnels. Conçues comme des particules solides de plastique de moins d'un millimètre, elles sont fabriquées puis intégrées à des produits tels que le savon, le gommage et le dentifrice en tant qu'agents exfoliants. L'objectif principal de ces microbilles est d'éliminer les cellules mortes de la peau. Toutefois, leur utilisation a supplanté les agents exfoliants naturels traditionnels comme les amandes moulues, la farine d'avoine et la pierre Ponce [64].



Figure II. 1 : Microbilles dans un gel de visage

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

Les microbilles synthétiques les plus fréquemment utilisées incluent le polyéthylène (PE), le polypropylène (PPE) et le polyméthylméthacrylate (PMMA). Bien que les brevets sur les microbilles dans les produits de soins personnels aient été déposés dès la fin des années 1960, leur introduction commerciale n'a réellement commencé qu'à partir des années 1990. En effet, elles ont été adoptées pour leur rôle d'agents gonflants, d'exfoliants et même de polisseurs dentaires. En outre, leur incorporation dans les cosmétiques a permis d'améliorer la durée de conservation en absorbant les ingrédients dégradables. Auparavant, seuls des matériaux abrasifs naturels, biodégradables par nature, étaient utilisés dans ces produits [64].

I.7 Définition des microbilles

Les microbilles, de petites particules de polymère synthétique conçues pour des applications spécifiques, présentent des tailles allant de 0,1 μm à ≤ 5 mm. Formées de divers polymères tels que le polyéthylène, le poly(méthacrylate de méthyle), le polytétrafluoréthylène, le polypropylène, le nylon et le polyéthylène téréphtalate [65], elles sont fabriquées par des techniques comme la polymérisation en émulsion [66, 67] et la polymérisation par dispersion [68- 70]. Toutefois, il est important de noter que ces microbilles contiennent des résidus chimiques provenant de leur processus de synthèse, comprenant des monomères non réagis, des réactifs et des dérivés du pétrole [71, 72].

Une distinction significative est établie entre deux catégories de microplastiques :

Les microplastiques primaires, qui incluent les microbilles intégrées intentionnellement dans des produits tels que les cosmétiques, ainsi que les granulés de préproduction utilisés dans la fabrication de plastiques [73].

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

Les microplastiques secondaires, résultant de la désagrégation d'objets en plastique de plus grande dimension sous l'effet de l'érosion marine ou de la photodégradation [73].

Il convient de souligner que les microplastiques sont exclusivement d'origine anthropique, qu'ils soient produits intentionnellement ou dérivent de la dégradation de produits en plastique. Aucune source naturelle de microplastiques n'est identifiée. Cette caractérisation des microplastiques souligne l'importance de comprendre leur origine et leurs propriétés pour atténuer leur impact environnemental croissant [73].

I.8 Utilisation des microbilles

D'après les informations recueillies dans les publications scientifiques se penchant sur les produits de soins personnels, les microbilles sont omniprésentes dans une multitude de produits, couvrant une gamme variée allant des exfoliants aux produits de bain, des nettoyants pour le visage aux produits cosmétiques tels que les fonds de teint, les vernis à ongles, et les ombres à paupières. Leur présence s'étend également aux produits de soins pour bébés, aux lotions solaires, aux dentifrices, et même aux produits de nettoyage et aux cartouches d'encre pour imprimantes, selon l'Agence norvégienne de l'environnement (2014) [60, 65].

Des études telles que celles menées par Napper et Thompson mettent en lumière la diversité de la quantité de microbilles présentes dans les produits de soins personnels [74]. Les résultats démontrent une variation significative, allant de 137 000 à 2 800 000 microbilles par bouteille de 150 ml, en particulier dans des produits couramment utilisés comme les exfoliants. Cette diversité souligne l'importance de la sensibilisation à la surabondance potentielle de microbilles dans les eaux usées domestiques, où l'utilisation

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

quotidienne de certains produits pourrait entraîner le rejet de 94 500 particules de microbilles par application (Napper & Thompson) [74].

Ces microplastiques, utilisés intentionnellement, trouvent application dans divers domaines en raison de leurs propriétés polyvalentes [75]. (Tableau II.1) [73] met en évidence quelques-unes de ces fonctions, soulignant la nécessité de comprendre et de réguler l'utilisation de ces microplastiques pour minimiser leur impact sur l'environnement [76].

Tableau II. 1 ; Quelques fonctions de microplastique [73]

Exemple de domaine d'utilisation	Fonction
Cosmétique, Détergents, Abrasion industrielle	Abrasif/Exfoliant
Cosmétique, Détergents.	Emulsifiant
Bâtiment (enduits, joints, etc.)	Remplissage
Pharmaceutique, Agriculture	Vectorisation d'ingrédients
Papèterie, Polissage	Revêtement
Peinture, Revêtements de sols	Résistance chimique et mécanique
Cosmétiques	Agent épaississant
Agriculture	Etanchéité
Traitement des eaux	Floculant
Cosmétiques	Agent opacifiant
Maquillages colorés, paillettes	Esthétique

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

I.9 Dégradation des microplastiques

Les microplastiques, en raison de leur variabilité en taille, forme et densité, présentent des impacts significatifs sur divers milieux [64]. Dans l'eau, leur introduction provient principalement des usines de traitement des eaux usées, avec des défis persistants liés à la filtration des microbilles stables [64, 77]. Ces particules, une fois libérées, peuvent affecter la vie aquatique, allant des espèces pélagiques aux organismes benthiques [64].

Dans l'air, les mouvements atmosphériques transportent les microplastiques, dont une proportion significative est constituée de fibres provenant de textiles synthétiques. Les études estiment que jusqu'à 7% des microplastiques peuvent rejoindre les océans par voie aérienne, soulignant une voie d'entrée alternative [78].

Le sol subit également une contamination par les microplastiques, provenant de diverses sources telles que les fertilisants encapsulés, la dégradation de films plastiques utilisés en agriculture, l'épandage de boues contaminées et l'irrigation avec des eaux chargées de microplastiques. Cette contamination peut avoir des effets délétères sur l'écosystème terrestre [79].

La quantité alarmante de microplastique dans les océans, estimée entre 1,3 et 3,6 millions de tonnes par an, soulève des préoccupations majeures. Les voies d'entrée comprennent non seulement les rejets directs par les rivières, mais aussi les émissions atmosphériques et les résidus de traitement des eaux usées. Les impacts sur la vie marine, la sécurité alimentaire et la qualité de l'eau potable sont clairement évidents [80].

Les plastiques, en particulier le polyéthylène (PE) et le polystyrène (PS), persistants dans l'environnement, soulèvent des défis considérables. Bien que leur incinération soit une option, la majeure partie reste dans

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

l'environnement, se fragmentant en particules plus petites. Les mécanismes de dégradation sont complexes, impliquant des interactions biotiques et abiotiques formant des fragments de plastique de dimensions variables [73].

I.10 Encapsulation des microbilles naturelles alternatives des microbilles synthétiques

Les microplastiques, autrefois prisés dans l'industrie cosmétique pour leur rôle d'agents exfoliants, ont suscité des préoccupations environnementales majeures en raison de leur impact persistant sur la nature. Dans ce contexte, des recherches récentes ont exploré des alternatives durables, axées sur des microbilles élaborées à partir de produits naturels, offrant ainsi une solution écologique sans compromettre l'efficacité exfoliante des produits de soins personnels [3].

Les résultats de plusieurs études, réalisées par Nandakumar et al, mettent en lumière l'utilisation de polysaccharides naturels issus d'algues marines et de plantes comme alternatives prometteuses aux microplastiques [3, 5,81].

Les microbilles alternatives élaborées à partir de polysaccharides d'algues marines et d'alginate présentent des avantages significatifs. Elles évitent les problèmes environnementaux associés aux microplastiques tout en conservant leur efficacité exfoliante. Ces alternatives biodégradables répondent aux préoccupations croissantes en matière de durabilité dans l'industrie cosmétique [3, 5, 81].

I.10.1 Formation des microbilles à base de biopolymères

Les biopolymères offrent une diversité de possibilités pour la formation de nanoparticules ou de microparticules destinées à l'encapsulation de composés lipophiles. Ces particules peuvent être construites à partir de biopolymères

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

individuels ou de mélanges de biopolymères, selon le processus de fabrication utilisé [81].

I.10.1.1 Formation des microbilles à partir d'un seul type de biopolymère

Les microparticules de biopolymères peuvent fréquemment être générées à partir de solutions aqueuses contenant un unique biopolymère, en promouvant leur auto-association. Pour stimuler cette auto-association, les conditions de la solution sont ajustées de manière à privilégier les interactions entre les molécules de biopolymères par rapport aux interactions entre les biopolymères et les solvants [98].

Des particules de biopolymère peuvent se former lorsque des protéines globulaires en solution sont chauffées au-delà de leur température de dénaturation thermique (T_m) dans des conditions où les interactions entre les molécules protéiques sont relativement faibles [82,83]. La taille et la charge de ces particules de biopolymère peuvent être ajustées en modifiant divers paramètres tels que la concentration en biopolymère, la température et la durée du maintien, le pH et la force ionique [81].

Des particules de biopolymère peuvent être générées en introduisant un agent de réticulation dans une solution aqueuse contenant une concentration de biopolymère inférieure à celle requise pour former un gel macroscopique. Ces agents de réticulation peuvent inclure divers composés tels que le glutaraldéhyde ou le formaldéhyde, des enzymes comme la transglutaminase ou la laccase, ainsi que des ions minéraux comme le potassium, le calcium ou le tripolyphosphate [81].

Ainsi, la réticulation peut être induite en modifiant les conditions environnementales telles que la température ou la pression. Les liaisons

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

croisées ainsi formées peuvent être de nature chimique ou physique, ce qui joue un rôle crucial dans la réversibilité du système. La réticulation chimique implique la formation de liaisons covalentes entre les polymères, tandis que la réticulation physique se réfère à la formation de liaisons non covalentes telles que les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes et les ponts ioniques [81, 84].

La gélification des polysaccharides est un domaine complexe, surtout en ce qui concerne les hétéro-polysaccharides qui combinent plusieurs types d'unités de sucre et des chaînes latérales variées. Ces variations structurelles influencent grandement les méthodes de gélification [81]. Parmi les approches les plus courantes, on trouve les gels fixés à froid et les gels thermofixés [81, 85]. Un autre mécanisme clé est la gélification ionotropique, particulièrement importante pour de nombreux polysaccharides [81,86].

Certaines formes modifiées de cellulose présentent une auto-association lors du chauffage, souvent attribuée à une augmentation des interactions hydrophobes entre les molécules. En revanche, des polysaccharides comme l'alginate et le carraghénane montrent une auto-association lors du refroidissement en dessous de leur température de transition thermique, favorisée par la formation d'hélices et les liaisons hydrogène [81].

I.10.1.2 Formation de microbilles à partir d'un mélange de biopolymère

Lorsque deux biopolymères différents sont combinés, le résultat peut être soit un système monophasé, où ils coexistent sous forme de molécules individuelles ou de complexes solubles uniformément dispersés, soit un système biphasé, où la solution se sépare en deux phases distinctes contenant des compositions biopolymériques différentes [81].

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

Cette séparation peut être facilitée par deux mécanismes physicochimiques : [81]

Séparation associative, une attraction significative existe entre les deux types de biopolymères, souvent basée sur des interactions électrostatiques où des charges opposées s'attirent. La phase riche en biopolymères peut former des coacervats ou des précipités, selon la force et la nature de ces interactions. Récemment, des recherches ont montré la formation de particules de biopolymère par chauffage de mélanges de protéines et de polysaccharides, favorisant la formation de complexes moléculaires [81, 82, 87, 88, 89, 90].

Séparation ségrégationnelle, il existe une répulsion notable entre les biopolymères, souvent due à des effets d'exclusion stérique résultant en une énergie libre de mélange positive. Ce phénomène se produit généralement lorsque les biopolymères n'ont pas de charges ou des charges similaires, et à des concentrations suffisamment basses, les biopolymères peuvent coexister dans une solution monophasée. Cependant, à des concentrations plus élevées, une séparation de phase biphasique se produit, chaque phase enrichie en un type de biopolymère et appauvrie en l'autre [81].

Les systèmes de biopolymères séparés peuvent donner lieu à une variété de microstructures en modifiant les conditions de préparation ou en appliquant un cisaillement. Par exemple, des émulsions «eau dans eau» ou «huile dans eau» peuvent être créées. En contrôlant les conditions environnementales, il est possible de stabiliser cinétiquement ces microstructures, influençant ainsi les propriétés rhéologiques et créant de nouvelles structures alimentaires [81,91]. Des techniques telles que le gel ou l'épaississement peuvent être utilisées pour piéger ces microstructures, tandis

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

que l'application de cisaillement peut générer des formes variées telles que des sphères, des larmes ou des fibres [81].

I.10.2 Méthodes d'encapsulation des microbilles

I.10.2.1 Méthodes d'injection « Gélification ionique »

Les techniques d'injection ou d'extrusion consistent à injecter une solution de biopolymère dans une autre solution favorisant la gélification. La nature de cette solution secondaire peut varier selon le type de gélification recherché, incluant des agents comme des ions ou des enzymes. Par exemple, pour la gélification thermique, cette solution peut être chauffée ou refroidie afin de promouvoir la formation d'un gel à chaud ou à froid. Cette méthode est couramment utilisée pour produire des microbilles d'alginate, qui gélifient en présence d'ions calcium [81, 92].

La création de ces microbilles implique l'injection de gouttelettes individuelles de solution d'alginate dans un bain de solution de calcium, où la gélification se produit et les perles se solidifient [93, 94, 95]. Ces microbilles ont démontré leur potentiel prometteur en tant que dispositifs de microencapsulation pour des médicaments pharmaceutiques [96, 97, 98] et pour les probiotiques [99]. Grâce à sa simplicité et à son coût relativement bas, cette méthode permet une production industrielle scalable de microbilles d'alginate [95].

Outre l'alginate, d'autres biopolymères peuvent également être utilisés pour former des microbilles par des méthodes similaires, telles que l'injection d'une solution de pectine dans une solution de calcium (gélification ionique), l'injection d'une solution de chitosane dans une solution de tripolyphosphate (gélification ionique) [81]. L'injection d'une solution de protéine de lactosérum dans un liquide chaud (gélification thermofixée), ou encore

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

l'injection d'une solution de gélatine dans un liquide froid (gélification à froid) [81].

I.10.2.2 Méthode microfluidique

La microfluidique représente une avancée significative dans la fabrication de particules polymères aux caractéristiques précisément définies. Cette méthode s'inscrit dans la continuité des techniques d'injection mentionnées précédemment. Une tendance récente dans le domaine de la microfluidique est l'utilisation de microcanaux précisément façonnés à l'aide de techniques lithographiques modernes pour produire des gouttelettes uniformes [81,100, 101,102].

Dans cette technique, un flux dispersé de phase est dirigé à travers des microcanaux à extrémités effilées, ce qui génère une pression qui force la formation de gouttelettes de tailles et de formes spécifiques [81]. Ces gouttelettes peuvent être expulsées dans un milieu de réception ou adjacents à une solution porteuse à partir de microcanaux parallèles [81]. L'utilisation de flux parallèles co-élués permet une atomisation purement mécanique, produisant des gouttelettes de l'ordre de plusieurs dizaines de microns [103]. En choisissant judicieusement une méthode de stabilisation appropriée, la morphologie et la forme des gouttelettes peuvent être maintenues [100,102, 104]. Les microsphères ainsi obtenues sont typiquement à l'échelle du micron [105].

I.10.2.3 Méthodes de création de modèles d'émulsion

La création de modèles d'émulsion utilise les émulsions eau-dans-huile (E/H) pour produire des particules de biopolymère avec des dimensions spécifiques. Pour cela, une solution aqueuse de biopolymère est mélangée à une phase huileuse contenant un émulsifiant soluble dans l'huile, formant ainsi une émulsion E/H [81]. La taille des gouttelettes d'eau est ajustable en

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

modifiant les conditions d'homogénéisation, telles que la pression et le nombre de passages, ou la composition de la solution, comme les rapports huile/eau et émulsifiant/eau [81].

Ensuite, la phase aqueuse interne est gélifiée à l'aide d'un mécanisme adapté au biopolymère utilisé, tel qu'un changement de température, l'ajout d'un agent de réticulation, ou des modifications de pH ou de force ionique [81]. Les particules de biopolymère sont ensuite récupérées en centrifugant ou en filtrant l'émulsion E/H, puis en les lavant avec un solvant organique pour éliminer toute huile résiduelle [81].

Cette méthode a été appliquée pour créer des particules de biopolymères à base d'alginate [106]. Une solution aqueuse contenant de l'alginate et un sel de calcium insoluble est dispersée dans une phase huileuse continue avec de l'huile et un tensioactif sous agitation constante, formant une émulsion E/H. Un acide organique est ensuite ajouté à la phase huileuse, dissolvant lentement le sel de calcium insoluble et libérant les ions calcium dans la phase aqueuse. Cela conduit à la formation de particules d'alginate gélifiées au calcium. Après gélification, les particules sont séparées de la phase huileuse par filtration ou centrifugation, puis lavées avec un solvant organique pour éliminer les résidus d'huile. Les particules obtenues peuvent ensuite être dispersées dans une solution aqueuse ou séchées pour diverses applications [81,106].

I.11 Caractéristiques de libération de principe actif

Les particules de biopolymère sont conçues pour encapsuler, protéger et libérer des composants alimentaires fonctionnels, comme des arômes, des nutriments, des antimicrobiens, des antioxydants ou des bioactifs. Ces particules doivent parfois libérer leur contenu à un endroit spécifique du corps. Pour développer des modèles efficaces, il est crucial de comprendre

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

les mécanismes physico-chimiques régissant la libération de ces composants. Quatre principaux mécanismes de libération ont été identifiés, chacun influençant différemment la fonction de la particule porteuse [81].

➤ Diffusion

La diffusion est un mécanisme clé par lequel un composant actif se propage dans le milieu environnant à travers une matrice de particules de biopolymères intactes. La vitesse de ce processus dépend de la solubilité de la substance dans la matrice des particules et de son coefficient de diffusion à travers cette matrice. Dans les réseaux de biopolymères, le taux de diffusion est influencé par la taille des mailles du réseau par rapport à celle du composant actif à diffuser. De plus, les interactions spécifiques, qu'elles soient électrostatiques ou hydrophobes, entre le réseau de biopolymères et le composant actif jouent un rôle crucial. En somme, la diffusion est modulée par plusieurs facteurs physico-chimiques, ce qui permet d'ajuster la libération du composant actif selon les besoins spécifiques des applications alimentaires ou pharmaceutiques [81].

➤ Érosion

Le composant actif est libéré à mesure que la matrice biopolymère s'érode physiquement, chimiquement ou enzymatiquement. L'érosion peut résulter de la dissociation de liaisons physiques ou de l'hydrolyse de liaisons covalentes, affectant la libération progressive du composant actif [81].

➤ Fragmentation

Ce mécanisme implique la libération du composant actif suite à la fragmentation physique de la particule porteuse sous l'effet de forces de cisaillement ou de compression. La libération est rapide, car la surface de

Chapitre II : Microbilles et méthodes d'encapsulation

diffusion augmente et la distance de diffusion diminue avec la fragmentation [81].

➤ **Gonflement/rétrécissement**

L'absorption de solvant par les particules de biopolymère provoque leur gonflement, permettant au composant actif encapsulé de se diffuser. Un composant peut être initialement chargé dans une particule de biopolymère solide ou un hydrogel, puis libéré après absorption du solvant et gonflement de la matrice. La manipulation des conditions de solution peut également induire le retrait des particules après gonflement initial, contrôlant ainsi la libération[81].

Chapitre III : Matériels et méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

Le travail que nous avons réalisé vise à fabriquer des microbilles naturelles en alternative aux microbilles plastiques largement utilisées dans les produits cosmétiques. Cette fabrication comprend plusieurs étapes. Tout d'abord, nous procédons à l'extraction de la pectine et de l'ulvane selon des méthodes de macération à chaud. Ensuite, nous déterminons les conditions et les concentrations optimales de chaque polysaccharide pour former des microbilles à base d'un seul polysaccharide. Nous réalisons également la combinaison des deux polysaccharides afin de trouver les concentrations optimales permettant d'obtenir la forme adéquate des microbilles. Enfin, nous encapsulons un principe actif tel que la quercétine dans les microbilles fabriquées et nous étudions sa libération dans différents milieux de pH.

Le travail a été réalisé au laboratoire pédagogique de la Faculté de Chimie, dans le pavillon 5 de l'Université Saad Dahleb Blida 1, de février à juin. Tout le matériel et les produits utilisés (Tableau III. 1) au cours de notre travail proviennent de ce laboratoire, tandis que la quercétine a été fournie par le laboratoire de chimie des substances naturelles et biomoléculaire (LCSN-Biom).

Tableau III. 1 : Produits utilisés

Nom de produit	Fiche technique	
Acide chlorhydrique	Nom UICAP	acide chlorhydrique.
	Formule	HCl.
	Masse molaire	$36,461 \pm 0,002 \text{ g/mol}$.
	T° fusion	-30°C.
	T°ébullition	48°C.
	Masse volumique	1.19 g.cm^{-3} à 20°C.
	Apparence	transparent, très légèrement jaunâtre
Ethanol	Nom UICAP	éthanol
	Formule	C_2H_6O
	Masse molaire	$46.068 \pm 0,002 \text{ g/mol}$.
	T° fusion	-114°C.
	T°ébullition	79°C.
	Solubilité	miscible, complète dans les solvants polaires et apolaires
	Masse volumique	0.789 g.cm^{-3} .
Apparence	liquide incolore, d'odeur caractéristique	
Méthanol	Nom UICAP	méthanol
	Formule	CH_4O
	Masse molaire	$32.041 \pm 0,001 \text{ g/mol}$.

Chapitre III : Matériels et méthodes

	T° fusion	-98°C.
	T°ébullition	65°C.
	Miscibilité	miscible dans l'eau, et dans l'acétone.
	Masse volumique	0.791 g.cm ⁻³ .
	Apparence	liquide incolore, d'odeur caractéristique
Dichlorométhane	Nom UICAP	dichlorométhane
	Formule	CH ₂ Cl ₂
	Masse molaire	84.933 ± 0,005 g/mol.
	T° fusion	-95.1°C.
	T°ébullition	40°C.
	Miscibilité	non miscible avec l'eau, miscible dans l'acétone et l'éther.
	Masse volumique	1.33 g.cm ⁻³ .
	Apparence	liquide incolore, d'odeur caractéristique
Chlorure d'aluminium	Nom UICAP	trichloroalumane
	Formule	AlCl ₃
	Masse molaire	133.341 ± 0,006 g/mol.
	T° fusion	-190°C.
	T°ébullition	182.7°C.
	Solubilité	soluble dans l'eau

	Masse volumique	2.44 g.cm ⁻³ .
	Apparence	solide jaune pâle
Chlorure de calcium	Nom UICAP	chlorure de calcium (II)
	Formule	CaCl ₂
	Masse molaire	110.984 ± 0,008 g/mol.
	T° fusion	772°C.
	T°ébullition	1935°C.
	Solubilité	soluble dans l'eau à 20°C
	Masse volumique	2.44 g.cm ⁻³ .
	Apparence	cristaux très hygros coiques , incolores,inodores.

II.1 Récolte de matière végétale

L'Orange a été récoltée des terres agricoles des environs d'Attatba (Tipaza, Algérie), entre décembre et janvier 2024. Les oranges fraîches ont été lavées et épluchées puis les écorces sont coupées en petits morceaux, ensuite séchés à l'air libre. Après le séchage, les écorces ont été broyées afin d'obtenir une poudre fine, puis conservée jusqu'à son utilisation dans des sacs hermétiques dans un endroit sec, sombre et à température ambiante (25 °C).

L'algue *Ulva lactuca* a été récoltée sur le littoral entre la zone de Bou Ismail et de Fouka (Tipaza, Algérie), à une profondeur de 0,5 m, en Mars 2024. Les thalles frais ont été débarrassés de disques de fixation, rincées sur place à l'eau de mer, puis placées dans des sacs en plastique. À leur arrivée

Chapitre III : Matériels et méthodes

au laboratoire, les échantillons d'algues ont été à nouveau lavés à l'eau et séchés à l'air libre. L'algue séchée a ensuite été broyée, afin d'obtenir une poudre fine et homogène, puis conservée jusqu'à son utilisation dans des sacs hermétiques dans un endroit sec, sombre et à température ambiante (25 °C).

II.2 Extraction des polysaccharides

II.2.1 Extraction de la pectine

Dans un ballon bicol, 4 g de poudre d'albedo ont été mélangés avec 100 mL d'eau distillée. Ensuite, le pH a été ajusté à 1,5 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (1 M). La solution a ensuite placée dans un montage à reflux, où elle a été chauffée à 90 °C pendant 50 minutes sous agitation constante [107].



Figure III. 1 : Macération à chaud d'écorce d'orange

Chapitre III : Matériels et méthodes

Après le chauffage, le ballon a été retiré et laissé refroidir à température ambiante. Le filtrat a été récupéré par filtration. Ensuite, un volume équivalent d'éthanol a été ajouté sur le filtrat, et celle-ci a été agitée pendant 20 minutes, puis centrifugée à 4000 tours par minute pendant 20 minutes. Un gel est récupéré, étalé sur une feuille de plastique, et laissé sécher dans une étuve à 40° C pendant 24 heures.



Figure III. 2 :Formation et séparation de gel de pectine

Après cette période de séchage, le gel séché a été récupéré et réduit en une poudre brune.



Figure III. 3 :Pectine avant et après séchage

III.1.2. Extraction de l'Ulvane

Pour l'extraction des polysaccharides sulfatés de l'*Ulva lactuca*, le processus a été divisé en deux étapes principales

- Étape 1 Co-extraction

Cette étape vise à éliminer les pigments de l'*Ulva lactuca*.

- Méthode 1 (Macération)

5 g d'*Ulva lactuca*, séchée et réduite en poudre, ont été placés dans un bécher contenant un mélange de 80 ml de méthanol (MeOH), 40 ml de dichlorométhane (CH₂Cl₂), et 20 ml d'eau. Le tout a été laissé à macérer pendant 48 heures. Après filtration, l'*ulva* ont été récupérées et séchées à l'air libre [108].

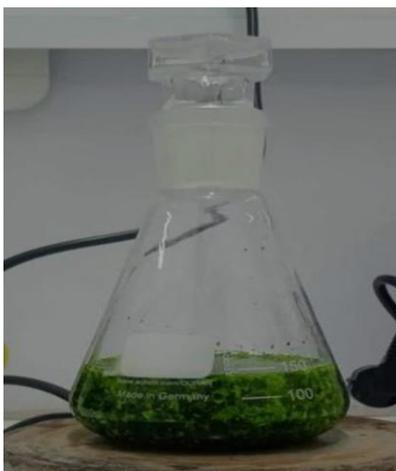


Figure III. 4 : Macération à froid d'*Ulva*

Chapitre III : Matériels et méthodes

➤ Méthode 2 (Macération à chaud)

Selon Costa et al 10 g de poudre d'*Ulva lactuca* ont été mis dans une cartouche d'extraction Soxhlet. Un mélange à parts égales de 50% d'éthanol (EtOH) et 50% de dichlorométhane (CH_2Cl_2) a été utilisé comme solvant dans le ballon relié à l'appareil. Après quatre cycles de siphonnage, les thalles d'*ulva* ont été récupérées et laissées sécher à l'air libre [109].

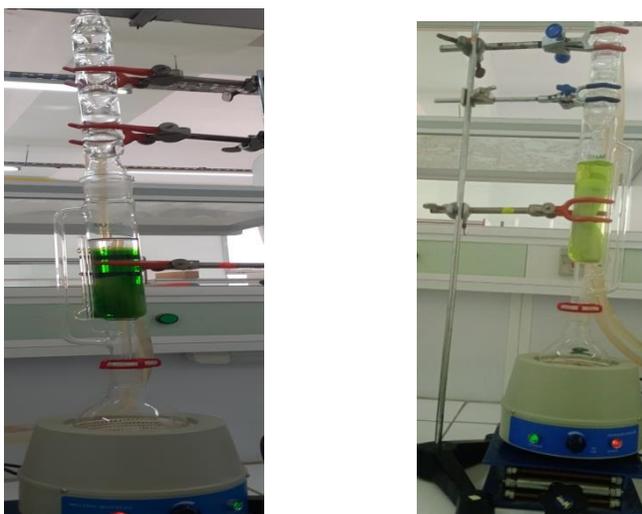


Figure III. 5 : Dépigmentation d'*Ulva*

- Étape 2 Extraction de l'Ulvane
- Pour les thalles obtenus après co-extraction par macération

10 g de poudre d'*Ulva lactuca* ont été mélangés avec 200 ml d'eau distillée dans un ballon. Ce mélange a été chauffé à 90°C pendant 2 heures sous agitation constante.



Figure III. 6 : Macération à chaud de l'*Ulva*

Une fois le temps de chauffage écoulé, le ballon a été laissé refroidir à température ambiante. La solution obtenue a ensuite été filtrée, puis centrifugée à 2800 tours par minute pendant 15 minutes. Le surnageant a été évaporé à 75°C jusqu'à ce que le volume soit réduit d'un quart.



Figure III. 7 : Evaporation d'extract

L'extract concentré obtenu a été centrifugée à 2800 tours par minute pendant 15 minutes. Ensuite, un volume d'éthanol a été ajouté au surnageant et agité pendant 20 minutes, suivi d'une autre centrifugation à 2800 tours par minute pendant 15 minutes. Le gel vert obtenu a été étalé sur une feuille de

plastique et séché dans une étuve à 40°C pendant 24 heures. Après séchage, le gel a été réduit en une poudre vert clair.



Figure III. 8 : Ulvane avant et après séchage

- Pour les thalles obtenus après co-extraction par macération à chaud

Des étapes similaires d'extraction ont été suivies pour obtenir un gel jaune-vert, qui a également été étalé et séché de la même manière.

II.3 Fabrication et optimisation des microbilles

II.3.1 Formation des microbilles à base d'un seul polysaccharide

La formation des microbilles a été réalisée par la méthode de gélification ionique [3].

- La Préparation de la solution polymère par dissoudre précisément la pectine dans de l'eau tiède à 37°C à une concentration de 0.1 à 6 g/ml.
- Homogénéiser la solution pendant 45 minutes pour assurer une distribution uniforme du polymère.

Chapitre III : Matériels et méthodes

- Préparation des solutions de gélification

Préparer séparément des solutions de chlorure de calcium et de chlorure d'aluminium dans de l'eau distillée, chacune à une concentration de 0.1 à 5 g/ml.

- Formation des billes

Déposer la solution polymère à l'aide d'une aiguille hypodermique (calibre 29) équipée d'une seringue de 10 ml dans une solution réticulaire de AlCl_3 et CaCl_2 .

Maintenir une distance de 1 cm entre la pointe de l'aiguille et la surface de la solution réticulaire pour former des billes sphériques.

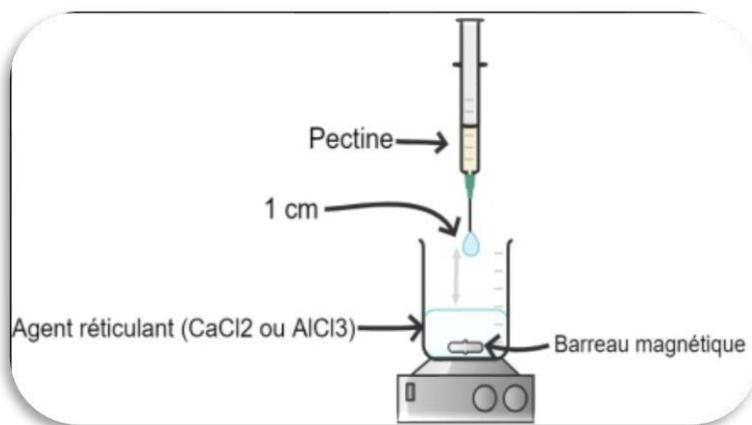


Figure III .9 : Schéma de technique de gélification ionique

- Gélification

Laisser les billes formées incuber pendant 30 minutes.

- Isolation des billes

Séparer les billes formées dans la solution réticulaire par filtration.

- Lavage et séchage

Laver les billes avec l'eau distillée pour éliminer les résidus de solution réticulaire.

Sécher les billes à 37°C dans une étuve à air chaud.

- Stockage

Stocker les billes séchées dans une boîte de petripour une utilisation ultérieure.

- Un processus similaire est suivi pour la formation de microbilles à base de polysaccharide d'Ulvane, avec une concentration variant de 0,1 à 5 g/ml.

II.3.2 Formation des microbilles à base des polysaccharides mixtes

Les microbilles ont été fabriquées à partir d'un mélange de la pectine (de concentration de 0.1 à 5 g/ml) et de l'ulvane (de concentration de 0.1 à 5 g/m). Ce processus est réalisé comme suit

Une consommation de pectine a été dissous dans un volume d'eau tiède à 37° C et laisse agiter pendant 45 minutes, aussi une concentration de l'ulvane à été dissous dans un volume d'eau tiède à 37° C et laisser sous agitation pendant 45 minutes.

On mélange les deux solutions de la pectine et de l'ulvane et laisser sous agitation pendant 1 heure.



Figure III. 10 : Pectine dissous dans l'eau

Chapitre III : Matériels et méthodes

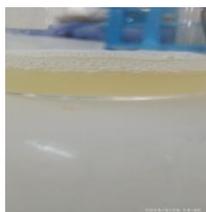


Figure III. 11 : Ulvane dissous dans l'eau

Le mélange a été déposées à l'aide d'une aiguille hypodermique de calibre 29 fixées à une seringue de 10 ml sur la solution réticulaire $AlCl_3$. La distance précise entre la pointe de l'aiguille et la surface de la solution a été maintenue à 1 cm afin de former des billes sphériques. Après une période d'incubation de 30 minutes, les billes ont été récupérées par filtration, puis lavées avec l'eau distillée et séchées à $37^{\circ}C$ dans une étuve. Enfin, elles ont été stockées dans des boîtes de Petre.



Figure III. 12 : Microbilles dans la solution réticulaire



Figure III. 13 : Microbilles avant et après le séchage.

II.3.3 Formation des microbilles à base des polysaccharides mixtes chargés en quercétine

➤ Identification du principe actif

La quercétine, est un flavonoïde présent dans divers aliments comme les câpres et l'oignon. Ses propriétés antioxydantes et anticancéreuses suscitent un intérêt croissant. Cependant, sa faible solubilité dans l'eau pose des défis pour son utilisation efficace dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique [110].

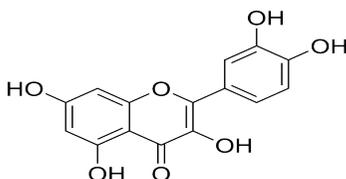


Figure III. 14 : Structure de Quercétine [126].

Les microbilles ont été produites à partir d'un mélange de deux polysaccharides, la pectine et l'ulvane.

Pour commencer, les polysaccharides ont été soigneusement pesés et dissous dans de l'eau tiède à 37 °C. Chaque polysaccharide a été

Chapitre III : Matériels et méthodes

homogénéisé individuellement sur un agitateur magnétique pendant 45 minutes pour assurer une dispersion uniforme.

Ensuite, les solutions ont été combinées pour former un mélange homogène. Par la suite, une quantité de 0,5 mg/ml de quercétine a été mesurée et dispersée dans la solution polymérique (c'est-à-dire les biopolymères dissous dans de l'eau distillée).

L'agitation a été maintenue pendant une heure pour permettre une incorporation efficace de la quercétine dans le mélange.

Après 1 heure, la solution a été déposée à l'aide d'une aiguille hypodermique de calibre 29 fixée à une seringue de 10 ml. La distance exacte entre la pointe de l'aiguille et la surface de la solution a été maintenue à 1 cm afin de garantir la formation de billes sphériques. Après une période d'incubation de 30 minutes, les billes ont été récupérées par filtration, puis lavées avec l'eau distillée et séchées à 37 °C dans une étuve pour éliminer toute trace d'humidité.

Enfin, les microbilles ont été stockées dans des boîtes petris jusqu'à leur utilisation ultérieure.

II.4 Etude de libération de quercétine

La quercétine est libérée progressivement dans divers milieux afin d'assurer une action prolongée. La vitesse de libération peut varier en fonction de différents éléments tels que la composition des microbes, le pH de l'environnement.

Pour étudier la libération de la quercétine, des microbilles ont été placées dans des solutions tampons à différent pH. Pour ce faire, des solutions tampons de DPBS ont été préparées avec des pH distincts (6,02,

Chapitre III : Matériels et méthodes

7,88, et 10), en utilisant 0,0136 mol de NaCl, 0,000269 mol de KCl, 0,00081 mol de Na_2HPO_4 , et 0,000147 mol de KH_2PO_4 dissous dans 100 ml d'eau, puis ajustées avec une solution de KOH (1M) [111].

0.1g des microbilles sont immergées dans ces solutions tampons (100 ml) sous agitation constante à une température de 37°C. Chaque intervalle de temps, 1 ml de solution a été prélevé et placé dans une fiole jaugée de 10 ml, puis complété avec la solution tampon, l'absorbance des solutions a été ensuite mesurée. Le prélèvement est effectué selon la méthode "non sink", où le volume utilisé reste constant pendant toute l'expérience, permettant ainsi à la concentration du principe actif d'augmenter au fil du temps [112].

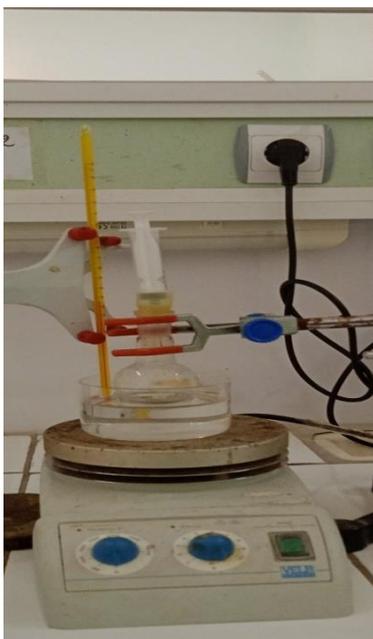


Figure III. 15 : Montage de libération de quercétine

II.5 Analyse et caractérisation

II.5.1 Spectroscopie infrarouge a transformee de fourier

FTIR-TR (Fourier Transform Infrared Transmission) est une technique spectroscopique vibratoire utilisée pour analyser les changements moléculaires dans les tissus biologiques. Elle permet une assignation précise des groupes fonctionnels, des types de liaisons et des conformations moléculaires grâce à des bandes spectrales spécifiques et relativement étroites. Cette méthode est principalement utilisée pour examiner des échantillons non aqueux et offre des informations directes sur la composition biochimique des tissus [113].

Les spectres ATR- FTIR de différentes poudres et films ont été acquis en utilisant un appareil de type THERMOSCIENTIFIC (FTIR Nicolet IS10) équipé d'un détecteur DTGS KBR et d'un accessoire ATR Platinum mono-réflexion.

Le logiciel OMNIC a été utilisé pour l'acquisition des spectres. Les échantillons de poudre et les films ont été déposés dans l'ATR, et les spectres ont été obtenus dans l'intervalle compris entre 4000 et 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et un numéro de balayage 32.

II.5.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique fondamentale pour obtenir des informations sur la structure atomique des solides cristallins et constitue une méthode standard dans les laboratoires. Elle repose sur l'interférence des ondes de rayons X dispersées de manière élastique par une série d'atomes orientés dans une direction particulière au sein d'un cristal. Les maxima d'intensité diffractée, appelés réflexions, sont obtenus lorsque les conditions de Laue sont satisfaites. En mesurant cette intensité selon

diverses orientations, on peut déduire la structure atomique du cristal. Pour les analyses de diffraction à l'échelle du laboratoire, des tubes à rayons X avec des anodes en cuivre, molybdène ou argent sont couramment utilisés, tandis que le rayonnement synchrotron est employé pour les systèmes plus complexes. [114].

L'analyse par diffraction des Rayons X a été effectuée avec un appareil D8 ADVANCE, BRUKER AXS. Cet équipement utilise une radiation Cu K- α ($\theta = 1,5406 \text{ \AA}$). Les données sont collectées entre 0 et 90° (2 θ). Cette technique repose sur l'équation de Bragg :

$$\lambda = 2d.\sin\theta$$

λ : Longueur d'onde de la lumière incidente (\AA)

d : Distance interréticulaire (\AA)

θ : Angle de diffraction (degré)

La diffraction des Rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon à caractériser un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sous un angle θ . Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de 2 θ forme le diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline.

II.5.3 La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode d'analyse permettant de quantifier l'absorbance des rayonnements ultraviolets et visibles par des substances dissoutes. Basée sur la loi de Beer-Lambert, cette technique relie l'absorbance mesurée à la concentration de l'analyte, facilitant ainsi la détermination précise de cette dernière [115].

II.5.4 Microscopie Optique

La microscopie optique est une technique essentielle pour l'analyse des matériaux en recherche et développement. Elle permet d'examiner les

Chapitre III : Matériels et méthodes

surfaces et structures internes des échantillons avec une grande précision. Les microscopes optiques sont largement utilisés en raison de leur facilité d'utilisation et de leur coût relativement bas. En utilisant des systèmes d'illumination par réflexion, ces microscopes peuvent observer des spécimens opaques et détecter diverses caractéristiques physiques. Des techniques telles que le champ clair et le champ sombre sont employées pour améliorer la visualisation des détails spécifiques [116].

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Rendement d'extraction et caractérisation des polysaccharides

IV.1.1 Rendement de pectine

Le rendement obtenu avec 4 g de poudre d'écorce d'orange est égale à 18.75 % de pectine. Ce rendement est considéré comme acceptable et montre l'efficacité de la méthode utilisée. La température élevée favorise la dégradation des complexes cellulaires et la libération de pectine. Cependant, une température trop élevée pourrait également dégrader la pectine. La plage de 80-90°C est souvent utilisée car elle équilibre l'efficacité de l'extraction et la préservation de la qualité de la pectine. Selon la littérature, les rendements d'extraction de pectine peuvent varier considérablement en fonction de la source de matière première, des conditions d'extraction, et des méthodes employées. Par exemple, certains rapports mentionnent des rendements allant de 10 % à 30 % pour des écorces d'orange [106].

IV.1.2 Analyse de pectine par Infrarouge à transformée de Fourier FTIR

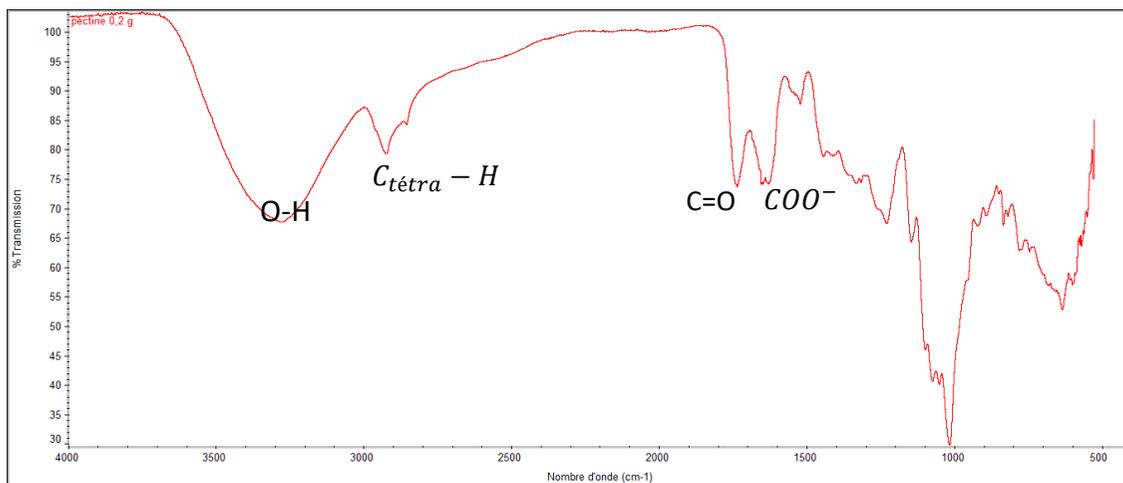


Figure IV. 1 : Spectre FTIR de pectine

La figure IV .1 illustre le spectre FTIR de la pectine. Le spectre montre un pic caractéristique à 3300 cm⁻¹, attribué à la vibration d'élongation

Chapitre IV : Résultats et discussion

des groupements hydroxyles (OH). Un pic à 2900 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements méthyles (C-H) de l'acide galacturonique. De plus, un pic voisin de 1400 cm^{-1} est lié à une vibration de déformation.

Le pic à 1709 cm^{-1} est associé à la vibration d'élongation des liaisons C=O de l'acide uronique, tandis que le pic à 1600 cm^{-1} indique la présence de l'acide uronique sous forme COO^- . Un autre pic à 1000 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements C-OH et à la vibration glycosidique C-O-C. Enfin, le pic à 900 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation angulaire des groupements COO^- . Ces valeurs obtenues à partir de spectre est similaire à celle de (Qadir, S., Abidi, S) [117].

Le spectre FTIR de notre échantillon de pectine montre une bande moins intense à 1740 cm^{-1} et une bande intense autour de 1630 cm^{-1} . La bande à 1740 cm^{-1} correspond à l'étirement du carbonyle des groupes ester méthyliques. Cette observation est cohérente avec les indications de l'étude de Gnanasambandam et al, qui attribuent cette bande aux groupes $-\text{COOCH}_3$. La bande autour de 1630 cm^{-1} est attribuée à l'étirement asymétrique des groupes carboxylates libres ($-\text{COO}^-$). Une intensité plus forte à cette position par rapport à celle de 1740 cm^{-1} suggère une quantité moindre de groupes carboxyles libres, confirmant ainsi un degré de méthylation faible [118].

IV.1.3 Rendement de l'Ulvane

Le rendement d'extraction de l'ulvane obtenue est égal à 22.1 %. Ce rendement indique que la méthode de macération à chaud est relativement efficace pour extraire l'ulvane. Un rendement de plus de 20% est généralement considéré comme satisfaisant pour l'extraction de polysaccharides, surtout avec des conditions de température et de temps modérées comme celles utilisées dans notre manipe [119].

IV.1.4 Analyse de l'ulvane par Infrarouge à transformée de Fourier FTIR

Le spectre FTIR de la pectine est présenté ci-dessous

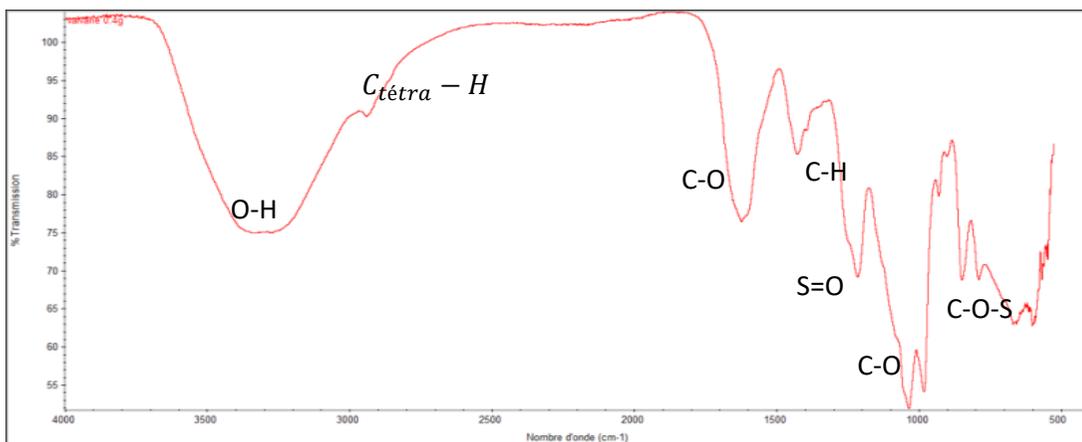


Figure IV. 2 : Spectre FTIR de l'ulvane

L'analyse spectroscopique FTIR de l'ulvane révèle plusieurs bandes caractéristiques. Une large bande observée à 3300 cm^{-1} correspond aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles (OH). Les bandes situées autour de 2900 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement C-H des groupes méthyle. Les pics prononcés à 1650 cm^{-1} indiquent les vibrations d'étirement asymétrique des groupes carbonyles (C-O). Une bande à 1400 cm^{-1} est associée aux fréquences de flexion ou d'étirement des groupes C-H. Une bande à 1200 cm^{-1} est associée aux fréquences qui correspondent au S=O.

En outre, d'après Peasura et al. La bande à 1040 cm^{-1} est probablement due à l'étirement C-O du rhamnose, tandis que la bande à 850 cm^{-1} est attribuée à l'étirement C-O-S des groupes sulfates axiaux, liés à une structure C-O-SO₃. L'ensemble des caractéristiques des pics d'absorption confirme l'association des groupes sulfatés aux polysaccharides, formant ainsi un ester sulfate [120].

IV.2 Optimisation de formation des microbilles à base de la pectine et l'ulvane

L'optimisation des microbilles est réalisée selon des paramètres spécifiques, la température ambiante, l'agitation est douce, la distance entre l'aiguille de la seringue et la surface de la solution est maintenue à 1 cm, et la taille de l'aiguille de la seringue est préservée pendant tout le processus d'optimisation.

La réticulation chimique implique la formation de liaisons covalentes entre les polymères. Le chlorure d'aluminium (AlCl_3) est utilisé pour réticuler les microbilles en créant des liaisons ioniques entre les ions Al^{3+} et les groupes carboxylates présents dans la pectine et l'ulvane, renforçant ainsi leur structure et augmentant leur stabilité mécanique et leur résistance à la dégradation. Le chlorure de calcium (CaCl_2), quant à lui, est couramment utilisé pour réticuler les microbilles de pectine en formant des liaisons ioniques entre les ions Ca^{2+} et les groupes carboxylates [81].

IV.2.1 L'optimisation des microbilles à base d'un seul polysaccharide

IV.2.1.1 Pectine

Les graphiques ci-dessous illustrent la formation de microbilles de polysaccharide de pectine dans diverses concentrations de solutions réticulaires d' AlCl_3 et de CaCl_2 .

Chapitre IV : Résultats et discussion

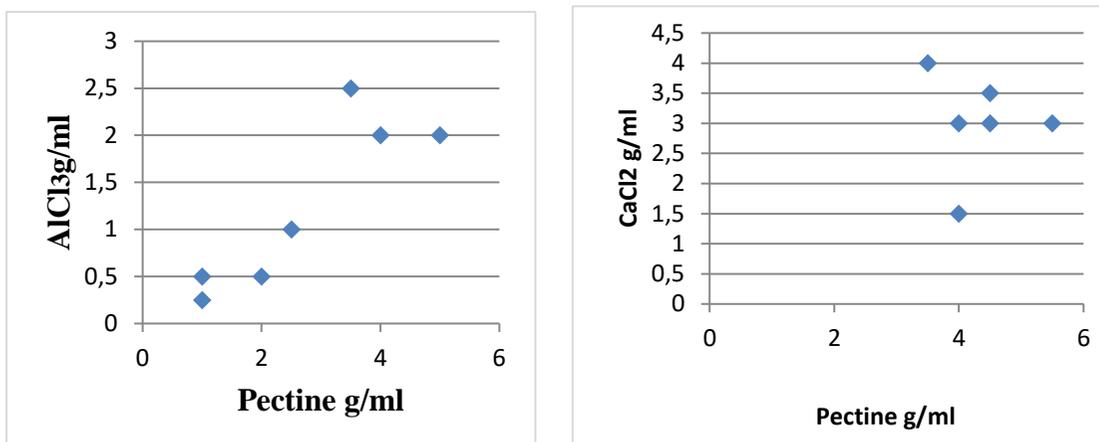


Figure IV. 3 : Concentrations de pectine qui forment les microbilles dans la solution réticulaire

Pour les solutions réticulaires d' $AlCl_3$ et $CaCl_2$ des microbilles se forment à des concentrations spécifiques de pectine. Les valeurs sont classées dans le tableau ci-dessous :

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1 : Concentration de formation des microbilles

Pectine (g/ml)	AlCl ₃ (g/ml)	CaCl ₂ (g/ml)
1	0.25	/
	0.5	
2	0.5	/
2.5	1	/
3.5	/	4
4	2	1.5
		3
4.5	/	3
		3.5
5	2	/
5.5	/	3

En particulier les microbilles formées dans la solution de CaCl₂ ne restaient pas après la filtration en raison de leur fragilité.

IV.2.1.2 Ulvane

Le diagramme ci-dessous présente la formation de microbilles à base de polysaccharide d'ulvane dans diverses concentrations de solutions réticulaires d' AlCl_3 et de CaCl_2 .

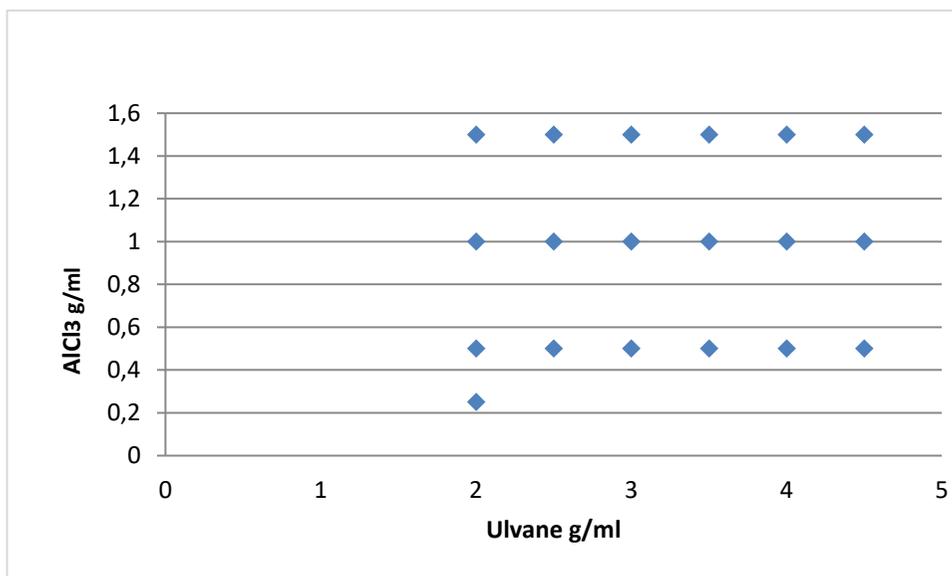


Figure IV.4 : Concentrations de l'ulvane qui forment les microbilles dans la solution réticulaire

Pour les solutions réticulaires d' AlCl_3 , les microbilles se forment à des concentrations spécifiques de l'ulvane et d' AlCl_3 à 2 g/ml de pectine, ils se développent à des concentrations de 0,25 g/ml, 0,5 g/ml, 1 g/ml et 1,5 g/ml d' AlCl_3 .

Pour les autres concentrations de l'ulvane, la formation des microbilles se produit à des concentrations de 0,5 g/ml, 1 g/ml et 1,5 g/ml d' AlCl_3 .

Cependant, en raison de leur fragilité, aucune de ces microbilles ne subsiste après filtration.

Chapitre IV : Résultats et discussion

En ce qui concerne les solutions réticulaires de CaCl_2 , aucune formation de microbilles, quelles que soient les concentrations de solutions utilisées.

IV.2.2 L'optimisation des microbilles à base de pectine et ulvane

Les conditions de fabrication des microbilles à base de polysaccharide de pectine et de l'ulvane est similaire à celle d'un seul polysaccharide. Juste il faut les deux polysaccharides bien mélangés entre eux car Un mélange homogène assure que les propriétés des microbilles seront uniformes. Cela signifie que chaque microbille aura une composition similaire en termes de pectine et de l'ulvane, ce qui est crucial pour des applications où des propriétés spécifiques.

La pectine et l'ulvane peuvent avoir des propriétés mécaniques et chimiques différentes. Un mélange homogène garantit que les microbilles bénéficient des meilleures propriétés combinées des deux polysaccharides, comme la résistance, l'élasticité et la stabilité. Aussi les polysaccharides peuvent interagir de manière synergique.

Pour les applications où les microbilles sont utilisées pour la libération contrôlée de substances, un mélange homogène permet un contrôle précis de la vitesse et du mécanisme de libération.

Lorsque la pectine et l'ulvane, qui sont tous deux des polysaccharides chargés négativement, sont combinés, l'ajout de contre-ions tels que AlCl_3 et CaCl_2 permet de réticuler ces polysaccharides en formant des liaisons ioniques. Les ions Al^{3+} et Ca^{2+} se lient aux groupes carboxylates négativement chargés des polysaccharides, créant ainsi des ponts ioniques entre eux, ce qui renforce la structure globale du réseau de polymères.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Dans notre travail qui sert à réaliser une combinaison entre un intervalle de concentration de pectine et de l'ulvane dans une série de concentration de solution réticulaire de chlorure d'aluminium on obtient trois cas :

- Dans cet intervalle de pectine de 0.1 à 0.25 g/ml et ulvane de 0.1 à 4.5 g/ml les microbilles ne forment pas dans toute la série de solution réticulant.
- Dans cet intervalle de pectine de 0.5 à 3.5 g/ml et ulvane de 0.1 à 4.5 g/ml les microbilles et formé dans la solution réticulaire mais après le séchage la microbille formée perd sa forme et collé avec la boîte Petre.
- Dans cet intervalle de 3.5 à 4.5 g/ml et ulvane de 2.5 à 4.5 g/ml les microbilles est formé. Les combinaisons qui produire les microbilles ce présent dans le tableau ci-dessous

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.2 : Combinaisons de la formation des microbilles

Pectine (g/ml)	Ulvane (g/ml)	AlCl ₃ (g/ml)
3.5	4	1
		1.5
3.5	4.5	0.5
		1
4	3	1
4	3.5	1
4	4	1
		1.5
4	4.5	1
		1.5
4.5	2.5	1
		1.5
4.5	3	1
		1.5
4.5	3.5	1
4.5	4	1
4.5	4.5	1

IV.2.3 L'optimisation des microbilles à base de pectine et ulvane chargé en quercétine

Les microbilles optimales, constituées de deux polysaccharides (l'ulvane et la pectine), sont chargées avec 0,5 g/l de quercétine. Lors de l'encapsulation de ces microbilles, trois combinaisons auquel elle

Chapitre IV : Résultats et discussion

appartenait aux concentrations optimales ont été éliminées car elles ne forment pas les microbilles :

La combinaison de 4 g/ml de pectine et 3 g/ml de l'ulvane dans une solution réticulaire de 1 g/ml d' AlCl_3 .

La combinaison de 4 g/ml de pectine et 3,5 g/ml d'ulvane dans une solution réticulaire de 1 g/ml.

La combinaison de 4,5 g/ml de pectine et 2,5 g/ml d'ulvane dans une solution réticulaire de 1 g/ml et 1.5 g/ml d' AlCl_3 .

Après le séchage des microbilles, les combinaisons de 4,5 g/ml de pectine et 3 g/ml de l'ulvane dans la solution réticulaire de 1 g/ml et 1.5 g/ml d' AlCl_3 , ainsi que de 4,5g/ml de pectine et 3,5 g/ml de l'ulvane dans les solutions réticulaires de 1g/ml d' AlCl_3 , présentaient une forme non sphérique par rapport aux microbilles non chargés en quercétine.

IV.3 Caractérisation des microbilles

IV.3.1 Microscope optique



Figures IV. 5 : Microbilles à base pectine avant le séchage

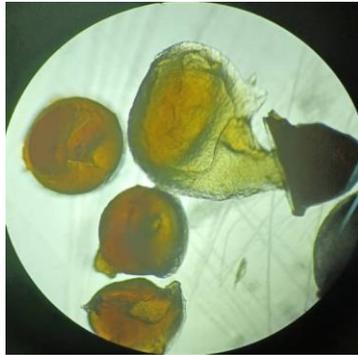


Figure IV. 6 : Microbille à base pectine après le séchage observé par microscope optique

Les deux figures illustrent des microbilles avant et après séchage. Dans la figure IV.5, les microbilles apparaissent claires, avec forme sphérique régulière mais certaine microbille a une forme non sphérique. En revanche, la figures IV.6, observé au microscope optique après le séchage, certaines microbilles à un forme sphérique mais autre cas ce sont des microbilles déformées et irrégulières, ayant perdu leur sphéricité initiale. Cette déformation peut être attribuée à la perte d'eau. Le séchage provoque une contraction inégale, altérant ainsi la forme sphérique, surtout lorsque les matériaux internes ne se contractent pas uniformément ou que des tensions internes apparaissent. La variabilité de la composition, de la taille ou de la distribution de l'eau dans les microbilles au départ peut influencer leur réaction au séchage et contribuer à cette perte de sphéricité. De plus, des conditions de séchage non uniformes (température, humidité, durée) peuvent accentuer ces déformations. Ainsi, les irrégularités observées ne sont pas forcément dues à une erreur dans la préparation ou la méthode, mais plutôt à la variabilité des échantillons et aux conditions de séchage [3].



Figure IV. 7 : Microbilles à base pectine et ulvane avant le séchage

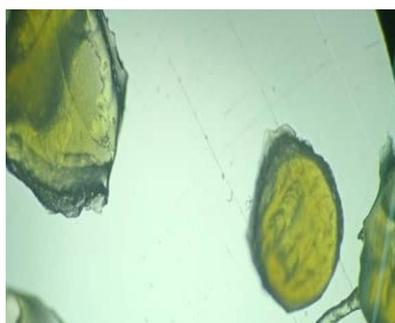


Figure IV. 8 : Microbilles à base pectine et ulvane après le séchage observé par microscope optique

L'analyse par le microscope optique des microbilles à base de polysaccharides ulvane et pectine révèle des variations notables entre leur état avant et après séchage. Avant séchage, comme le montre la figure IV.7, les microbilles affichent une forme homogène et arrondie, avec des tailles uniformes. En revanche, après séchage, la figure IV.8 sous microscope optique expose des microbilles avec forme sphérique et certain autre à des formes irrégulières et déformées. Ces altérations ne sont pas attribuables à une erreur de fabrication mais plutôt à un problème survenu lors de l'échantillonnage ou du séchage. Les conditions de séchage semblent avoir provoqué des contractions ou des distorsions, impactant l'intégrité structurelle des microbilles sans remettre en cause la qualité de leur préparation initiale.



Figure IV. 9 : Microbilles à base pectine et ulvane chargé en quercétine avant le séchage



Figure IV. 10 : Microbilles à base pectine et ulvane chargé en quercétine après le séchage observé par microscope optique

Les deux figures montrent des microbilles formées à base de polysaccharides (ulvane et pectine) et chargées en quercétine, avant et après séchage. Dans la figure IV.9, les microbilles apparaissent sous forme de petites sphères bien définies, de couleur jaune, réparties uniformément dans un récipient. Leur taille semble homogène, et elles conservent une forme

sphérique. Dans la figure IV.10, les microbilles sont observées au microscope optique après le séchage. Elles ont une couleur plus foncée, tendant vers un jaune-orange, et leur forme semble moins sphérique, avec des contours plus irréguliers. Le processus de séchage entraîne généralement une réduction de taille et des déformations dues à la perte d'humidité, ce qui est visible ici. Ces changements de couleur et de forme sont caractéristiques des microbilles après séchage, indiquant une rétraction et une compaction des structures internes [81].

IV.3.2 Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier FTIR

IV.3.2.1 Microbilles à base de pectine

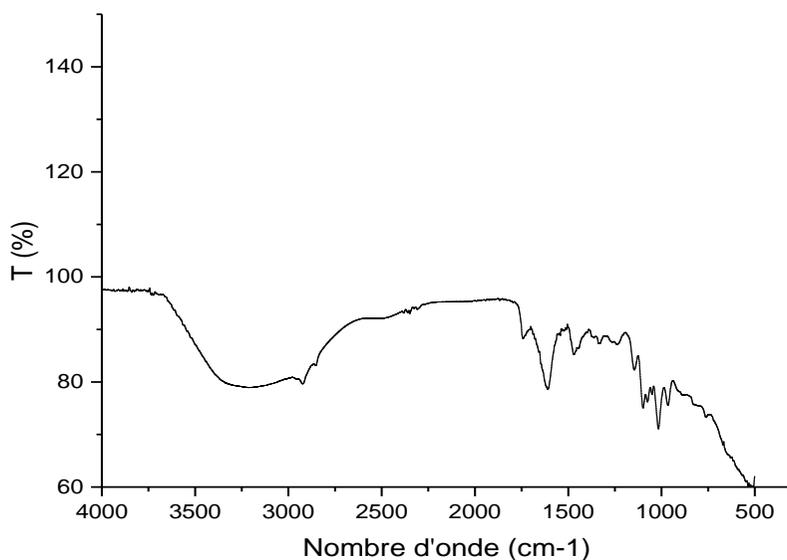


Figure IV. 11 : Spectre FTIR de microbille à base de pectine

Le spectre FTIR des microbilles à base de pectine montre plusieurs bandes caractéristiques. Le spectre de pectine caractérisée les Groupes hydroxyle (étirement O-H) par une large bande autour de 3400 cm^{-1} . Cependant Le

Chapitre IV : Résultats et discussion

spectre de microbille de pectine montrer un décalage ou un changement de cette bande, indiquant des modifications de la liaison hydrogène dues à la formation de microbilles.

Étirement C-H caractérisée par un pic autour de 2900 cm^{-1} dans les deux spectres. Des différences d'intensité ou de position pourraient indiquer des modifications des chaînes aliphatiques lors de la formation des microbilles.

Groupes Carbonyles (Étirement C=O) Le spectre de pectine présente un pic fort autour de 1740 cm^{-1} . Mais le spectre de microbille de pectine pourrait montrer des déplacements ou des modifications de ce pic, indiquant des modifications des groupes ester et acide carboxylique dues à des interactions ou à une réticulation dans les microbilles.

Étirement C-O caractérisée par un pic dans la région de $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ dans les deux spectres.

Tout changement de ces pics dans le spectre de pectine par rapport au spectre de microbille de pectine pourrait indiquer des interactions entre la pectine et d'autres matériaux utilisés pour former les microbilles.

IV.3.2.2 Microbilles à base de pectine 4 g/ml et ulvane 4 g/ml

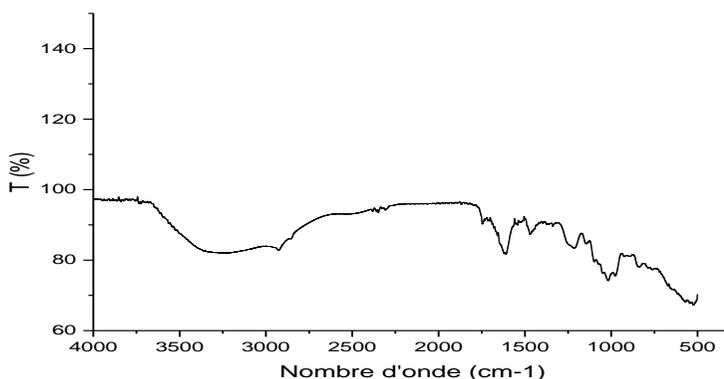


Figure IV. 12 : Spectre FTIR de microbille à base de pectine 4 g/ml et ulvane 4 g/ml

Le spectre FTIR présenté révèle plusieurs bandes d'absorption significatives.

3300 cm^{-1} : Large bande due aux vibrations de valence O-H (hydroxyle) similaire au spectre de pectine, indiquant la présence de groupes hydroxyle.

2900 cm^{-1} : Bande faible correspondant aux vibrations C-H (méthylène), présente dans le spectre de microbille de la combinaison (Figure IV. 12) et spectre de microbille de pectine (Figure IV. 11).

1730 cm^{-1} : Pic intense attribué aux vibrations de valence C=O (carbonyle) des esters et acides carboxyliques.

1600 cm^{-1} : Bande similaire au spectre de pectine, due aux vibrations C=O

1400 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} : Bandes attribuées aux vibrations de déformation C-H et aux vibrations de valence C-O-C (éther).

1050 cm^{-1} : Bande caractéristique des vibrations C-O (alcool) et C-O-C (éther), similaire au spectre de pectine.

Chapitre IV : Résultats et discussion

Les deux spectres montrent des bandes similaires autour de 3300 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , 1730 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} . Ces similitudes indiquent que les microbilles contiennent des groupes fonctionnels similaires à celle de pectine.

Les variations dans l'intensité relative des bandes peuvent indiquer des différences dans la concentration ou l'orientation des groupes fonctionnels entre les deux types de microbilles.

Certains pics supplémentaires apparaissent ou certains pics changent de position ou d'intensité, cela pourrait être dû à l'incorporation de l'ulvane dans les microbilles. Par exemple, des bandes supplémentaires ou des modifications autour de $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ pourraient suggérer l'ajout de nouveaux groupements fonctionnels spécifiques à l'ulvane

IV.3.2.3 Microbille à base de pectine 4.5 g/ml et ulvane 4 g/ml

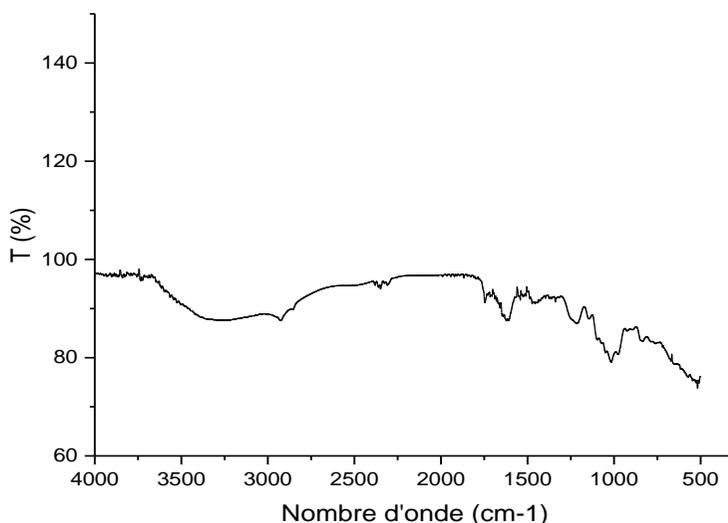


Figure IV. 13 : Spectre FTIR de microbille à base de pectine 4.5 g/ml et ulvane 4 g/ml

Chapitre IV : Résultats et discussion

Nous remarquons que la bande large autour de 3400 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons O-H a subi un déplacement d'intensité par rapport au spectre de microbille de pectine. Ce déplacement est dû à la présence d'ulvane qui pourrait changer le réseau de liaisons hydrogène. Cela peut indiquer une interaction entre l'ulvane et la pectine. Un pic autour de 2900 cm^{-1} caractérisée Élongation C-H qui montre les changements d'intensité pourraient être dues à l'ajout d'ulvane, affectant l'environnement aliphatique. Le pic autour de 1740 cm^{-1} caractérisée Élongation du groupe carbonyle (C=O) qui, potentiellement déplacé et modifié en intensité. Cette modification provoquée par des interactions ou des modifications chimiques impliquant l'ulvane

IV.3.2.4. Microbille à base de pectine 4 g/ml et ulvane 4 g/ml chargé en quercétine

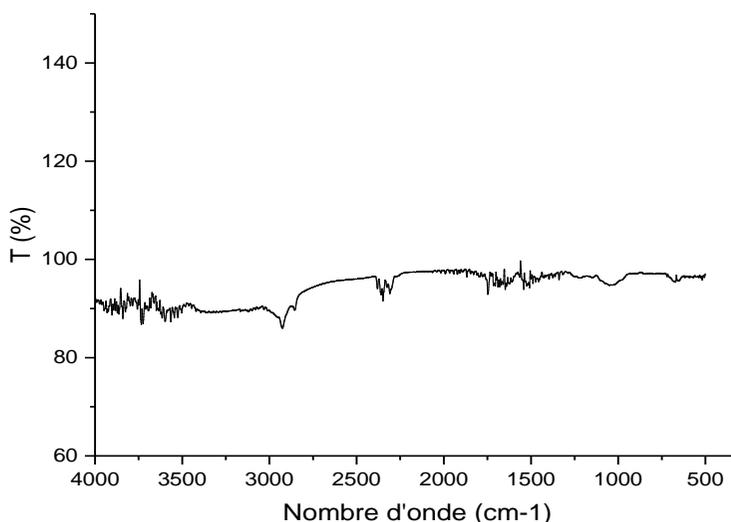


Figure IV. 14 : Spectre FTIR de microbille à base de pectine 4 g/ml et ulvane 4 g/ml chargé en quercétine

Chapitre IV : Résultats et discussion

Lorsque on compare entre le Spectre de Microbilles à base de Pectine 4.5 g/ml et d'Ulvan 4 g/ml chargées en quercétine et le Spectre de Microbilles à base de Pectine 4.5 g/ml et d'Ulvan 4 g/ml, on remarque que les deux spectres montrent des bandes larges autour de 3400 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations d'élongation OH des groupes hydroxyles (probablement de la pectine et de l'ulvan), Les intensités de ces bandes sont similaires, indiquant que la présence de quercétine n'affecte pas significativement les groupes hydroxyles. Les deux spectres montrent des bandes autour de 2920 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des groupes CH_2 et CH_3 . Les intensités de ces bandes sont comparables, suggérant que la proportion de chaînes hydrocarbonées n'a pas changé de manière significative avec l'ajout de quercétine. Les bandes à environ 1745 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} sont présentes dans les deux spectres, indiquant les vibrations d'élongation des groupes carbonyle ($\text{C}=\text{O}$). Dans le Figure IV. 14 ces bandes peuvent être légèrement plus intenses, suggérant une interaction des groupes carbonyle avec la quercétine. Les deux spectres montrent plusieurs bandes dans cette région, correspondant aux vibrations d'élongation C-O et C-O-C. Une bande notable à environ 1020 cm^{-1} est présente dans les deux spectres, caractéristique des polysaccharides. Les intensités de ces bandes sont similaires, suggérant que l'ajout de quercétine n'a pas modifié significativement les groupes polysaccharidiques.

IV.3.2.4 Microbille à base de pectine 4.5 g/ml et ulvane 4.5 g/ml chargé en quercétine

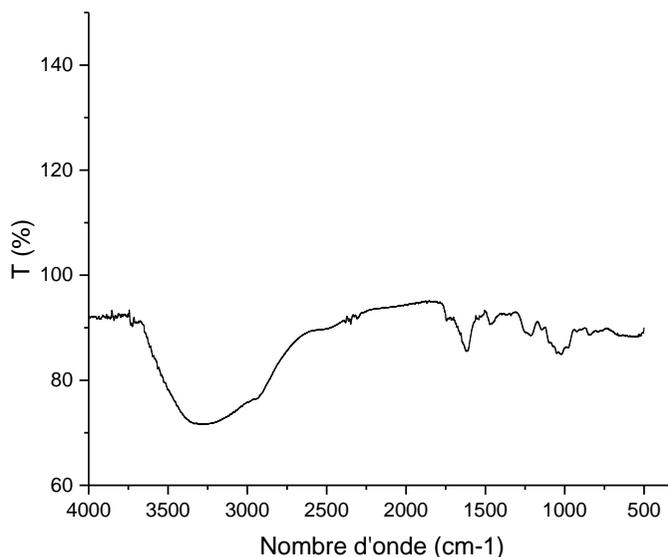


Figure IV. 15 : Spectre FTIR de microbille à base de pectine 4.5 g/ml et ulvane 4.5 g/ml chargé en quercétine

Au cours de la cours de la comparaison entre le Spectre de microbilles à base de Pectine 4.5 g/ml et d'Ulvane 4 g/ml chargées en quercétine et le Spectre de microbilles à base de Pectine 4.5 g/ml et d'Ulvane 4.5 g/ml chargées en quercétine on remarque que les deux spectres montrent des bandes larges autour de 3400 cm⁻¹, caractéristiques des vibrations d'élongation OH des groupes hydroxyles (probablement de la pectine et de l'ulvane). La bande dans le spectre (Figure IV. 15) est légèrement plus intense, ce qui pourrait indiquer une augmentation de la teneur en groupes OH, peut-être en raison de l'augmentation de la concentration en ulvane. Les deux spectres montrent aussi des bandes autour de 2920 cm⁻¹ et 2850 cm⁻¹,

Chapitre IV : Résultats et discussion

correspondant aux vibrations d'élongation des groupes CH_2 et CH_3 , les intensités de ces bandes sont similaires dans les deux spectres, suggérant que la proportion de chaînes hydrocarbonées n'a pas changé de manière significative entre les deux formulations. Les bandes à environ 1745 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} sont présentes dans les deux spectres, indiquant les vibrations d'élongation des groupes carbonyle ($\text{C}=\text{O}$). Les bandes sont légèrement plus prononcées dans le spectre (Figure IV. 15) suggérant une interaction accrue ou une plus grande proportion de groupes $\text{C}=\text{O}$ en raison de la plus grande concentration d'ulvane.

Ainsi dans la région $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ Les deux spectres montrent plusieurs bandes dans cette région, correspondant aux vibrations d'élongation C-O et C-O-C . - Une bande notable à environ 1020 cm^{-1} est présente dans les deux spectres, caractéristique des polysaccharides. Les intensités de ces bandes sont légèrement plus élevées dans le spectre (Figure IV. 15) suggérant une augmentation des groupes polysaccharidiques avec l'augmentation de l'ulvane.

IV.3.3 Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

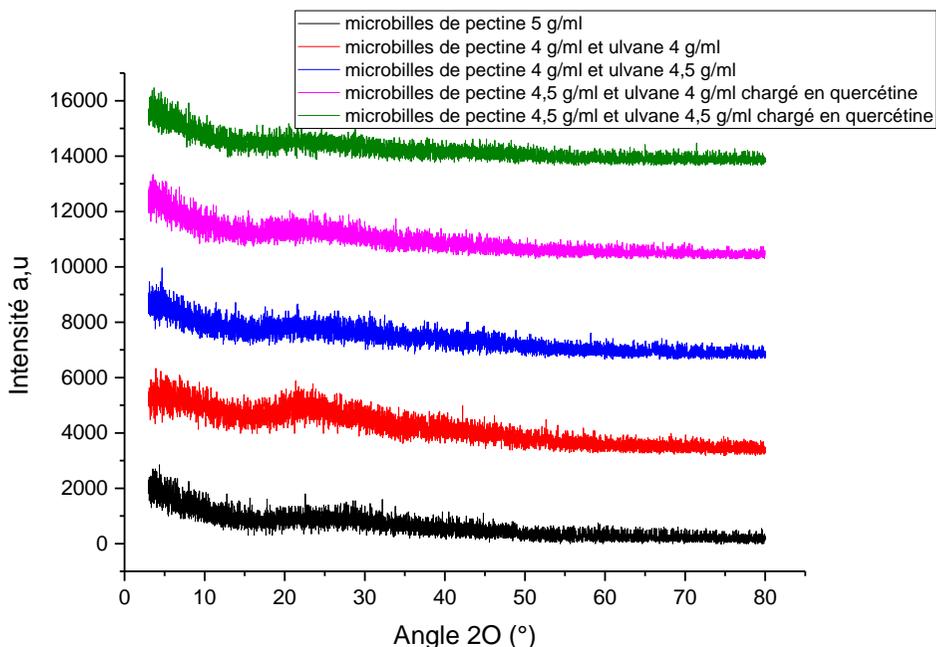


Figure IV. 16 : Diffractogramme de DRX de microbilles

Les diffractogrammes des microbilles à base de pectine et d'ulvane révèlent une structure principalement amorphe, caractérisée par des pics à angles 2θ d'intensité modérée à faible. L'ajout de quercétine semble favoriser cette amorphie, potentiellement augmentant la solubilité et la biodisponibilité du composé incorporé dans la matrice [3].

IV.4 Cinétique de la libération de quercétine

Nous mesurons l'absorbance afin de quantifier la concentration de quercétine libérée dans différents milieux au fil du temps. L'absorbance est une mesure fiable car elle est directement proportionnelle à la concentration de la substance en solution, conformément à la loi de Beer-Lambert. Pour établir cette relation, nous créons une courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance de solutions ou les microbilles libèrent la quercétine. Cette courbe nous permet de convertir les valeurs d'absorbance obtenues à chaque

prélèvement en concentrations précises de quercétine. En utilisant ces concentrations, pour calculer ensuite le taux de libération de la quercétine.

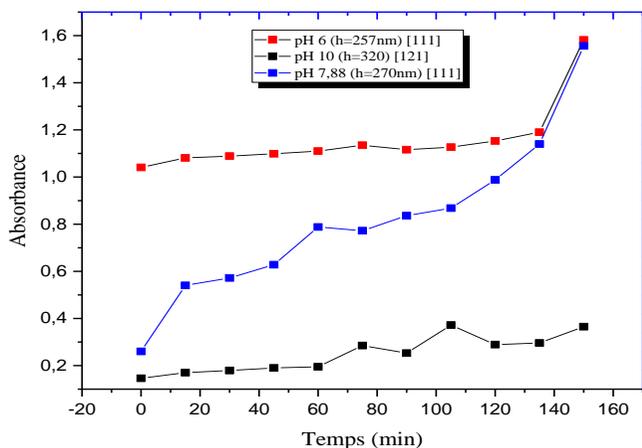


Figure IV .17 : Courbe de libération de quercétine dans différents pH en fonction de temps

La libération de quercétine a été suivie dans trois milieux de pH différents tels que pH 6, pH 7,88, et pH 10. Les longueurs d'onde maximales d'absorbance pour chaque pH sont respectivement 257 nm pour pH 6, 270 nm pour pH 7,88, et 320 nm pour pH 10.

On pH 6 observe que l'absorbance augmente progressivement au cours du temps, indiquant une libération continue de la quercétine dans ce milieu acide. A pH 7,88 la courbe montre également une augmentation de l'absorbance, mais à un rythme différent par rapport au pH 6, suggérant une vitesse de libération différente dans ce milieu neutre à légèrement basique. Suivant pH 10 l'absorbance à ce pH alcalin augmente de manière distincte par rapport aux autres pH, indiquant que la libération de la quercétine est influencée par l'alcalinité du milieu.

• Taux de libération de quercétine

Pour déterminer le taux de libération de quercétine. On calcule le rapport entre la concentration de quercétine libérée à chaque intervalle de temps et la concentration initiale dans les microbilles.

$$Pa (\%) = \frac{\text{Concentration de quercétine libérée}}{\text{Concentration de quercétine initiale}} \times 100$$

La concentration de quercétine libérée est obtenue selon la loi de Beer Lambert (Les valeurs de ϵ dans les différents milieux de pH (6, 7.88, 10) est obtenu selon la littérature respectivement [111, 111, 121]).

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

ϵ : Coefficient d'absorption spécifique (L. mol⁻¹.cm⁻¹).

C : la concentration en mol/L de la solution.

L : la longueur de la cellule en quartz (1cm).

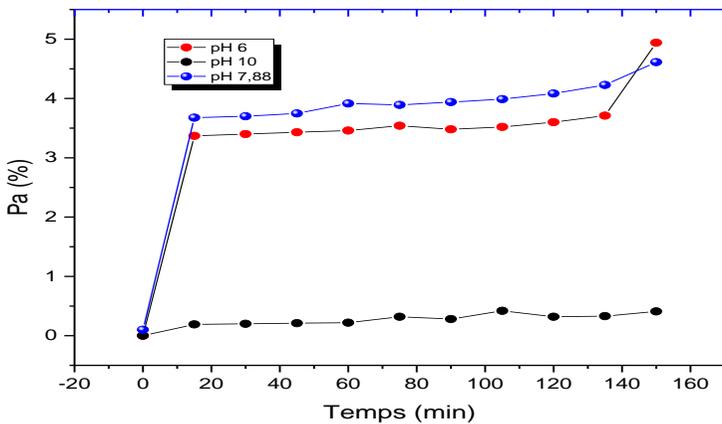


Figure IV. 18 : Courbe de taux de la libération de quercétine dans différents pH en fonction de temps

Chapitre IV : Résultats et discussion

La courbe montre le taux de libération de quercétine (Pa%) en fonction du temps (min). Trois courbes sont présentées pour des pH différents : pH 6, pH 10, et pH 7.88.

Pour chaque pH, le pourcentage de libération de quercétine augmente avec le temps.

À des temps initiaux, les différences de pH semblent avoir un impact limité sur la libération, mais à mesure que le temps passe, les courbes commencent à diverger.

Au pH 7.88 le taux de libération de quercétine est plus élevé par rapport ou autre milieu de pH. Ainsi le taux de libération de quercétine à pH 6 est proche à celle de milieu précédent. Par contre le taux de libération à pH 10 est plus faible.

Donc la libération de quercétine est influencée par le pH.

Conclusion générale

Conclusion

Les microbilles, petites particules allant de 0,1 μm à ≤ 5 mm de diamètre, sont couramment employées dans les produits cosmétiques et de soins personnels, principalement comme agents exfoliants. Cependant, ces microbilles sont généralement constituées de microplastiques, qui posent de graves problèmes environnementaux. Leur faible dégradation entraîne une accumulation persistante dans les écosystèmes.

Pour répondre à ces préoccupations, des alternatives écologiques aux microplastiques ont été développées. Une solution prometteuse consiste à utiliser des biopolymères naturels dérivés d'algues marines et de plantes pour fabriquer des microbilles.

L'objectif de ce travail sert à réaliser, une combinaison de polysaccharide ulvane, dérivé d'algues vertes, et de pectine, dérivée d'écorces d'orange, a été utilisée pour créer des microbilles chargées de quercétine. Ces microbilles présentent une nature amorphe et une forme sphérique, avec une bonne interaction entre les polysaccharides démontrée par l'analyse FTIR.

Ces microbilles à base de polysaccharides d'algues et de plantes naturelles représentent une alternative écologique prometteuse aux microplastiques dans les produits cosmétiques exfoliants. Elles permettent de réduire la pollution environnementale et les risques pour la santé humaine tout en maintenant l'efficacité des produits de soins personnels.

Références

- [1] Romes, N. B., Abdul Wahab, R., & Abdul Hamid, M. (2021). The role of bioactive phytoconstituents-loaded nanoemulsions for skin improvement: A review. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 35(1), 711-730.
- [2] LESLIE, H. A.(2014),” Review of microplastics in cosmetics » IVM Institute for Environmental Studies, vol. 476, p. 1-33.
- [3] Selvasudha, Nandakumar, et al. (décembre 2023),” Seaweeds Derived Ulvan and Alginate Polysaccharides Encapsulated Microbeads—Alternate for Plastic Microbeads in Exfoliating Cosmetic Products” *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 6, p. 100-342.
- [4] Chan, Siew Yin, et al. (avril 2017),” Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology “. *Carbohydrate Polymers*, vol. 161, p. 118 39.
- [5] Nešić, A., Cabrera-Barjas, G., Dimitrijević-Branković, S., Davidović, S., Radovanović, N., & Delattre, C. (2019). Prospect of Polysaccharide-Based Materials as Advanced Food Packaging. *Molecules*, 25(1), 135.
- [6] Prameela, K. (s. d.). Chapter 1—Biopolymers for Food Design: Consumer-Friendly Natural Ingredients.
- [7] Shankar, S., & Rhim, J.-W. (2018). Bionanocomposite Films for Food Packaging Applications. In *Reference Module in Food Science* (p. B9780081005965218751). Elsevier.
- [8] Mohini Chandrashekhar Upadhye, Mohini Chetan Kuchekar, Rohini Revansiddhappa Pujari, & Nutan Uttam Sable. (2022). Biopolymers : A comprehensive review. *Open Access Research Journal of Science and Technology*, 4(1), 013-018.
- [9] Kashyap, D. R., et al. (mai 2001), “Applications of Pectinases in the Commercial Sector: A Review “. *Bioresource Technology*, vol. 77, no 3, p. 215 27.
- [10] Thibault, Jean-François, et Marie-Christine Ralet., (2000),” Pectins, Their Origin, Structure and Functions “. *Advanced Dietary Fibre Technology*, édité par Barry V. McCleary et Leon Prosky, 1re éd., Wiley, p. 367 78.

Références

- [11] Bonnin, E., Renard, C.M.J.C., Thibault, J.F., Ducro, P. (1997). Les enzymes de dégradation des parois végétales : mode d'action et utilisation alimentaires. Enzymes en Agro- alimentaire. Larreta-Garde V., Eds. Techniques et Documentations Lavoisier. Vol.6, p. 168 -200.
- [12] Gognies, S., et al. (janvier 1999),” Cloning, Sequence Analysis and Overexpression of aSaccharomyces Cerevisiae Endopolygalacturonase-Encoding Gene (PGL1) “. Yeast, vol. 15, no 1, p. 11 22.
- [13] Voragen, A., Thibault, J.F., Pilnik, W., Axelos, M.A.V., Renard, C.M.G.C. (1995). Pectins. Food polysaccharides and their applications. Editeur: Stephen, A.M., New York, Marcel Dekker, p.287 - 339.
- [14] Iwasaki, K., Inoue, M., Matsubara, Y. (1998). Continuous hydrolysis of pectate by immobilized endopolygalacturonase in a continuously stirred tank reactor. Biosci. Biotechnol. Biochem. Vol.62. p, 262 – 276.
- [15] Willats, William G. T., et al. (2001),” Pectin: Cell Biology and Prospects for Functional Analysis “. Plant Cell Walls, édité par N. C. Carpita et al., Springer Netherlands, p. 9 27.
- [16] Kirk, Othmen, Eneyel. (1967). “Pectic substances”, Chem. Technol. Vol.14, p. 636 -651.
- [17] Thibault, J.F., Petit, R.. Les substances pectiques “Les polymères végétaux, polymères pariétaux et alimentaires non azotés”, Monties, B. eds. Bordas, Paris. (1979).
- [18] Walter R. H.” The chemistry and technology of pectin “, Academic Press, San Diego, 1991.p. 276.
- [19] Novosel'skaya, I. L., et al. (janvier 2000), « Trends in the Science and Applications of Pectins ». Chemistry of Natural Compounds, vol. 36, no 1, .p. 1 10.
- [20] Sebaoui, Ouiza. (2018). Modélisation et optimisation de l'extraction de la pectine à partir du zeste de citron et de son utilisation dans l'encapsulation des composés phénoliques des margines de l'industrie oléicole. Diss. Université Mouloud Mammeri.

Références

- [21] Chen, Jun, et al. (octobre 2015) "Pectin Modifications: A Review", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 55, no 12, p. 1684-98.
- [22] Fishman, Marshall L., et Joseph J. Jen, éditeurs. ,(1986)"Chemistry and Function of Pectins" American Chemical Society.
- [23] Oosterveld, A., Beldman, G.B., Schols, H.A., Voragen, A.J. (1996) "Arabinose and ferulic acid rich pectic polysaccharides extracted from sugar beet pulp". *Carbohydrate Research*.Vol.288, n° 19, p.143 - 153.
- [24] Morris, G. A., et al. (juin 2002) "A Hydrodynamic Study of the Depolymerisation of a High Methoxy Pectin at Elevated Temperatures ". *Carbohydrate Polymers*, vol. 48, no 4, p. 361-67.
- [25] Yoo, Sang-Ho, et al. (janvier 2006) "Viscometric Behavior of High-Methoxy and Low-Methoxy Pectin Solutions". *Food Hydrocolloids*, vol. 20, no 1, p. 62-67.
- [26] Mesbahi, G., et al. (juillet 2005) "A Comparative Study on Functional Properties of Beet and Citrus Pectins in Food Systems ". *Food Hydrocolloids*, vol. 19, no 4, p. 731-38.
- [27] Hotchkiss, Arland T., et al (mai 2002), "Enzymatic Modification of Pectin to Increase Its Calcium Sensitivity While Preserving Its Molecular Weight ". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no 10, p. 2931-37.
- [28] Akhtar, Mahmood, et al. (mai 2002) "Emulsion Stabilizing Properties of Depolymerized Pectin ". *Food Hydrocolloids*, vol. 16, no 3, p. 249-56.
- [29] Capel, François, et al. " Calcium and Acid Induced Gelation of (Amidated) Low Methoxyl Pectin". *Food Hydrocolloids*, vol. 20, no 6, (août 2006), p. 901-07.
- [30] Ralet, M.C., Bonin, E., Thibault, J.F. "Pectins, dans :Biopolymers Polysaccharides II, Steinbüchel A". (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim. Vol.8.n° 12, (2002).p. 345 - 380.
- [31] Tilly G. " Pectines ". *Techniques de l'ingénieur* (Décembre 2010),p. 1-11.

Références

- [32] Fishman, Marshall L., et al.” Characterization of Pectin, Flash-Extracted from Orange Albedo by Microwave Heating, under Pressure” . Carbohydrate Research, vol. 323, no 1 4, janvier (1999), p. 126 38.
- [33] Liu, Y., et al.” Water-Based Extraction of Pectin from Flavedo and Albedo of Orange Peels “. Chemical Engineering Journal, vol. 120, no 3, (juillet 2006), p. 203 09.
- [34] Prakash Maran, J., et al. “Microwave Assisted Extraction of Pectin from Waste Citrullus Lanatus Fruit Rinds “. Carbohydrate Polymers, vol. 101, (janvier 2014), p. 786 91.
- [35] Wang, Sijin, et al.” Optimization of Pectin Extraction Assisted by Microwave from Apple Pomace Using Response Surface Methodology “. Journal of Food Engineering, vol. 78, no 2, janvier 2007, p. 693 700.
- [36] Yeoh, S., et al. “Comparisons between Different Techniques for Water-Based Extraction of Pectin from Orange Peels “. Desalination, vol. 218, no 1 3, (janvier 2008), p. 229 37.
- [37] Courtois, Josiane. “ Oligosaccharides from Land Plants and Algae: Production and Applications in Therapeutics and Biotechnology “. Current Opinion in Microbiology, vol. 12, no 3,(juin 2009), p. 261 73.
- [38] Sjöberg, Anna-Maija. “The Effects of γ Irradiation on the Structure of Apple Pectin “ Food Hydrocolloids, vol. 1, no 4, (août 1987), p. 271 76.
- [39] Wang, Wenjun, et al. “Ultrasound-Assisted Heating Extraction of Pectin from Grapefruit Peel: Optimization and Comparison with the Conventional Method “. Food Chemistry, vol. 178,(juillet 2015), p. 106 14.
- [40] Munarin, F., et al. “ Advances in Biomedical Applications of Pectin Gels “. International Journal of Biological Macromolecules, vol. 51, no 4, (novembre 2012), p. 681 89.
- [41] Vergara-Jimenez, Marcela, et al. “Hypolipidemic Mechanisms of Pectin and Psyllium in Guinea Pigs Fed High Fat–Sucrose Diets: Alterations on Hepatic Cholesterol Metabolism “. Journal of Lipid Research, vol. 39, no 7, juillet 1998, p. 1455 65.

Références

- [42] Liu, Yanlong, et al.” Anti-Diabetic Effect of Citrus Pectin in Diabetic Rats and Potential Mechanism via PI3K/Akt Signaling Pathway” International Journal of Biological Macromolecules, vol. 89, août 2016, p. 484 88.
- [43] OMS, Organisation Mondiale de la Santé. "Rapport mondial sur le diabète." (2016).p.86.
- [44] Derivi, Sandra Casa Nova, et al.” Efeito hipoglicêmico de rações à base de berinjela (*Solanum melongena*,L.) em ratos “. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, vol. 22, no 2, (août 2002), p. 164 69.
- [45] Silva, Draulio C., et al. “ Pectin from *Passiflora Edulis* Shows Anti-Inflammatory Action as Well as Hypoglycemic and Hypotriglyceridemic Properties in Diabetic Rats”. *Journal of Medicinal Food*, vol. 14, no 10, (octobre 2011), p. 1118 26.
- [46] Larousse.”Encyclopédie Larousse en ligne - fibre alimentaire “ http://www.larousse.fr/encyclopedie/medical/fibre_alimentaire/13100 (10 janvier 2018)
- [47] Roman-Benn, Analese, et al.” Pectin: An Overview of Sources, Extraction and Applications in Food Products, Biomedical, Pharmaceutical and Environmental Issues “. *Food Chemistry Advances*, vol. 2, (octobre 2023), p. 100192.
- [48] Moayad N. Khalaf.” Polyuronates And Their Application In Drug Delivery And Cosmetics” .*Green Polymers and Environmental Pollution Control Ed.*, Apple Academic Press, (2016), p. 261 92.
- [49] Araujo, Leonardo, et Marciel João Stadnik.” Cultivar-Specific and Ulvan-Induced Resistance of Apple Plants to *Glomerella* Leaf Spot Are Associated with Enhanced Activity of Peroxidases “*Acta Scientiarum. Agronomy*, vol. 35, no 3, (juillet 2013), p. 287 93.
- [50] Lahaye, Marc, et Audrey Robic. “ Structure and Functional Properties of Ulvan, a Polysaccharide from Green Seaweeds “. *Biomacromolecules*, vol. 8, no 6, (juin 2007), p. 1765 74.

Références

- [51] Kidgell, Joel T., et al. “ Ulvan: A Systematic Review of Extraction, Composition and Function “. *Algal Research*, vol. 39, (mai 2019), p. 101422.
- [52] Pradhan, Biswajita, et al. “ Immunomodulatory, Antioxidant, Anticancer, and Pharmacokinetic Activity of Ulvan, a Seaweed-Derived Sulfated Polysaccharide: An Updated Comprehensive Review “. *Marine Drugs*, vol. 21, no 5, (mai 2023), p. 300.
- [53] Yaich, H., Garna, H., Besbes, S., Paquot, M., Blecker, C., & Attia, H. (2011). Chemical composition and functional properties of *Ulva lactuca* seaweed collected in Tunisia. *Food Chemistry*, 128(4), 895-901.
- [54] Cunha, Ludmylla, et Ana Grenha. “Sulfated Seaweed Polysaccharides as Multifunctional Materials in Drug Delivery Applications “. *Marine Drugs*, vol. 14, no 3, (février 2016), p. 42.
- [55] Cardoso, Matias, et al. “ Marine Origin Polysaccharides in Drug Delivery Systems “. *Marine Drugs*, vol. 14, no 2, (février 2016), p. 34.
- [56] Tang, Tiancheng, et al. “ Ulvan Polysaccharide-Degrading Enzymes: An Updated and Comprehensive Review of Sources Category, Property, Structure, and Applications of Ulvan Lyases “. *Algal Research*, vol. 60, (décembre 2021), p. 102477.
- [57] Tziveleka, Leto-Aikaterini, et al. “ Ulvan, a Bioactive Marine Sulphated Polysaccharide as a Key Constituent of Hybrid Biomaterials: A Review “. *Carbohydrate Polymers*, vol. 218, (août 2019), p. 355 70.
- [58] Cindana Mo’o, Faradila Ratu, et al. “ Ulvan, a Polysaccharide from Macroalga *Ulva* Sp.: A Review of Chemistry, Biological Activities and Potential for Food and Biomedical Applications “. *Applied Sciences*, vol. 10, no 16, (août 2020), p. 5488.
- [59] Aslam, Ayesha, et al. “ Algae as an Attractive Source for Cosmetics to Counter Environmental Stress “. *Science of The Total Environment*, vol. 772, (juin 2021), p. 144905.
- [60] Fendall, Lisa S., et Mary A. Sewell. “Contributing to Marine Pollution by Washing Your Face: Microplastics in Facial Cleansers”. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 58, no 8, (août 2009), p. 1225 28.

Références

- [61] Andrady, Anthony L. “ Microplastics in the Marine Environment “. *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, no 8,(août 2011), p. 1596 605.
- [62] Koehler, Angela, et al. “SOURCES, FATE AND EFFECTS OF MICROPLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT” : A GLOBAL ASSESSMENT.(2015).
- [63] S.Silviana, et al. “BIO-Microbeads From Bacterial Cellulose Incorporated With Antimicrobial of Chitosan and Moringa Leaves Flavonoid “. *Rasayan Journal of Chemistry*, vol. 15 , no 02, (2022), p. 1160 65.
- [64] R.M.K. Engineering College.” Plastic Microbeads ‘’ . *WAFFEN-UND KOSTUMKUNDE JOURNAL*,vol.11,no03,(mars2020).
- [65] Leslie, H. A. Review of Microplastics in Cosmetics.
- [66] Asua, José M. “Emulsion Polymerization: From Fundamental Mechanisms to Process Developments”. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, no 5, (mars 2004), p. 1025 41.
- [67] Chern, C. S. “ Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics”. *Progress in Polymer Science*, vol. 31, no 5,(mai 2006), p. 443 86.
- [68] Li, Yuting, et Steven P. Armes. “RAFT Synthesis of Sterically Stabilized Methacrylic Nanolatexes and Vesicles by Aqueous Dispersion Polymerization “. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no 24, (juin 2010), p. 4042 46.
- [69] Shiho, Hiroshi, et Joseph M. DeSimone. “ Dispersion Polymerization of Glycidyl Methacrylate in Supercritical Carbon Dioxide”. *Macromolecules*, vol. 34, no 5, (février 2001), p. 1198 203.
- [70] He, Wei-Dong, et al.”Multiple Morphologies of PAA- b -PSt Assemblies throughout RAFT Dispersion Polymerization of Styrene with PAA Macro-CTA”. *Macromolecules*, vol. 44, no 9, (mai 2011), p. 3358 65.
- [71] Teuten, Emma L., et al.” Potential for Plastics to Transport Hydrophobic Contaminants “. *Environmental Science & Technology*, vol. 41, no 22, (novembre 2007), p. 7759 64.

Références

- [72] Mato, Yukie, et al. "Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment ". *Environmental Science & Technology*, vol. 35, no 2, (janvier 2001), p. 318-24.
- [73] Cole, Matthew, et al. "Microplastics as Contaminants in the Marine Environment: A Review ". *Marine Pollution Bulletin*, vol. 62, no 12, (décembre 2011), p. 2588-97.
- [74] Napper, Imogen E., et al. "Characterisation, Quantity and Sorptive Properties of Microplastics Extracted from Cosmetics ». *Marine Pollution Bulletin*, vol. 99, no 1-2, (octobre 2015), p. 178-85.
- [75] "Microplastiques" INERIS, 2018. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : (2018), p.32 (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>).
- [76] DRIS, Rachid, GASPERI, Johnny, SAAD, Mohamed, et al. "Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment?". *Marine pollution bulletin*, vol. 104, no 1-2, (2016), p. 290-293.
- [77] Dris, Rachid, et al. "Sources and Fate of Microplastics in Urban Areas: A Focus on Paris Megacity ". *Freshwater Microplastics*, édité par Martin Wagner et Scott Lambert, vol. 58, Springer International Publishing, 2018, p. 69-83.
- [78] Rillig, Matthias C. "Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil?" *Environmental Science & Technology*, vol. 46, no 12, (juin 2012), p. 6453-54.
- [79] Assoumani, A, Strub, M. P., Lardy-Fontan, S., Alasonati, E., & Galgani, F. *Microplastiques dans Les Eaux de Surface Continentales*. (2020).
- [80] Le Juge, Corentin. "Caractérisation de nanoplastiques et microplastiques dans des matrices environnementales par des méthodes thermiques et séparatives". Diss. Université de Pau et des Pays de l'Adour, (2022).
- [81] Matalanis, A., Jones, O. G., & McClements, D. J. (2011). Structured biopolymer-based delivery systems for encapsulation, protection, and release of lipophilic compounds. *Food Hydrocolloids*, 25(8), 1865-1880.

Références

- [82] Jones, O. G., Decker, E. A., & McClements, D. J. (2010). Comparison of protein–polysaccharide nanoparticle fabrication methods: Impact of biopolymer complexation before or after particle formation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(1), 21-29.
- [83] Jones, O. G., & McClements, D. J. (2010). Functional Biopolymer Particles : Design, Fabrication, and Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(4), 374-397.
- [84] Sworn, G. (2007). Natural Thickeners. In P. A. Williams (Éd.), *Handbook of Industrial Water Soluble Polymers* (1re éd., p. 10-31). Wiley.
- [85] Belton, P. S. (Éd.). (2007). *The chemical physics of food*. Blackwell Pub.
- [86] Burey, P., Bhandari, B. R., Howes, T., & Gidley, M. J. (2008). Hydrocolloid Gel Particles: Formation, Characterization, and Application. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(5), 361-377.
- [87] Jones, O. G., Decker, E. A., & McClements, D. J. (2009). Formation of biopolymer particles by thermal treatment of β -lactoglobulin–pectin complexes. *Food Hydrocolloids*, 23(5), 1312-1321.
- [88] Jones, O. G., Lesmes, U., Dubin, P., & McClements, D. J. (2010). Effect of polysaccharide charge on formation and properties of biopolymer nanoparticles created by heat treatment of β -lactoglobulin–pectin complexes. *Food Hydrocolloids*, 24(4), 374-383.
- [89] Jones, O. G., & McClements, D. J. (2008). Stability of Biopolymer Particles Formed by Heat Treatment of β -lactoglobulin/Beet Pectin Electrostatic Complexes. *Food Biophysics*, 3(2), 191-197.
- [90] Jones, O. G., & McClements, D. J. (2010a). Biopolymer Nanoparticles from Heat-Treated Electrostatic Protein–Polysaccharide Complexes : Factors Affecting Particle Characteristics. *Journal of Food Science*, 75(2).
- [91] Norton, I. T., & Frith, W. J. (2001). Microstructure design in mixed biopolymer composites. *Food Hydrocolloids*, 15(4-6), 543-553.

Références

- [92] Li, W., Dobraszczyk, B. J., & Wilde, P. J. (2004). Surface properties and locations of gluten proteins and lipids revealed using confocal scanning laser microscopy in bread dough. *Journal of Cereal Science*, 39(3), 403-411.
- [93] Amici, E., Tetradis-Meris, G., De Torres, C. P., & Jousse, F. (2008). Alginate gelation in microfluidic channels. *Food Hydrocolloids*, 22(1), 97-104.
- [94] Liu, K., Ding, H.-J., Liu, J., Chen, Y., & Zhao, X.-Z. (2006). Shape-Controlled Production of Biodegradable Calcium Alginate Gel Microparticles Using a Novel Microfluidic Device. *Langmuir*, 22(22), 9453-9457.
- [95] Shin, S.-J., Park, J.-Y., Lee, J.-Y., Park, H., Park, Y.-D., Lee, K.-B., Whang, C.-M., & Lee, S.-H. (2007). "On the Fly" Continuous Generation of Alginate Fibers Using a Microfluidic Device. *Langmuir*, 23(17), 9104-9108.
- [96] Jiao, Y. Y., Ubrich, N., Hoffart, V., Marchand-Arvier, M., Vigneron, C., Hoffman, M., & Maincent, P. (2002). Preparation and Characterization of Heparin-Loaded Polymeric Microparticles. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 28(8), 1033-1041.
- [97] Shanmugasundaram, N., Sundaraseelan, J., Uma, S., Selvaraj, D., & Babu, M. (2006). Design and delivery of silver sulfadiazine from alginate microspheres-impregnated collagen scaffold. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 77B(2), 378-388.
- [98] Tønnesen, H. H., & Karlsen, J. (2002). Alginate in Drug Delivery Systems. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 28(6), 621-630.
- [99] Sheu, T. Y., & Marshall, R. T. (1993). Microentrapment of Lactobacilli in Calcium Alginate Gels. *Journal of Food Science*, 58(3), 557-561.
- [100] Oh, J. K., Drumright, R., Siegart, D. J., & Matyjaszewski, K. (2008). The development of microgels/nanogels for drug delivery applications. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 448-477.
- [101] Seo, M., Nie, Z., Xu, S., Mok, M., Lewis, P. C., Graham, R., & Kumacheva, E. (2005). Continuous Microfluidic Reactors for Polymer Particles. *Langmuir*, 21(25), 11614-11622.

Références

- [102] Zhang, H., Tumarkin, E., Sullan, R. M. A., Walker, G. C., & Kumacheva, E. (2007). Exploring Microfluidic Routes to Microgels of Biological Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(5), 527-538.
- [103] Gañán-Calvo, A. M., & Barrero, A. (1999). A novel pneumatic technique to generate steady capillary microjets. *Journal of Aerosol Science*, 30(1), 117-125.
- [104] Oh, H.-J., Kim, S.-H., Baek, J.-Y., Seong, G.-H., & Lee, S.-H. (2006). Hydrodynamic micro-encapsulation of aqueous fluids and cells via ‘ on the fly ’ photopolymerization. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(2), 285-291.
- [105] Nisisako, T., Torii, T., & Higuchi, T. (2004). Novel microreactors for functional polymer beads. *Chemical Engineering Journal*, 101(1-3), 23-29.
- [106] Reis, C. P., Neufeld, R. J., Vilela, S., Ribeiro, A. J., & Veiga, F. (2006). Review and current status of emulsion/dispersion technology using an internal gelation process for the design of alginate particles. *Journal of Microencapsulation*, 23(3), 245-257.
- [107] Kakoui, N., Nikzad, M., Ghoreyshi, A. A., & Mohammadi, M. (2015). Optimization of pectin extraction from sour orange and evaluation of the extracted pectin quality.
- [108] Guelmi, M. Esselami, S. (juillet 2022). “Production pilote des polysaccharides sulfates issus de l’ulva lactuca dans la delivrance de la metformine ‘’Mémoire master 2. Université Saad Dahleb. Blida 1.Vol ,60.p,32_48.
- [109] Costa, C., Alves, A., Pinto, P. R., Sousa, R. A., Borges Da Silva, E. A., Reis, R. L., & Rodrigues, A. E. (2012). Characterization of ulvan extracts to assess the effect of different steps in the extraction procedure. *Carbohydrate Polymers*, 88(2), 537-546.
- [110] Wang, W., Sun, C., Mao, L., Ma, P., Liu, F., Yang, J., & Gao, Y. (2016). The biological activities, chemical stability, metabolism and delivery

Références

systems of quercetin : A review. *Trends in Food Science & Technology*, 56, 21-38.

[111] Buchweitz, M., Kroon, P. A., Rich, G. T., & Wilde, P. J. (2016). Quercetin solubilisation in bile salts : A comparison with sodium dodecyl sulphate. *Food Chemistry*, 211, 356-364.

[112] MECHRAOUI , F et AOUCI, N . (2019). Extraction d'un polymère à base du coton et étude de son activité biologique. Mémoire de Master II. Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 96, 41-52.

[113] Movasaghi, Z., Rehman, S., & Ur Rehman, Dr. I. (2008). Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 43(2), 134-179.

[114] De Nolf, W., Jaroszewicz, J., Terzano, R., Lind, O. C., Salbu, B., Vekemans, B., ... & Falkenberg, G. (2009). Possibilities and limitations of synchrotron X-ray powder diffraction with double crystal and double multilayer monochromators for microscopic speciation studies. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(8), 775-781.

[115] Picollo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2019). UV-Vis spectroscopy. *Physical Sciences Reviews*, 4(4), 20180008.

[116] *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*. (2019). Elsevier.

[117] Qadir, S., Abidi, S., Azhar, I., & Mahmood, Z. A. (s. d.). Antioxidant Activity and cytotoxicity of pectin extracted from orange peels.

[118] Gnanasambandam, R., & Proctor, A. J. F. C. (2000). Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Food chemistry*, 68(3), 327-332.

[119] Yaich, H., Garna, H., Besbes, S., Paquot, M., Blecker, C., & Attia, H. (2013). Effect of extraction conditions on the yield and purity of ulvan extracted from *Ulva lactuca*. *Food Hydrocolloids*, 31(2), 375-382.

Références

[120] Peasura, N., Laohakunjit, N., Kerdchoechuen, O., & Wanlapa, S. (2015). Characteristics and antioxidant of *Ulva intestinalis* sulphated polysaccharides extracted with different solvents. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 912-919.

[121] Malacaria, L., & Furia, E. (2023). Wide pH Range Potentiometric and Spectrophotometric Investigation into the Acidic Constants of Quercetin, Luteolin and l-Ascorbic Acid in Aqueous Media. *Applied Sciences*, 13(2), 776.