Normandie Université

UNIVERSITÉ LE HAVRE NORMANDIE

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **CHIMIE**

Préparée au sein de l'**Université Le Havre Normandie**

En cotutelle internationale avec l'**Université de Yaoundé I, CAMEROUN**

Extraction de la gomme de triumfetta cordifolia (Malvaceae), caractérisation et valorisation

Présentée et soutenue par

MICHELE FANWA NZOKOU

Thèse soutenue le 08/07/2024

devant le jury composé de :

M. MICHEL GRISEL	PROFESSEUR DES UNIVERSITES - Université Le Havre Normandie	Directeur de thèse
M. MAURICE KOR NDIKONTAR	PROFESSEUR - Université de Yaoundé I	Co-directeur de thèse
MME VERONIQUE SCHMITT	DIRECTRICE DE RECHERCHE - UNIVERSITE BORDEAUX 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIE	Président du jury
M. JOSEPHA FABO-TENDO	PROFESSEUR - UNIVERSITE DE BUEA	Membre du jury
M. NICOLAS HUCHER	MAÎTRE DE CONFERENCES - Université Le Havre Normandie	Membre du jury
MME CATHERINE MALHIAC	MAÎTRE DE CONFERENCES - Université Le Havre Normandie	Membre du jury
M. CLEMENT SAIDOU	ASSOCIATE PROFESSOR - Université de Ngaoundéré - Cameroun	Membre du jury
M. JACQUES DESBRIERES	PROFESSEUR DES UNIVERSITES EMERITE - Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **MICHEL GRISEL** (Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire) et **MAURICE KOR NDIKONTAR** (Université de Yaoundé I)

ED 508 NC Normande de Chimie

URCOM UNITÉ DE RECHERCHE EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLÉCULAIRE

"*Le nkui est bon, quand on met les condiments, ça sent très bon !*"

Dicton populaire Camerounais

DEDICACE

Je dédie très affectueusement ce travail

A mon époux et mes enfants

A ma maman Lucienne

A mes grands-parents Marie et Gabriel, partis assez tôt

REMERCIEMENTS

Parvenue au terme de ce parcours en zigzags entre l'Unité de Recherche en Chimie Macromoléculaire au sein de l'Université de Yaoundé 1 au Cameroun, et l'Unité de Recherche en Chimie Organique et Macromoléculaire (URCOM) au sein de l'Université Le Havre Normandie en France, ma reconnaissance va à l'endroit de toutes ces personnes ou organismes qui ont contribué de quelque manière que ce soit à l'aboutissement de ce travail :

Le service de coopération et d'action culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France au Cameroun, pour le financement partiel de mon projet de thèse qui a rendu possible cette belle collaboration entre les universités ci-dessus citées, avec notamment la signature d'une convention de cotutelle.

Les rapporteurs et examinateurs de mon jury : Mesdames **Véronique Schmitt** et **Josepha Foba Tendo**, Messieurs **Jacques Desbrières** et **Clément Saidou**, qui ont accepté d'évaluer mes travaux.

Arnaud et **Maurice** avec qui le projet a été initié dans le cadre du master, qui ont toujours cru en moi et de qui j'ai appris les qualités de base d'un chercheur. Nous avons bien galéré à trouver le chemin d'extraction de cette gomme si capricieuse, mais en fin de compte, nous avons réussi ; l'une de nos plus belles victoires ! **Michel**, c'est un nouveau soleil qui se levait et resplendissait sur mon parcours de chercheure ce dimanche 12 mars 2017 lorsque tu répondis favorablement à ma demande d'encadrement. C'était un peu la galère à trouver un financement, mais à force de persévérer, nous avons finalement pu obtenir le financement partiel du SCAC qui marquait alors le début d'une aventure nouvelle : une aventure rude, parsemée de peines, mais aussi de joies et de moments inoubliables ; une aventure durant laquelle j'ai beaucoup appris, une aventure durant laquelle j'ai beaucoup grandi, une aventure qui m'a forgée, une aventure dont je suis très fière ! **Catherine** et **Nicolas**, qui avez accepté de vous joindre à ce projet et qui n'avez jamais hésité à me faire bénéficier de votre expertise. A vous tous qui constituez ma si belle équipe d'encadrement, je dis un grand **MERCI !** Ensemble, nous avons bravé tellement d'obstacles. Ni les difficultés et lenteurs administratives, ni le temps trop court imparti pour mes séjours en France, ni la pandémie de Covid, ni même la galère des solvants d'extraction ne nous ont empêché de mener à bien cette aventure jusqu'à son terme. On a coutume de dire chez nous « Impossible n'est pas Camerounais ! » Mais au terme de cette collaboration Franco-Camerounaise qui a survécu à tant d'obstacles, je dirai désormais « Impossible n'est pas Camerounais, ni Français ! »

Les collaborateurs du laboratoire GlycoMev qui m'ont accueillie dans leurs locaux durant 2 jours pour l'analyse des sucres, en particulier **Bruno** pour la supervision de ces analyses.

M. Luc Picton, mon enseignant référent avec qui j'ai toujours eu des discussions très intéressantes qui m'ont apporté un plus.

Un merci particulier va à l'endroit de **Mme. Christine Lebodo**, qui a ménagé avec brio une part importante du parcours administratif de ma thèse, bien de fois jonché de tracasseries légendaires.

Un grand merci à **Valérie**, **Vincent D.** et **Julius N.** qui dans vos fonctions respectives de secrétaire de l'URCOM, représentant de l'ED 508 et chef de département de Chimie Inorganique de l'Université de Yaoundé 1, avez su gérer ce cas complexe de cotutelle, malgré la distance.

Comment t'oublier toi **Vincent L.** (le magicien !), que je sollicitais chaque fois que des appareils me faisaient des caprices et même parfois pour te confier des tâches inattendues afin d'adapter certains de mes protocoles aux caprices de ''ma'' gomme ! Et toi **Marie-José**, tu avais toujours une solution à mes besoins de matériels particuliers. Merci également à **Déborah** et **Faustine,** ainsi qu'à **tous les permanents**.

Je ne saurais oublier mes **camarades doctorants** qui ont toujours su me réserver un accueil nouveau et chaleureux durant chacun de mes séjours au Havre et avec qui j'ai partagé des moments conviviaux. Vous êtes si nombreux, mais à chacun je dis **merci !** Un grand merci à toi **Alexandre**, qui n'avais ménagé aucun effort pour m'assister dans la prise en main rapide des appareils (ATG, rhéomètre, viscosimètre capillaire) lorsque je faisais mes premiers pas à l'URCOM. Un merci particulier à **Kouceila, Mira**, **Aurélie** et **Elsa**, que je sollicitais parfois depuis le Cameroun pour avoir accès à certaines données et informations. Merci également à toi **Marie Jaricot** pour tes petites attentions qui m'ont beaucoup marquée.

Tous mes coéquipiers de l'Unité de recherche en Chimie macromoléculaire de l'UY1 pour la bonne ambiance partagée malgré les difficultés. Je pense à **Cyrille**, **Jean-Bosco**, **grand Emma**, **Olivier**, **Fritz**, **Herman**, **Tatiane**, **Josiane**, **Lucioni**, **Justin**, **Charles**, **Christelle**, **Leriche**, **Ladouce**, **Henoc**, **Martial**. Nous n'avons certes pas les meilleures conditions de travail, mais le positivisme et la persévérance restent notre principale force. Bon courage à vous autres pour la suite !

Je n'oublie pas **Maëlle, Camille, Solène** et **Léa**, ces étudiants en Master ARPAC qui ont mené un projet tuteuré qui a fourni quelques pistes pour le choix d'ingrédients dans le cadre de la formulation d'émulsions.

Merci à toi **Steven** ma personne comme on aime bien le dire à la Camerounaise, pour tes encouragements. A toi **Jean-Baptiste T.**, qui m'as précédée dans la coopération Franco-Camerounaise intermédiée par le SCAC ; je me suis très souvent référée à toi lorsque j'avais des problèmes en général d'ordre administratif, et tu te servais de ton expérience pour me proposer des pistes de solution.

Un grand merci à la cultivatrice et fournisseuse de tiges de « *Nkui* » **Mme Cécile Ngassa** qui m'a toujours bien accueillie dans son champ pour les différentes campagnes de récolte.

A toute ma communauté paroissiale, en particulier les lecteurs de la paroisse Christ-Roi de Tsinga à Yaoundé, pour leurs encouragements, sans oublier les amis de la paroisse Sainte Marie qui durant mes séjours au Havre me procuraient une ambiance familiale durant nos rencontres du dimanche.

Je remercie les miens, ceux-là qui ont toujours cru en moi. Maman, comment t'exprimer ma gratitude pour tous les sacrifices consentis depuis mon existence jusqu'à ce jour ? **Chancelle**, **Ulrich**, **Marcelle**, grand merci pour votre soutien infaillible à l'endroit de votre cadette que je suis. Un merci particulier à toi Marcelle, qui as toujours été disponible et prompte à me soutenir même lorsqu'il pleuvait sur ton chemin et que le moral n'était pas au rendez-vous.

Comment terminer sans exprimer ma gratitude à mon époux **Boniface** et mes deux enfants **Angelo** et **Heinrick**. Cumuler la recherche doctorale, un travail et des responsabilités familiales a été une expérience très difficile. L'aboutissement de cette thèse tient aussi à tous ces sacrifices consentis au plan familial, alors que j'étais toujours occupée, voire absente. Je sais que tout comme pour moi, ça n'a pas été facile pour vous et je vous dis grandement merci pour ce soutien fort que vous avez été.

A vous tous avec qui je partage le quotidien, votre présence à mes côtés, votre sourire et vos reproches m'ont toujours honorée ; recevez l'expression de mon immense gratitude.

Table des matières

Dédicace i

Remerciements ii

Table des matières v

Liste des abreviations et symboles viii

Liste des figures (Hors publications) ix

Liste des tableaux (Hors publications) xi

Introduction générale 1

Bibliographie 6

Partie 1 : Revue de la littérature 7

Introduction 7

Chapitre 1 : Généralités sur les polysaccharides 8

1.1. Origines, classification et applications des polysaccharides 8

1.1.1. Origines **8**

1.1.2. Classification **10**

1.1.2.1. Selon la nature des monosaccharides constitutifs 10

1.1.2.2. Selon la forme 11

1.1.2.3. Selon la nature des charges portées par les oses 13

1.1.3. Applications **14**

1.2. Propriétés intrinsèques et régimes de concentrations 16

1.3. Rhéologie des polysaccharides en régime concentré 20

1.4. Cas particulier des polyélectrolytes 25

Chapitre 2 : Présentation de l'espèce *Triumfetta cordifolia* 34

2.1. Taxonomie, localisation, description et usages 34

2.1.1. Taxonomie **34**

2.1.2. Description **34**

2.1.3. Usages **36**

2.2. Travaux scientifiques antérieurs sur la plante en général 39

2.3. Travaux scientifiques antérieurs sur la gomme de *Triumfetta cordifolia* 42

2.4. Analyse critique des principales données recensées sur la gomme de *T. cordifolia* 49

Chapitre 3 : Généralités sur les émulsions 52

3.1. Formulation et stabilisation des émulsions 52

3.2. Mécanismes d'instabilité 55
Conclusion partie 1 58
Bibliographie 59
Intérêt et valeur ajoutée de la présente thèse 70
Partie 2 : Matériels et Méthodes 73
Introduction 73
Chapitre 4 : Récolte, extraction et purification de la gomme de *T. cordifolia* 74
4.1. Récolte et extraction 74
4.2. Mise en solution, purification et détermination de la siccité 75
Chapitre 5 : Caractérisation de la gomme de *T. cordifolia* 78
5.1. Caractérisation chimique 78
5.1.1. Analyse élémentaire **78**
5.1.2. Analyse des métaux **78**
5.1.3. Analyse des sucres : GC-FID **79**
5.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FT-IR) **79**
5.2. Caractérisation physico-chimique 80
5.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) **80**
5.2.2. Mesure de tension superficielle **80**
5.2.3. Viscosimétrie capillaire **81**
5.2.4. Rhéométrie **82**
5.3. Préparation des échantillons de gomme pour l'étude de l'effet des sels 83
5.3.1. Ajout direct de solutions salines aux solutions de gomme à 0,7% **84**
5.3.2. Dialyse des solutions de gomme à 0,2% contre des solutions salines **85**
Chapitre 6 : Valorisation de la gomme extraite de *T. cordifolia* : formulation et caractérisation d'émulsions 87
6.1. Formules et protocole de formulation 87
6.2. Suivi de stabilité 91
6.2.1. Suivi macroscopique / Observation visuelle **91**
6.2.2. Microscopie optique **91**
6.2.3. Granulométrie / diffusion statique de la lumière **91**
6.2.4. pH-métrie **92**
6.2.5. Diffusion multiple statique de la lumière (SMLS) **92**
Conclusion partie 2 94

Bibliographie ... 95
Partie 3 : Résultats et discussion ... 96
Introduction ... 96
Chapitre 7 : Propriétés chimiques et physico-chimiques de la gomme de *T. cordifolia* ... 97
Publication n° 1 : Extraction, characterization and concentration regimes of the natural gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark ... 99
Récapitulatif de la Publication n°1 ... 140
Complément de discussion ... 143
Conclusion du chapitre 1 ... 146
Chapitre 8 : Propriétés de la gomme de *T. cordifolia* en solutions concentrées (C > C)** ... 147
8.1. Propriétés rhéologiques de la gomme en solutions concentrées ... 147
Publication n° 2 : Rheological Properties of Triumfetta cordifolia gum solutions in the concentrated regime ... **149**
Récapitulatif de la publication n° 2 ... **185**
Complément de discussion ... **188**
8.2. Propriétés de surface de la gomme à 0,2% m/m ... 190
Conclusion du chapitre 2 ... 191
Chapitre 9 : Application à la formulation et à la stabilisation d'émulsions ... 193
9.1. Influence de la nature de la phase grasse sur les propriétés des émulsions ... 193
Publication n° 3 : Triumfetta cordifolia Gum as a Promising Bio-Ingredient to Stabilize Emulsions with Potentials in Cosmetics ... **194**
Récapitulatif de la publication° 3 ... **220**
9.2. Effet de la concentration de gomme et effet des sels sur les propriétés des émulsions ... 222
Publication n° 4: Understanding the unique potential of *Triumfetta cordifolia* gum in the formation and stabilization of oil-in-water emulsions ... **223**
Récapitulatif de la publication n° 4 ... 262
Complément de discussion ... 265
Conclusion du chapitre 9 ... 270
Conclusion partie 3 ... 271
Conclusion générale et perspectives ... 273

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

ATG/TGA : Analyse thermogravimétrique
BS : signal rétrodiffusé
C : concentration
C* : concentration critique de recouvrement/ transition dilué – semi-dilué
C :** concentration critique de transition semi-dilué – concentré
C[η] : paramètre de recouvrement
Ce : concentration d'enchevêtrement/ transition semi-dilué non enchevêtré – semi-dilué enchevêtré
ΔBS : variation du signal rétrodiffusé
De : nombre de Déborah
DHR 3 : rhéomètre digital hybride 3ème génération
DLVE : domaine linéaire de viscoélasticité
DTG : Gravimétrie thermique différentielle
FT-IR : Infrarouge à transformée de Fourier
G* : module complexe
G′ : module élastique ou module de conservation
G″ : module visqueux ou module de perte
GC-FID : chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme
[η] : Viscosité intrinsèque
η^0 : viscosité à taux de cisaillement nul/ viscosité Newtonienne
η_{inh} : viscosité inhérente
η_{red} : viscosité réduite
η_{rel} : viscosité relative
η_{sp} : viscosité spécifique
ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
IFT : tension interfaciale
k' : coefficient de Huggins
k'' : coefficient de Kraemer
pH : potentiel d'hydrogène
pKa : constante d'acidité
SLS : diffusion statique de la lumière
SMLS : Diffusion multiple statique de la lumière
T : signal transmis
τ : contrainte
T. cordifolia : *Triumfetta cordifolia*
tan δ : facteur de perte
TSI : indice de stabilité du Turbiscan®
We : nombre de Weissenberg
γ : déformation – tension superficielle
$\dot{\gamma}$: vitesse de déformation

LISTE DES FIGURES (Hors publications)

Figure 1 : Structure linéaire de la chaîne de cellulose (adapté de **Hermans, 1949 ; Olsson & Westman, 2013**)…… 11

Figure 2 : Unité structurale de la gomme guar comportant environ 2 résidus de mannose pour chaque résidu de galactose (extrait de **Popa, 2011**)..……12

Figure 3 : Structure ramifiée de la gomme xanthane (extrait de **Kohajdová., & Karovičová, 2009**)……...12

Figure 4 : Illustration des régimes de concentrations des polysaccharides en solution……...19

Figure 5 : Photos de l'espèce *T. cordifolia* (a) jeûne plante fleurissante ; (b) plante portant des fruits ; (c) plante mature aux fruits desséchés (source photos : **Fanwa, 2019**)…….35

Figure 6 : Images illustratives des principaux usages de la gomme de *T. cordifolia* dans le domaine alimentaire au Cameroun (a) *Nkui* ; (b) *Mbol* ; (c) *Bili-bili* (source photos : **Fanwa, 2024**)…….....37

Figure 7 : Influence des facteurs du milieu sur la viscosité de la gomme de *T. cordifolia.* (a) Effet de la température (rampes réversibles) ; (b) Effet de la nature et de la concentration saline ; (c) Effet du pH (Extrait de **Saidou, 2012**)……45

Figure 8 : Activité émulsifiante (EA) et stabilisante (ES) de la gomme de *T. cordifolia* en fonction de sa concentration (adapté de **Saidou, 2011**)……48

Figure 9 : Films à base de gomme de *T. cordifolia*, plastifiés au glycérol (Fanwa, 2015, travaux non publiés)……...51

Figure 10 : Action de l'émulsifiant sur un système huile-eau instable……..53

Figure 11 : Principaux mécanismes de déstabilisation des émulsions (adapté d'après **McClements, 2007**)……..57

Figure 12 : Protocole d'extraction de la gomme contenue dans les écorces de tiges de *T. cordifolia*……..75

Figure 13 : Protocole de mise en solution et de purification de la gomme de *T. cordifolia*……76

Figure 14 : Illustration de la mesure de siccité d'une solution de gomme de *T. cordifolia*……77

Figure 15 : Schéma du principe de la méthode de Du Noüy (d'après **Krüss, 2023**)……..81

Figure 16 : Addition des solutions d'AlCl3 aux solutions de gomme de *T. cordifolia* à 0,7%.....84

Figure 17 : Systèmes de dialyse des solutions de gomme de *T. cordifolia* à 0,2%.....85

Figure 18 : Différents systèmes émulsionnés et leurs codes……88

Figure 19 : Protocole de préparation des émulsions à base de la gomme de *T. cordifolia*…….90

Figure 20 : Principe de la SMLS appliquée au Turbiscan® Tower (adapté de **Lu *et al.*, 2017 ; Formulaction, 2022**). Les faisceaux transmis (T) et rétrodiffusé (BS) dépendent à la fois de la concentration (a) et de la taille des particules (b) au sein du système analysé……..92

Figure 21 : Effet de AlCl3 sur la viscosité des solutions de gomme de *T. cordifolia* à 0,2% m/m.....266

Figure 22 : Effet de AlCl3 10^{-4} M (E6) et 5×10^{-3} M (E7) sur le mélange huile de cocoglyceride-eau émulsifié et stabilisé par la gomme de *T. cordifolia* 0,2% m/m sur une période de 31 jours à 20 °C. (a) aspect macroscopique ; (b) distribution de la taille des particules ; (c) courbes de viscosité……...267

Figure 23 : Comparaison de la cinétique de déstabilisation des émulsions sans sel ajouté et en présence d'AlCl3 durant 31 jours……268

LISTE DES TABLEAUX (Hors publications)

Tableau 1 : Effet des sels ajoutés et du pH sur quelques solutions de polyélectrolytes……27

Tableau 2 : Composition chimique de l'écorce de *T. cordifolia* (**Saidou, 2012**)……..42

Tableau 3 : Caractéristiques macromoléculaires de la gomme de *T. cordifolia* en comparaison à celles d'autres gommes……43

Tableau 4 : Tension superficielle des solutions aqueuses de la gomme de *T. cordifolia* et comparaison à celles d'autres polysaccharides naturels mesurées à l'aide de la méthode de l'anneau Du Nouy ring……..190

Introduction générale

Introduction générale

Les produits laitiers et produits de boulangerie, les glaces, vinaigrettes et accompagnements pour salades et viandes, les confitures et confiseries, les gelées, flans et autres desserts que nous consommons (**Rayner, Östbring, & Purhagen 2016 ; Stephen, & Churms, 2006**) ; les crèmes et lotions d'entretien corporel, shampoings, dentifrices, gels douche, antitranspirants, que nous utilisons à des fins cosmétiques (**Savary, Grisel, & Picard, 2016**) ; les gels et hydrogels, les émulsions et suspensions buvables, les comprimés et gélules que nous ingérons dans le cadre pharmaceutique (**Prajapati, Jani, Moradiya, & Randeria, 2013**) ; les pansements pour la cicatrisation des plaies, les implants et échafaudages biomédicaux pour l'ingénierie tissulaire, qui nous accompagnent dans le domaine biomédical (**Olatunji, 2016**), voilà quelques exemples qui témoignent de **l'omniprésence des polysaccharides dans le quotidien de l'homme,** où ils assurent des fonctions aussi importantes que variées, avec un impact à la fois sur la texture, la stabilité, les propriétés sensorielles et fonctionnelles de ces produits. Ils sont ainsi utilisés comme épaississants, émulsifiants, stabilisants, émollients, gélifiant ou encore comme agents de suspension, agents filmogènes et d'encapsulation, agents de libération contrôlée… Il s'agit de polymères naturels, dérivés de plantes, animaux, algues ou microorganismes (**Al-Assaf, 2016**), qui sont naturellement disponibles, biocompatibles et biodégradables, avec une toxicité limitée, des propriétés biologiques et fonctionnalités multiples, des coûts abordables ; tant d'atouts qui font qu'ils soient préférés aux polymères synthétiques qui pour la plupart ne sont pas sans dangers pour la santé humaine, et environnementale (**Moore, 2008 ; Skoglund, Roy, & Cavender, 2023**), ce qui explique la forte demande en ces matériaux qui va grandissante au fil des années. Une étude prévisionnelle menée par le groupe **SkyQuest (2024)** prévoit une évolution du marché mondial des polysaccharides de plus de 14,72 milliards de dollars américains (USD) en 2022 à 21,41 milliards USD d'ici 2030, avec un taux de croissance annuel moyen de 4,8% au cours de la période de prévision (2023-2030). De même, d'après le groupe ''Consumer and Market Insights''

(**CMI, 2023**), le marché mondial des produits à base de polysaccharides devrait enregistrer un taux de croissance annuel moyen de 7% entre 2023 et 2032 passant de 117,7 milliards USD en 2023 à 265,1 milliards USD d'ici 2032. Des chiffres majoritairement sous-tendus par les polysaccharides d'origine végétale, en raison de leur grande abondance et de leurs caractéristiques écologiques reconnues. On note également une attention accrue pour les méthodes d'approvisionnement et de production durables. C'est un marché mené par des polysaccharides tels que l'amidon, la cellulose, la chitine, les pectines, la gomme agar, les alginates, mais aussi la gomme xanthane, la gomme guar, l'acide hyaluronique. Il s'agit là de polysaccharides très conventionnels déjà bien étudiés et bien connus. **Cependant, satisfaire l'énorme demande en ces matières premières, nécessite de s'intéresser à de nouvelles ressources disponibles de la biomasse et d'accroître ainsi leur répertoire.** Cela implique évidemment de mener en amont des études approfondies sur ces nouvelles ressources afin d'élucider leurs propriétés et fonctionnalités et d'orienter ensuite leurs potentielles applications. **C'est dans ce sillage que s'inscrit la présente thèse, centrée sur l'extraction, la caractérisation et la valorisation de la gomme de *T. cordifolia*, une ressource aux propriétés singulières, utilisée depuis de nombreuses générations dans l'alimentation et la médecine africaine, mais encore sous-étudiée et sous-exploitée.**

La littérature recense à ce jour deux principaux travaux sur l'étude de la gomme de *T. cordifolia,* notamment les travaux de **Woguia *et al.* (2012)**, qui présentent le profil monosaccharidique de la gomme, et mettent en lumière ses propriétés antioxydantes et anti-lipidémiantes ; les travaux de **Saidou (2012)**, qui présentent également le profil monosaccharidique de la gomme, en plus des caractéristiques macromoléculaires et propriétés rhéologiques, ainsi que des essais de valorisation en panification.

Notre but est d'approfondir l'étude de la gomme, vulgariser et accroître son potentiel de valorisation. Cela passe dans un premier temps par la conception et la mise en œuvre d'un protocole d'extraction contrôlé, fiable, reproductible et à bon rendement

permettant de fournir une gomme de haute pureté. Viennent ensuite des caractérisations aussi bien chimique, physico-chimique et rhéologique qui apporteront une meilleure connaissance de la gomme et une bonne maîtrise de ses propriétés en solution. Sur ce point, les régimes de concentrations seront délimités et un intérêt particulier sera porté vers le régime concentré, régime sous-étudié, et pourtant celui dans lequel la gomme est le plus utilisée. Les effets de la concentration en gomme, de la variation de températures et de pH ainsi que l'effet des sels ajoutés seront pris en compte. Enfin, il sera question d'effectuer des essais de valorisation de la gomme à travers la formulation d'émulsions et leur caractérisation.

Ce manuscrit de thèse se déclinera en 3 grandes parties subdivisées en chapitres :

- La première partie, dédiée à la revue de la littérature, est organisée en 3 chapitres : le chapitre 1 qui traite des généralités sur les polysaccharides en termes de leur origine, classification et applications ; leurs régimes de concentrations, la rhéologie en régime concentré, avec un accent particulier sur le cas des polyélectrolytes. Le Chapitre 2 quant à lui, fait un focus sur l'espèce *Triumfetta cordifolia* : la taxonomie, la description et les usages traditionnels, les travaux scientifiques antérieurs sur la plante dans son ensemble et particulièrement ceux portant sur la gomme de *T cordifolia*, seront présentés avant qu'une analyse critique des principales données recensées vienne clôturer. Le chapitre 3 pour sa part traite des généralités sur les émulsions, notamment les modes de formulation et de stabilisation ainsi que les mécanismes d'instabilité. Une parenthèse intitulée « Intérêt et valeur ajoutée de la présente thèse » viendra situer ce travail par rapport à la littérature existante et relever son intérêt.

- La deuxième partie, dédiée à la présentation du matériel et des méthodes de travail, comporte elle aussi 3 chapitres : le premier (chapitre 4) traitant des méthodes de récolte, d'extraction et de purification de la gomme ; le second (chapitre 5) centré sur les méthodes de caractérisation de la gomme tant à l'état

solide qu'en solution aqueuse ; le dernier chapitre (chapitre 6) qui traite de la valorisation de la gomme en formulation d'émulsions présentera les formules et protocoles de formulation ainsi que les méthodes de caractérisation des émulsions formulées en vue du suivi de stabilité dans le temps.

- Enfin, la troisième partie dédiée à la présentation et la discussion des résultats de cette étude, elle aussi organisée en 3 chapitres abordera dans le premier (chapitre 7) les propriétés physico-chimiques et structurales de la gomme qui sont principalement traitées dans la publication intitulée « **Extraction, characterization and concentration regimes of the natural gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark** » (**Fanwa *et al.*, 2024a**). S'en suivra un récapitulatif en français, un complément de discussion et une conclusion partielle. Dans le second chapitre (chapitre 8), seront discutées les propriétés de la gomme en solutions concentrées (C > C**), notamment les propriétés rhéologiques à travers la publication intitulée « **Rheological properties of *Triumfetta cordifolia* gum solutions in the concentrated regim**e » (**Fanwa *et al.*, 2024b**). S'en suivra également un récapitulatif en français et un complément de discussion avant d'introduire les propriétés de surface de la gomme. Le chapitre 9, dernier du manuscrit, mettra en avant la valorisation de la gomme à travers son application à la formulation et à la stabilisation d'émulsions. Un premier point mettra en lumière l'influence de la nature de la phase grasse sur les propriétés des émulsions à travers la publication intitulée « ***Triumfetta cordifolia* Gum as a Promising Bio-Ingredient to Stabilize Emulsions with Potentials in Cosmetics** » (**Fanwa *et al.*, 2023**). Après un récapitulatif en français, place à un second point qui reviendra sur les propriétés de surface de la gomme, et discutera des effets de la concentration de gomme et des sels ajoutés sur les propriétés des émulsions ; ceci à travers la publication intitulée « **Understanding the unique potential of *Triumfetta cordifolia* gum in the formation and stabilization of oil-in-water emulsions** » en cours de

soumission C'est également sur un récapitulatif en français, un complément de discussion et une conclusion partielle que s'achèvera ce chapitre.

En dernier lieu, une conclusion générale et des perspectives marqueront la fin de ce manuscrit.

Bibliographie

Al-Assaf, S. (2016). Polysaccharides: Origin, Source and Properties. In S. Al-Assaf, X. Coqueret, H. M. D. K. Zaman, M. Sen, & P. Ulanski (Eds.), *The Radiation Chemistry of Polysaccharides* (pp. 5–23). International Atomic Energy Agency Vienna.

CMI, (2023). Polysaccharides Products Market Size, Trends and Insights By Product Type (Starch, Cellulose, Chitin, Pectin, Agar, Alginate, Others), By Application (Food and beverage, Pharmaceuticals, Personal care and cosmetics, Industrial, Others), By Source (Plant-based, Animal-based, Microbial-based), and By Region - Global Industry Overview, Statistical Data, Competitive Analysis, Share, Outlook, and Forecast 2024–2033. https://www.custommarketinsights.com/report/polysaccharides-products-market/

Fanwa, M. N., Cheumani, A. M. Y., Gügi, B., Hucher, N., Malhiac, C., Ndikontar, M. K., & Grisel, M. (2024a). Extraction, characterization and concentration regimes of the natural gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark. *Food Hydrocolloids*, *152*, 109862. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.109862

Fanwa, M. N., Hucher, N., Cheumani, A. M. Y., Ndikontar, M. K., Malhiac, C., & Grisel, M. (2024b). Rheological properties of *Triumfetta cordifolia* gum solutions in the concentrated regime. *International Journal of Biological Macromolecules*, *279*, 135335. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135335

Fanwa, M. N., Malhiac, C., Hucher, N., Cheumani, A. M. Y., Ndikontar, M. K., & Grisel, M. (2023). *Triumfetta cordifolia* Gum as a Promising Bio-Ingredient to Stabilize Emulsions with Potentials in Cosmetics. *Polymers*, *15*, 2828. https://doi.org/0.3390/polym15132828

Moore, C. J. (2008). Synthetic polymers in the marine environment: a rapidly increasing, long-term threat. *Environmental research*, *108*, 131–139. https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.07.025

Olatunji, O. (2016). Biomedical Application of Natural Polymers. In O. Olatunji (Ed.), *Natural polymers: Industry Techniques and Applications* (pp. 93-114). Springer.

Prajapati, V. D., Jani, G. K., Moradiya, N. G., & Randeria, N. P. (2013). Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their modified forms. *Carbohydrate polymers*, *92*, 1685–1699. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.021

Rayner, M., Östbring, K., & Purhagen J. (2016). Application of Natural Polymers in Food. In O. Olatunji (Ed.), *Natural polymers: Industry Techniques and Applications* (pp. 115-161). Springer.

Saidou, C. (2012). Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* et de *Bridelia thermifolia*. [Thèse de doctorat, Université de Grenoble/Université de Ngaoundéré]. HAL https://theses.hal.science/tel-00870761

Savary, G., Grisel, M., & Picard, C. (2016). Cosmetics and Personal Care Products. In O. Olatunji (Ed.), *Natural polymers: Industry Techniques and Applications* (pp. 219-261). Springer.

Skoglund, R., Roy, R., & Cavender, F. L. (2023). Synthetic Polymers. In D. Paustenbach, W. Farland, H. Greim, J. Klaunig & L. Levy (Eds.), *Patty's Toxicology*, (pp. 1–15). John Wiley & Sons, https://doi.org/10.1002/0471125474.tox088.pub3

SkyQuest, (2024). Global Polysaccharides Market Size, Share, Growth Analysis, by Source (Fungi, Algae), by Application (Food Products, Dairy Products) - Industry Forecast 2023-2030. https://www.skyquestt.com/report/polysaccharides-market

Stephen, A. M., & Churms, S. C. (2006). Introduction. In A. M. Stephen, G. O. Phillips, & P. A. Williams (Eds.), *Food Polysaccharides and Their Applications* (pp. 1–24). CRC Press.

Woguia, A. L., Ngondi, J. L., Boudjeko, T., Rihouey, C., & Oben, E. J. (2012). Hypolipidemic and antioxidative effects of dika nut (*Irvingia gabonensis*) seeds and nkui (*Trimphetta cordifolia*) stem bark mucilages in triton WR-1339 induced hyperlipidemic rats. *Food Science and Biotechnology*, *21*, 1715–1721. https://doi.org/10.1007/s10068-012-0228-5

Partie 1 : Revue de la littérature

- **Chapitre 1 : Généralités sur les polysaccharides**
- **Chapitre 2 : Présentation de l'espèce *Triumfetta cordifolia***
- **Chapitre 3 : Généralités sur les émulsions**

Partie 1 : Revue de la littérature

Introduction

Dans cette première partie, nous faisons l'état de l'art des principales notions qui se rapportent au sujet de la thèse centré sur l'extraction et la caractérisation de la gomme de *T. cordifolia*, qui est un polysaccharide de nature polyélectrolyte dont le potentiel nous a orienté vers une valorisation dans le domaine de la formulation d'émulsions. Avant d'entrer pleinement dans le vif du sujet, il est primordial d'introduire et de présenter quelques généralités sur des thématiques clés qui aideront à mieux situer ce travail dans son contexte et à évaluer sa valeur ajoutée par rapport à la littérature existante.

Ainsi, dans cette partie seront abordées au chapitre 1 les généralités sur les polysaccharides : de leurs origines à leurs applications, en passant par les différentes classifications ; leurs propriétés en solutions, aussi bien en termes de régimes de concentrations qu'au plan de leurs propriétés rhéologiques et interfaciales. Le cas des solutions concentrées et celui des polyélectrolytes (polysaccharides chargés) seront traités avec un intérêt particulier.

Ensuite au chapitre 2, nous aborderons l'univers si captivant de la bioressource qui fait l'objet de ce travail : l'espèce *T. cordifolia*. Partant de la taxonomie et de la description de la plante, nous voyagerons vers les différents territoires où elle pousse afin de découvrir les usages que l'on en fait. Par la suite, un état des lieux exhaustif sera fait sur les travaux scientifiques antérieurs menés sur la plante dans sa globalité, avant de s'intéresser de plus près aux travaux menés sur la gomme proprement dite (extrait aqueux des écorces de la plante).

Enfin, les généralités sur les émulsions seront abordées au chapitre 3 avec un focus sur leur formation, les différents systèmes stabilisants, les mécanismes de stabilisation et les techniques de suivi de stabilité.

Chapitre 1 : Généralités sur les polysaccharides

1.1. Origines, classification et applications des polysaccharides

1.1.1. Origines

La chimie des carbohydrates distingue les monosaccharides (oses non hydrolysables), les oligosaccharides (assemblages de quelques monosaccharides) et polysaccharides. Les polysaccharides sont des glucides à haut poids moléculaire formés par assemblage d'un grand nombre monosaccharides liés par des liaisons glycosidiques (**IUPAC, & IUBMB, 1996**). Ils sont omniprésents dans la nature, et sont présents dans des sources variées : végétaux, animaux, microorganismes (**Al-Assaf, 2016 ; Al-Assaf, & Phillips, 2009 ; Mohammed, Naveed, & Jost, 2021**).

- Les polysaccharides d'origine végétale

Ce sont des polysaccharides naturellement produits par les organismes du règne végétal, dont les plantes et les algues. Le plus abondant est la cellulose, qu'on retrouve dans la paroi cellulaire de diverses espèces végétales telles que le coton, le lin, le bambou, le bois… en proportions variables (**Aguda, & Ayoub, 2018 ; Watson, 1976**). Outre la cellulose, on peut citer les pectines et hémicelluloses qui sont également des polysaccharides pariétaux (constitutifs de la paroi cellulaire), l'amidon (polysaccharide de réserve) et les gommes. Les alginates, carraghénanes, et agar, quant à eux, sont des exemples de polysaccharides marins obtenus d'algues.

Les gommes désignent des polysaccharides non amylacés qui ont la particularité de se solubiliser dans l'eau en formant des solutions visqueuses ou alors d'absorber de l'eau en formant une masse gélatineuse (**Howes, 1949 ; Popa, 2011**), avec très souvent une consistance hydrocolloïdale (**BeMiller, 2008**). Elles peuvent être extraites de diverses parties des plantes notamment les écorces (gomme arabique/acacia, gomme karaya, gomme adragante), les fruits (gomme de caroube, gomme guar), et les racines (gomme de konjac) (**Al-Assaf, 2016**). Les principaux procédés d'obtention de ces gommes opèrent soit par extraction au solvant généralement suivie d'une précipitation à

l'éthanol ou à l'acétone (**Eghbaljoo *et al.*, 2022**), soit par exsudation. L'exsudation survient en général lorsque la plante se trouve en conditions de stress, telles que des blessures physiques dues à des incisions par exemple, ou des attaques fongiques (gommose). Par ces mécanismes la gomme écoulée de l'écorce, une fois séchée peut être aisément recueillie. C'est par exemple le cas des gommes acacia, karaya, adragante ou encore la gomme ghatti (**Barak, Mudgil, & Taneja, 2020**).

- Les polysaccharides d'origine animale

Ce sont des polysaccharides naturellement synthétisés par des organismes animaux, au sein desquels ils assurent des fonctions bien définies. Il s'agit par exemple du glycogène, polysaccharide de réserve stocké dans les muscles et le foie, qui assure la veille énergétique à travers la glycogénolyse (**Adeva-Andany, González-Lucán, Donapetry-García, Fernández-Fernández, & Ameneiros-Rodríguez, 2016)**. L'acide hyaluronique quant à lui se trouve particulièrement au niveau des tissus conjonctifs, notamment la peau, le liquide synovial, l'humeur vitrée, le cordon ombilical. Il se trouve également en quantité importante au niveau des crêtes de volaille dont il est extrait pour des applications diverses (**Nečas, Bartošíková, Brauner, & Kolar, 2008 ; Wu, Kam, & Bloom, 2022**). Son excellente biocompatibilité fait ainsi de lui un polysaccharide très prisé pour des usages cosmétiques, biomédicales et pharmaceutiques (**Dovedytis, Liu, & Bartlett, 2020 ; ŠMejkalová, Huerta-Angeles, & Ehlova, 2015**). La chitine, isolée principalement d'exosquelettes d'arthropodes (crustacés et insectes par exemple) et de mollusques, ou des cuticules et soies d'annélides, est le deuxième polysaccharide le plus abondant de la biomasse après la cellulose (**Peniche, Argüelles-Monal, & Goycoolea, 2008**). Par désacétylation poussée de la chitine, on obtient son homologue hydrosoluble appelé chitosane, un polysaccharide pseudo-naturel également très prisé pour des applications biomédicales par exemple où ses nombreuses caractéristiques avantageuses (biocompatible, non toxique, tolérance biologique…) sont exploitées (**Rinaudo, 2006**).

- Les polysaccharides d'origine microbienne

Ce sont des polysaccharides produits par des microorganismes, le plus souvent par fermentation. Ils sont en général sécrétés hors de la cellule microbienne, ce qui leur vaut l'appellation d'exopolysaccharides ou encore de polysaccharides capsulaires lorsqu'ils restent liés à la surface cellulaire (**Cescutti, 2009 ; Taylor, & Roberts, 2005**). Ils assurent ainsi une fonction protectrice chez ces microorganismes.

Quelques exemples de polysaccharides microbiens sont la gomme xanthane, la gomme gellane, le dextrane, les alginates et acide hyaluronique microbiens tous issus de bactéries ; le pullulane, le scléroglucane et le schizophyllane obtenus de champignons (**Morris & Harding, 2009**). Par biotechnologie, ils peuvent être obtenus à grande échelle pour des applications industrielles.

1.1.2. Classification

Plusieurs critères peuvent orienter la classification des polysaccharides à l'instar de la forme, la nature des monosaccharides constitutifs, le degré d'ionisation ou la charge portée par les monosaccharides… (**BeMiller, 2019**).

1.1.2.1. Selon la nature des monosaccharides constitutifs

Formés par assemblage d'un grand nombre de monosaccharides, les polysaccharides encore appelés glycanes sont classifiés différemment selon que les unités monosaccharidiques sont identiques ou différentes les unes des autres. On distingue ainsi :

- Les homopolysaccharides ou homoglycanes

Ce sont les polysaccharides homogènes, pour lesquels les unités osidiques sont identiques, et dont l'hydrolyse conduit à un seul type de sucre. C'est par exemple le cas de la cellulose (homopolysaccharide ayant pour motif la cellobiose qui est un dimère du glucose) et de l'amidon (polymère formé d'amylose et d'amylopectine), dont l'hydrolyse conduit dans les deux cas au glucose (**Spets *et al.*, 2010**).

- Les hétéropolysaccharides ou hétéroglycanes

Il s'agit de polysaccharides hétérogènes formés de différents types d'unités osidiques, et dont l'hydrolyse conduit à 2, 3, 4, … types d'oses, selon le nombre de sucres impliqués. C'est ainsi qu'on a les di-, tri-, tetra-, penta-hétéropolysaccharides. Les pectines et les gommes font partie de cette catégorie.

1.1.2.2. Selon la forme

Selon l'architecture de l'agencement des monosaccharides, on distingue :

- Les polysaccharides linéaires

Ce sont des polysaccharides ayant une conformation régulière, sans embranchements, avec une seule extrémité non réductrice (cas idéal). Ils sont généralement insolubles dans l'eau (**Guo, Hu, Wang, & Ai, 2017**). La cellulose (**Figure 1**) et l'amylose par exemple en font partie.

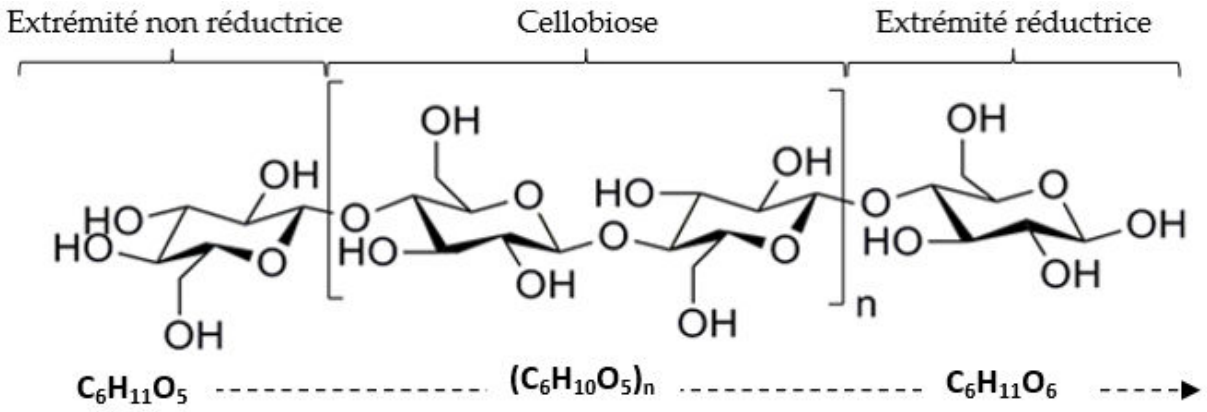


Figure 1 : Structure linéaire de la chaîne de cellulose (adapté de **Hermans, 1949 ; Olsson & Westman, 2013**)

- Les polysaccharides ramifiés

Ce sont des polysaccharides possédant des fragments reliés à la chaîne principale sous forme d'embranchements ou ramifications. Ils possèdent ainsi plusieurs extrémités non réductrices et sont en général plus facilement **solubles dans l'eau** du fait des effets stériques favorables. En effet, contrairement aux polymères linéaires qui forment des structures cristallines ou semi-cristallines du fait de leur grande organisation, la faible organisation au sein des structures ramifiées limite les interactions intra- et inter-

moléculaires (**Guo *et al.*, 2017**). Cette faible cohésion entre les molécules favorise les interactions molécule-solvant et donc une meilleure solubilité. Plusieurs gommes appartiennent à cette classe, à l'exemple des gommes guar (**Figure 2**) et xanthane (**Figure 3**).

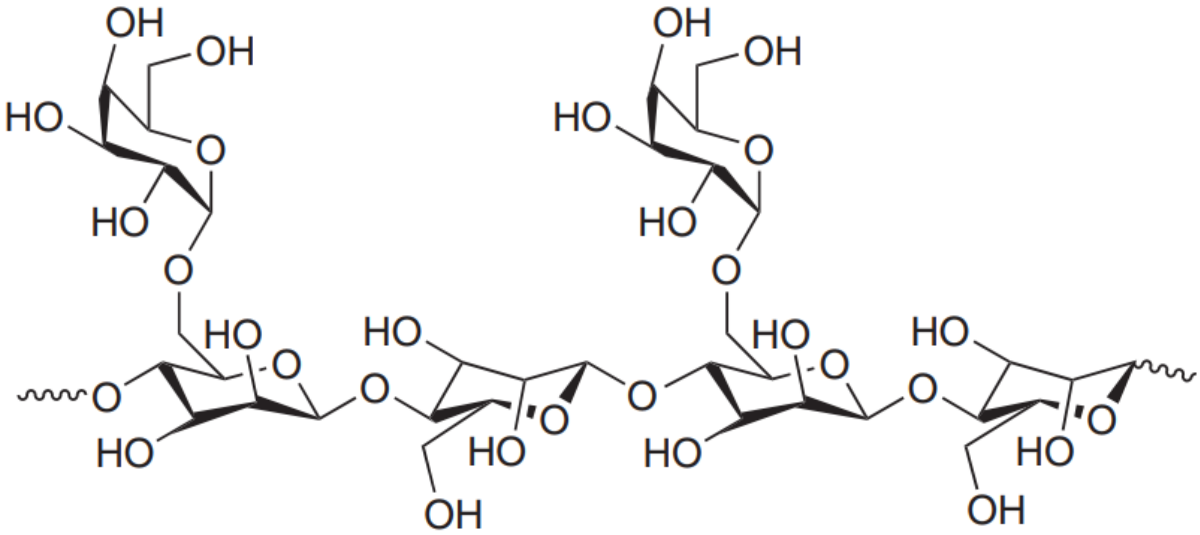


Figure 2 : Unité structurale de la gomme guar comportant environ 2 résidus de mannose pour chaque résidu de galactose (extrait de **Popa, 2011**)

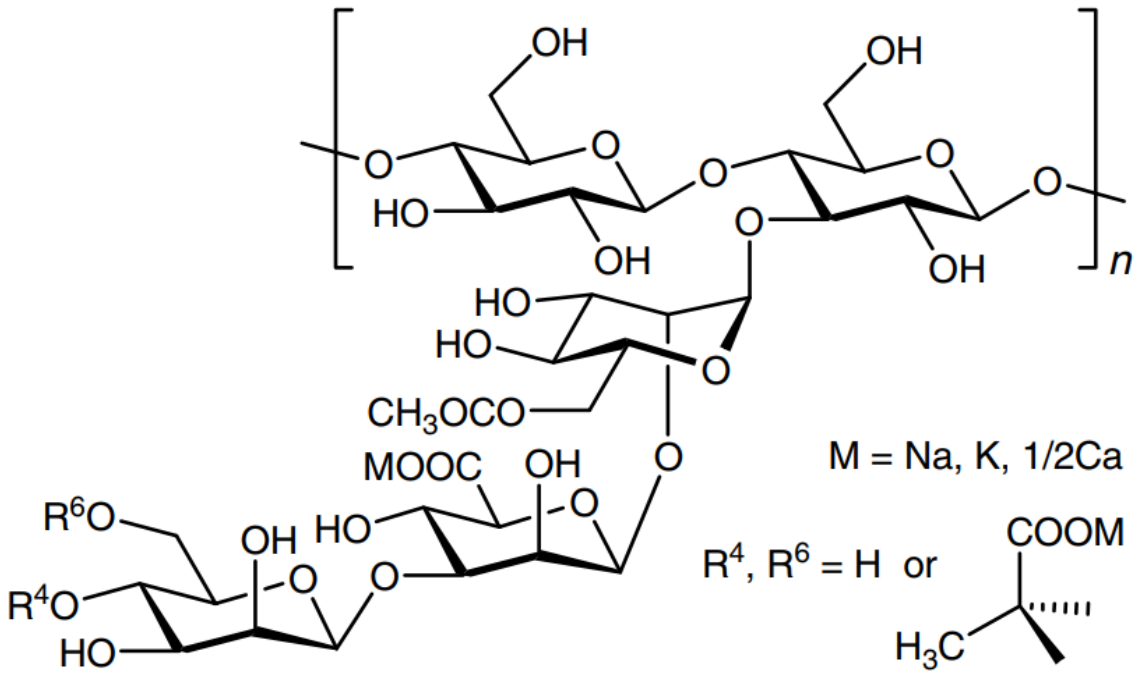


Figure 3 : Structure ramifiée de la gomme xanthane (extrait de **Kohajdová., & Karovičová, 2009**).

1.1.2.3. Selon la nature des charges portées par les oses

En se basant sur le critère du degré d'oxydation des monosaccharides constitutifs, on distingue les polysaccharides neutres et les polysaccharides chargés (anioniques ou cationiques).

- Les polysaccharides neutres

Ce sont des polysaccharides constitués uniquement d'oses neutres (non chargés) tels que le glucose, le galactose, le mannose (hexoses), l'arabinose, le xylose, le ribose, le lyxose (pentoses), le rhamnose, le fucose (désoxyhexoses) (**Bianchi & Canuel, 2011**). On peut citer l'amidon, la cellulose, les galactomannanes tels que la gomme guar et la gomme de caroube, les glucomannanes, les arabinogalactanes (**BeMiller, 2019**).

- Les polysaccharides chargés

Ce sont des polysaccharides renfermant dans leur structure des sucres porteurs de groupements capables de s'ioniser en solution. Ils sont communément connus sous le nom de polyélectrolytes et peuvent être anioniques (dont l'ionisation génère des charges négatives) ou cationiques (dont l'ionisation génère des charges positives).
Les polysaccharides anioniques sont généralement acides, du fait de la présence des groupements de type carboxylates (acides uroniques) à l'exemple des pectines, des alginates, des gommes xanthane et acacia, ou des groupements sulfatés comme c'est le cas pour les carraghénanes par exemple (**BeMiller, 2019 ; Guo *et al.*, 2017**).

Plus rares, les polysaccharides cationiques renvoient généralement à la chitine et au chitosane (obtenu par désacétylation de la chitine) qui renferment dans leurs structures des groupements aminés capables de s'ioniser en ammonium au cours de leur solubilisation (**Nosrati, Khodaei, Alizadeh, & Banitalebi-Dehkordi, 2021 ; Roy *et al.*, 2017**). D'autres glycanes cationiques sont préparés par modification chimique de polysaccharides neutres, à l'exemple du dextrane cationique, de la cellulose cationique, de l'amidon cationique ou encore de la gomme guar cationique (**BeMiller, 2008; Krishnaswamy, & Ayoub, 2018**).

1.1.3. Applications

Les polysaccharides sont omniprésents dans l'environnement et dans le quotidien de l'homme à travers leurs applications dans des domaines très variés. En particulier, les polysaccharides dits naturels offrent de nombreux avantages, avec notamment leurs caractères biodégradable, biocompatible et non toxique, leur disponibilité dans la nature et leur coût abordable, en plus de leur polyvalence, un atout majeur qui octroie l'aptitude à un même polysaccharide de remplir diverses fonctions. C'est par exemple le cas de la cellulose, qui intervient en papeterie pour la fabrication des papiers et cartons à usages variés et dans l'industrie textile où le coton est très prisé (**Goldstein, 1977**). Les fibres de cellulose sont également utilisées dans la fabrication de matériaux de construction, de matériaux d'isolation thermique et de composites divers où elle substitue par exemple l'amiante, une fibre toxique et cancérigène (**IEH, 2000**). Certains traitements (ultrasons par exemple) permettent d'obtenir des nanocelluloses qui peuvent être utilisées telles quelles ou intégrées aux nanocomposites pour des applications variées à l'exemple des papiers et films de haute qualité; excellents stabilisants pour peintures, cosmétiques et autres suspensions; détection et décomposition catalytique de polluants; matériaux de construction; antibactériens, fabrication de piles (**Mandal, & Chakrabarty, 2011; Wei, Rodríguez, Renneckar, & Vikesland, 2014**). Les dérivés obtenus par modification chimique de la cellulose, à l'exemple du nitrate de cellulose synthétisé pour la première fois en 1833 et qui depuis le 19e siècle a permis le développement de l'industrie des plastiques artificiels et des industries modernes de la rayonne, des explosifs et des peintures. Le carboxymethylcellulose (dérivé éther) quant à lui synthétisé en 1918 trouve des applications comme stabilisant, épaississant et absorbant dans les industries de l'imprimerie, des détergents, les industries agroalimentaires et pharmaceutiques ainsi que dans l'industrie du pétrole. L'acétate de cellulose (dérivé ester) pour sa part, avec sa capacité à abaisser la tension superficielle, est utilisé entre autres comme surfactant (**Kamide, 2005**).

De même, les gommes de par leur caractère versatile trouvent depuis des décennies une multitude d'applications dans des domaines très variés où elles sont utilisées entre autres comme agents épaississants et stabilisants dans les industries alimentaire, pharmaceutique et cosmétique mais aussi dans les peintures, suspensions de pesticides et d'abrasifs ; agents de texture pour dentifrices ; agents de floculation dans l'industrie minière ; épaississants et gélifiants pour explosifs ; systèmes de retardateurs de feux ; liants dans les industries du bâtiment et du tabac ; anticristallisant en confiserie; agents d'enrobage alimentaire et pharmaceutique ; agents de libération contrôlée des médicaments; agents de suspension uniforme des particules solides au sein des formulations; modificateurs rhéologiques en impression et teinture textile; elles interviennent également dans la stabilisation des mousses de bières; dans l'industrie du papier pour l'encollage et l'amélioration des propriétés mécaniques et de rétention; elles servent de matériaux de moulage à grande précision des détails avec des débouchés en criminologie, chirurgie plastique, prothèses dentaires … (**Whistler, & Bemiller, 1993)**. Les polysaccharides naturels sont également utilisés dans l'industrie du pétrole et du gaz où ils ont un rôle crucial aussi bien dans le processus de forage et de production, le transport, que dans le traitement des eaux usées (**Lapasin, & Pricl, 1995**) et dans l'industrie d'arômes et de parfums où ils servent de matrice de rétention (**Yven, Guichard, Giboreau, & Roberts, 1998**).

Les atouts qu'offrent ces polysaccharides naturels sont si intéressants qu'ils trouvent des applications dans des domaines aussi sensibles que la vaccination infantile, avec notamment le développement de vaccins (anti-méningites par exemple) à base de polysaccharides microbiens à caractère immunogène (**Jennings & Pon, 2009**) ; l'ingénierie tissulaire, où ils servent d'agents bioactifs dans le cadre de la médecine régénérative par exemple (**Hasnain & Nayak, 2019**).

L'optimisation de ces différentes applications des polysaccharides qui sont contrôlées pour la plupart par leurs propriétés en solution ou dans les milieux dispersés, nécessite qu'un intérêt particulier soit accordé à l'étude de leurs propriétés en solution. Cela implique l'étude de leur solubilité, de leurs propriétés intrinsèques et de la qualité du

solvant qui prédit le déploiement des chaînes, ainsi que la délimitation des régimes de concentrations, utile pour prévoir les gammes de concentrations adaptées à des usages bien précis, ce qui octroie un meilleur contrôle de leurs propriétés fonctionnelles.

1.2. Propriétés intrinsèques et régimes de concentrations

L'étude des propriétés intrinsèques des polysaccharides, notamment la viscosité intrinsèque et la distribution des masses moléculaires est utile pour comprendre leurs propriétés en solution. Les méthodes graphiques de détermination de la viscosité intrinsèque à l'exemple des graphes de Huggins (**Huggins, 1942**) et de Kraemer (**Kraemer, 1938**) à partir de leurs équations respectives **Eq. 1** et **Eq. 2** font intervenir des constantes k' et k'' caractéristiques du système polymère-solvant étudié, qui renseignent sur la qualité du solvant qui à son tour donne une idée sur la solvatation du polymère et sur les conformations adoptées par les chaînes.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = k'[\eta]^2 C + [\eta] \qquad (Eq.\ 1)$$

$$\eta_{inh} = \frac{ln\,\eta_{rel}}{C} = k''[\eta]^2 C + [\eta] \qquad (Eq.\ 2)$$

où η_{red} est la viscosité réduite, η_{sp} la viscosité spécifique, η_{inh} la viscosité inhérente, η_{rel} la viscosité relative, k' le coefficient de Huggins, k'' le coefficient de Kraemer, $[\eta]$ la viscosité intrinsèque et **C** la concentration du polymère.

Par exemple les valeurs de k' comprises entre 0,25 et 0,5 sont caractéristiques d'une bonne solvatation (les interactions polymère-solvant sont favorisées au détriment des interactions polymère-polymère et les chaînes adoptent une conformation étendue) tandis que les valeurs allant de plus de 0,5 à 1 renvoient en général à une mauvaise solvatation (les interactions attractives entre les chaînes du polymère sont favorisées et le polymère tend à s'effondrer, adoptant une conformation compacte). Entre ces deux extrêmes, lorsque ni les interactions polymère-polymère, ni les interactions polymère-solvant ne sont prédominantes, on parle de solvant thêta (k' ≈ 0,5). De même,

les valeurs de k'' négatives sont caractéristiques de bons solvants tandis que les valeurs positives renvoient aux mauvais solvants (**Marani, Hjelm, & Wandel, 2013**).

L'équation de Mark-Houwink-Sakurada (**Eq. 3**) établit une relation de proportionnalité entre le poids moléculaire et la viscosité intrinsèque des polymères (**Houwink, 1940 ; Wagner, 1985**)

$$[\eta] = KM^a \qquad (Eq.3)$$

où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque **M** la masse molaire moyenne, **K** et **a** des constantes qui dépendent du système polymère-solvant étudié et de la température.

Cette relation montre que pour un système polymère solvant donné, la viscosité intrinsèque augmente avec la masse molaire moyenne du polymère, et donc avec la longueur des chaînes. **Morris (1990)** a cependant démontré que cela dépend aussi fortement de la conformation (ordonnée ou non), de la géométrie du squelette (pelote ou hélice, simple ou multiple) et donc de la flexibilité/rigidité des chaînes.

Par ailleurs, en étudiant les poids moléculaires d'un grand nombre de solutions de polyisoprène-cis-1, 4, **Solomon et Cuita (1962)** ont développé une méthode de calcul générale de la viscosité intrinsèque applicables à de faibles concentrations (~0,2%) qui permet de s'affranchir des constantes liées au système polymère-solvant **(Eq. 4).**

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{C}\sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \qquad (Eq.4)$$

la concentration **C** étant exprimée en g/100 mL

En outre, le comportement des polymères en solution dépend aussi fortement de leur concentration, et il est possible de délimiter des plages de concentrations pour lesquelles le comportement est similaire. La délimitation de ces plages, appelées régimes de concentrations, est importante pour prédire les conformations adoptées par les polymères en solution, en fonction de la concentration utilisée, et donc pour prédire leur comportement et leurs propriétés. Pour les solutions de polymères, il existe

généralement trois régimes de concentration : dilué, semi-dilué et concentré, séparés par les concentrations caractéristiques C* et C** (**Cuvelier, & Launay, 1986**).

Utracki et Simha (1963) ont défini une série de puissances reliant la viscosité spécifique η_{sp} et le paramètre adimensionnel de recouvrement ou concentration réduite C[η] des polymères qui caractérise l'occupation de l'espace, C étant proportionnel au nombre de chaînes présentes et [η] étant proportionnel au volume occupé par chaque chaîne (**Goycoolea, Morris, Richardson, & Bell, 1995**). A partir de la loi de puissance $\eta_{sp} = k(C[\eta])^n$, on peut tracer le graphe bilogarithmique $\eta_{sp} = f(C[\eta])$ qui se présente sous forme de droites de pente n ($\log \eta_{sp} = n\log(C[\eta]) + \log k$), chaque rupture de pente correspondant à un changement de régime.

Par ailleurs, **Graessley (1980)** a relevé l'importance de distinguer entre les enchevêtrements des chaînes et le simple chevauchement de celles-ci en faisant intervenir une troisième concentration critique C_e, telle que $C^* < C_e < C^{**}$, qui délimite le régime semi-dilué non enchevêtré et le régime semi-dilué enchevêtré. La concentration C_e peut être déterminée en extrapolant les deux droites extrêmes du tracé d'Utracki-Simha reliant les régimes dilué et concentré (**Figure 4**), comme l'ont montré **Grisel (1996)**, **Ross-murphy (1994)**, **Launay et al. (1997)**. Notons cependant que cette limite entre les régimes semi-dilué non enchevêtré et semi-dilué enchevêtré est peu étudiée car les auteurs se concentrent généralement sur les 3 régimes principaux (dilué, semi-dilué et enchevêtré).

Il convient toutefois de mentionner que l'introduction de cette troisième concentration critique C_e a entraîné une certaine confusion dans la littérature. Parfois, le régime concentré et la concentration C** sont omis pour ne distinguer que deux concentrations critiques C* et C_e, les trois principaux régimes de concentration devenant alors dilué, semi-dilué non enchevêtré et semi-dilué enchevêtré au lieu de dilué, semi-dilué et concentré (**Czarnecka, Wojasiński, Ciach, & Sajkiewicz, 2021 ; O' Connell *et al.*, 2023 ; Zhang, Dai, Dong, Qiu, & Ji, 2016**). Les régimes semi-dilué non enchevêtré et enchevêtré sont pourtant des sous-régimes du régime semi-dilué, et non des régimes

indépendants à part entière. De même, la littérature recense également des cas pour lesquels le terme C* est utilisé pour décrire une concentration critique qui est en réalité C_e **(Andrade, Azero, Luciano, & Gonçalves, 1999 ; Morris, Cutler, Ross-Murphy, Rees, & Price, 1981 ; Ganter, Milas, Correa, & Rinaudo, 1992 ; Kapoor, Milas, Taravel, & Rinaudo, 1994**).

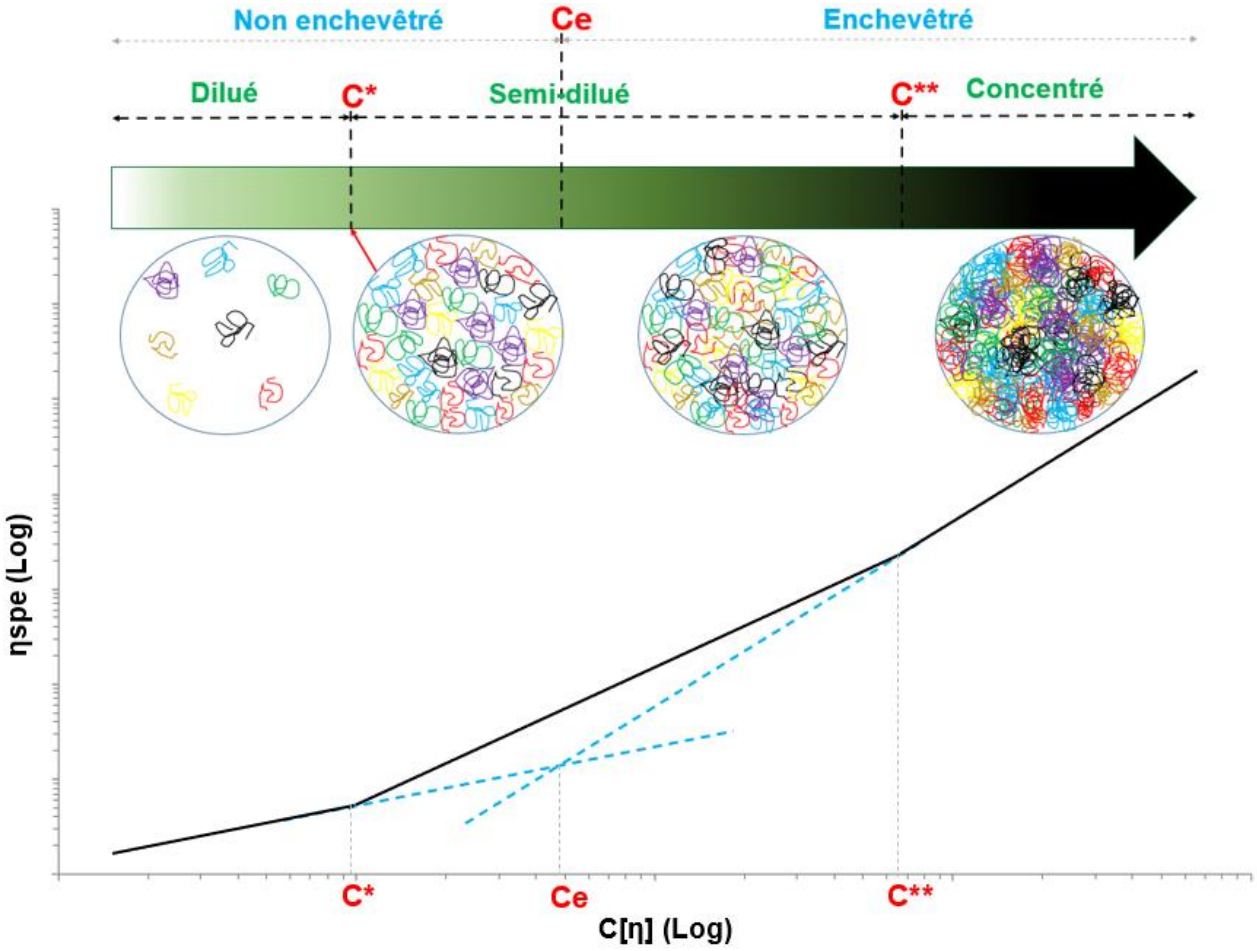


Figure 4 : Illustration des régimes de concentrations des polysaccharides en solution

Lorsque C < C*, les chaînes polymères sont éloignées les unes des autres et libres de se mouvoir dans toutes les directions de l'espace. Lorsque la concentration C* (concentration de ''recouvrement critique'' ou concentration ''d'occupation totale de l'espace'') est atteinte, les chaînes occupent la totalité de l'espace, elles sont resserrées les unes contre les autres et se touchent. Au-delà de C*, les chaînes se chevauchent (se recouvrent en partie) sans toutefois s'enchevêtrer. Ce n'est que lorsque la concentration C_e est atteinte que les chaînes commencent à s'interpénétrer, mettant fin

au régime non enchevêtré. Ces enchevêtrements se renforcent à mesure que la concentration augmente, et au-delà de la concentration C**, le système est si enchevêtré qu'il tend à former un réseau rigide.

Notons que ces différentes concentrations critiques sont influencées par les différents paramètres discutés plus haut notamment la masse molaire, la conformation, la capacité d'agrégation/association des chaînes polymère à travers la mise en place d'interactions intra-et/ou intermoléculaires, la qualité du solvant, ainsi que d'autres paramètres supplémentaires tels que le pH et la salinité dans le cas des polyélectrolytes. A titre d'exemple, deux échantillons de gomme de caroube de poids moléculaires différents, testés dans les mêmes conditions (eau, 25°C), ont montré des concentrations critiques C* très différentes, notamment C* = 0,1 $dL \cdot g^{-1}$ pour l'échantillon de poids moléculaire $8,12 \times 10^5$ Da (**Richardson, Willmer, & Foster, 1998**) et C* = 0,03 $dL \cdot g^{-1}$ pour l'échantillon de poids moléculaire $1,5 \times 10^{10}$ Da (**O' Connell *et al.*, 2023**).

Au vu de telles variations, il est important d'étudier ces différents paramètres des polysaccharides avec leurs régimes de concentrations afin de prédire de manière fiable leurs propriétés applicatives.

Nous avons par la suite choisi de porter un intérêt particulier sur le régime concentré qui, de par sa complexité, sa difficulté de mise en œuvre et de manipulation, n'est que peu étudié et peu documenté.

1.3. Rhéologie des polysaccharides en régime concentré

La rhéologie étudie l'écoulement et la déformation de la matière. En effet, tout s'écoule ! ou mieux, tout finit par s'écouler ; ce n'est qu'une question du temps d'observation. On peut donc comprendre l'assertion de la prophétesse Déborah dans le livre des Juges au chapitre 5, verset 5 : ''Les montagnes ruisselèrent devant Yahvé, celui du Sinaï, devant Yahvé, le Dieu d'Israël''. C'est de là que dérive ce nombre très fondamental en rhéologie défini en 1964 par Markus Reiner : le nombre de Déborah

(**Eq. 5**) qui contextualise le mieux les notions de solide et liquide caractérisant la matière (**Reiner, 1964**).

$$\boldsymbol{De = \frac{temps\ de\ relaxation}{temps\ d'observation}} \qquad (\boldsymbol{Eq.5})$$

Ainsi, un corps est d'autant plus solide que **De** est plus grand (temps de relaxation très supérieur au temps d'observation) et inversement, plus **De** est petit (temps de relaxation très inférieur au temps d'observation), plus le matériau est liquide. Deux cas limites peuvent être envisagés :

(1) De = 0, caractéristique d'un matériau visqueux idéal ou encore liquide Newtonien, dont la déformation/écoulement après une sollicitation est continue et rémanente. Un tel matériau est matérialisé par un amortisseur visqueux obéissant à la loi de Newton pour laquelle la contrainte appliquée $\boldsymbol{\tau}$ est proportionnelle à la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ du matériau (**Eq. 6**). Dans ce cas, le coefficient de proportionnalité n'est rien d'autre que la viscosité $\boldsymbol{\eta}$ du liquide contenu dans l'amortisseur.

$$\boldsymbol{\tau = \eta\, \dot{\gamma}} \qquad (\boldsymbol{Eq.6})$$

(2) De = ∞, caractéristique d'un matériau élastique idéal ou solide Hookéen, qui se déforme instantanément et de manière réversible (recouvrance totale après suppression de la contrainte). Ce type de matériau est matérialisé par un ressort obéissant à la loi de Hooke pour laquelle la contrainte appliquée $\boldsymbol{\tau}$ est proportionnelle à la déformation $\boldsymbol{\gamma}$ du matériau (**Eq. 7**), le coefficient de proportionnalité étant le module d'élasticité **G** du matériau.

$$\boldsymbol{\tau = G\, \gamma} \qquad (\boldsymbol{Eq.7})$$

La plupart des matériaux étudiés en rhéologie se situent à l'intermédiaire de ces deux extrêmes, puisqu'ils renferment à la fois une composante visqueuse (qui les fait tendre vers les liquides) et une composante élastique (qui les fait tendre vers les solides), l'une pouvant dominer sur l'autre selon les conditions. Pour cette raison, ils sont dits viscoélastiques. Un exemple très connu illustrant cette ambivalence est la boule de

« silly putty » qui rebondit comme un solide aux temps courts et s'étale comme un liquide aux temps longs (**Cross, 2012**).

Plusieurs modèles combinant les deux modèles de base (le liquide de Newton et le solide de Hooke) sont utilisés pour décrire ces matériaux à l'exemple du modèle de Maxwell (liquide viscoélastique), le modèle de Kelvin-Voigt (solide viscoélastique) qui en sont les plus connus (**Osswald, & Rudolph, 2015 ; Wilkes, 1981**). Dans ce cas, la contrainte du matériau dépend à la fois de la déformation et de la vitesse à laquelle elle a été appliquée (vitesse de déformation).

Comme la plupart de matériaux étudiés en rhéologie, les polysaccharides en solution présentent un comportement viscoélastique. En régime concentré, ils sont enchevêtrés tel que décrit dans la **section 1.2**. La courbe de viscosité d'un liquide viscoélastique (liquide au repos) présentera en général un plateau aux faibles taux de cisaillement tandis que celle d'un solide viscoélastique (solide au repos) tendra vers l'infini lorsque la vitesse de cisaillement tendra vers zéro, ce qui traduit par ailleurs l'existence d'une contrainte seuil.

Les solutions de polysaccharides en régime concentré présentent en général un comportement de liquide viscoélastique qui, en écoulement, s'exprime différemment selon la gamme du cisaillement appliqué.

(1) A de très faibles vitesses de cisaillement, le temps d'observation/expérimentation est élevé. Durant ce temps élevé, les pertubations/désenchevêtrements occasionnées par le cisaillement ont le temps de se relaxer, de sorte que la structure enchevêtrée du matériau apparaît non perturbée (**Wilkes, 1981**). Dans ces conditions, la viscosité demeure constante, indépendante de la vitesse de cisaillement sur toute la gamme de faibles cisaillements, et on observe un plateau Newtonien de viscosité η_0.

(2) Lorsque la vitesse de cisaillement augmente jusqu'à un certain seuil, le désenchevêtrement devient plus marqué et les chaînes n'ont plus assez de temps pour se ré-enchevêtrer et restaurer complètement la structure du réseau. L'équilibre

désenchevêtrement-enchevêtrements est rompu et le désenchevêtrement l'emporte sur le ré-enchevêtrement ; les chaînes s'orientent alors dans le sens de l'écoulement, ce qui conduit à une baisse de viscosité. Cet effet s'accentue davantage au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente, laissant apparaître une zone de rhéofluidification (diminution de viscosité sous l'effet du cisaillement) sur la courbe d'écoulement.

(3) Lorsque l'alignement maximal des chaînes est atteint, le cisaillement même à très grande vitesse n'a plus d'effet sur l'agencement du réseau et la viscosité redevient constante, formant un second plateau Newtonien de viscosité η_∞ correspondant à une faible viscosité, qui selon la nature du polymère, peut plus ou moins se rapprocher de la viscosité du solvant seul. La structure du réseau étant perdue, il n'y a plus de désenchevêtrement possible et seule la friction entre les chaînes subsiste comme dans le cas des polymères à faible poids moléculaire (**Wilkes, 1981**).
Ce type de comportement a été observé pour un grand nombre de solutions de polysaccharides testées dans le régime enchevêtré à l'exemple des gommes xanthane, guar, karaya, acacia, caroube, adragante, ghatti, … (**Abou Dib, Gore, & Grisel, 2023 ; Chang, Li, Miao, Jiang, & Gao, 2017; Martín-Alfonso, Cuadri, Berta, & Stading, 2018; Miao *et al.*, 2018 ; Shekarforoush *et al.*, 2016**).

Bien que sous l'effet du cisaillement, la plupart des solutions de polysaccharides se comportent de la manière décrite ci-dessus, la littérature recense des cas particuliers pour lesquels des expressions peu communes sont observées, à l'instar du comportement rhéoépaississant pour lequel la réponse à un cisaillement croissant est plutôt une augmentation de la viscosité (épaississement par cisaillement). **Wagner, Barbati, Engmann, Burbidge, & McKinley (2016)** précisent néanmoins que des rampes de cisaillement continues, sans ''steady-shear'', peuvent donner lieu à un rhéoépaississement apparent aux faibles taux de cisaillement correspondant alors à un artefact dû à ce non-équilibrage. Un exemple de polysaccharide rhéoépaississant est la gomme extraite des frondes de la fougère arborescente noire (*Cyathea medullaris*),

encore appelée gomme de Mamaku (**Bisht, Goh, Sims, Edwards, & Matia-Merino, 2023 ; Wee, Matia-Merino, Carnachan, Sims, & Goh, 2014 ; Wee, Matia-Merino, & Goh, 2015a**).

D'autres comportements dépendant du temps tels que la thixotropie définie comme la perte de viscosité sous cisaillement constant suivie de la récupération de la structure initiale au repos (**De Couarraze, Grossiord, & Huang, 2014** ; **IUPAC, 2014**), ainsi que le phénomène contraire connu sous le nom d'antithixotropie ont également été recensés (**Hao *et al.*, 2018 ; Hentati *et al.*, 2020 ; Ognyanov *et al.*, 2020 ; Sikora *et al.*, 2015 ; Wang, Li, Wang, & Ozkan, 2010** ; **Wee, Matia-Merino, & Goh, 2015b ; Zhang, & Kong, ; 2006).**

En oscillation (la partie mobile de la géométrie oscille autour de sa position d'équilibre en suivant de manière alternée des trajectoires en demi-arcs de cercles en sens contraires), les solutions de polysaccharides sont en général étudiées à de faibles amplitudes d'oscillation notamment dans le domaine linéaire de viscoélasticité (**DLVE**) pour lequel la déformation appliquée est non-destructive à l'égard du matériau. Il est ainsi possible de déterminer les paramètres viscoélastiques de l'échantillon auquel une déformation oscillatoire est imposée, tandis qu'une réponse en contrainte est obtenue ; les deux paramètres étant enregistrés par le système sous forme de signaux sinusoïdaux. Le déphasage δ entre ces deux signaux est caractéristique de la nature de l'échantillon (**Ramli, Zainal, Hess, & Chan, 2022**) :

(1) Pour un matériau élastique idéal, la réponse en contrainte est proportionnelle à la déformation imposée, de sorte que la contrainte maximale survient lorsque la déformation est maximale. Les deux signaux sont donc en phase et $\delta = 0$.

(2) Pour un matériau visqueux idéal, la réponse en contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation (dérivée de la déformation par rapport au temps). Un signal et sa dérivée étant en quadrature de phase, cela implique un déphase $\delta = \pi/2$.

(3) Pour un matériau viscoélastique, le déphasage entre les deux signaux se situe entre les deux extrêmes ci-dessus et donc $0 < \delta < \pi/2$. C'est le cas des solutions de polysaccharides qui renferment à la fois une contribution visqueuse et une contribution élastique. Le rapport entre la contrainte mesurée et la déformation imposée définit le module complexe G* lui-même relié aux modules élastique (ou module de conservation) G′ et visqueux (ou module de perte) G′′ par l'équation 9.

$$\boldsymbol{G^* = G' + i\,G''} \qquad (\boldsymbol{Eq.9})$$

avec $\boldsymbol{G' = G^* cos\,\delta}$ et $\boldsymbol{G'' = G^* sin\,\delta}$

Ainsi, le rapport $\frac{G''}{G'} = \boldsymbol{tan\,\delta}$, appelé facteur de perte, est couramment utilisé pour évaluer la viscoélasticité des solutions de polysaccharides avec notamment une prédominance du caractère élastique sur le caractère visqueux lorsque $\tan\delta < 1$ et inversement, une prédominance de la contribution visqueuse sur la contribution élastique lorsque $\tan\delta > 1$; la valeur unitaire correspondant à un équilibre parfait entre les deux, ce qui survient au moment de la transition solide-liquide et vice-versa.
Ce rapport est utile pour caractériser les solutions de polysaccharides lorsqu'elles sont soumises à divers tests oscillatoires (tests en balayage d'amplitude, en balayage de fréquence, de température ou de temps, …)

1.4. Cas particulier des polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupements ionisables qui, mis en solution dans un solvant polaire, se dissocient en un macro-ion ou poly-ion entouré de petits ions de charge opposée (contre-ions) (**Barrat & Joanny 1996**). En solution, ceux-ci présentent un comportement différent de celui des polymères neutres. Les solutions de polyélectrolytes sont en effet le siège de diverses interactions de nature électrostatique notamment, la répulsion des motifs répétitifs chargés du même signe qui provoque un gonflement important du polymère pour atteindre une conformation semi-rigide contrairement à la conformation flexible observée pour les chaînes neutres en bon solvant (**Staňo *et al.*, 2020**). Afin de minimiser cet effet, les solutions de

polyélectrolytes sont le plus souvent étudiées en présence de sels afin d'écranter les répulsions électrostatiques intra- et intermoléculaires entre les chaînes et segments de chaînes. La compréhension des interactions au sein de ces solutions salines fait très souvent intervenir deux paramètres: la longueur de Bjerrum l_B d'une part, qui définit à une température donnée, l'échelle de distance entre deux charges non-écrantées pour laquelle les interactions Coulombiennes sont prédominantes et au-delà de laquelle elles sont vaincues par l'agitation thermique; et la longueur d'écrantage de Debye d'autre part, qui définit quant à elle l'échelle de longueur pour laquelle les interactions électrostatiques dues aux ions dissociés sont écrantées (**Kundagrami & Muthukumar, 2008**).

Une complexité supplémentaire intervient lorsque le polyélectrolyte est faible, puisque son ionisation dépendra du pH et de l'environnement local (**Staňo, Nova, Uhlık, & Košovan, 2020 ; Visakh, Bayraktar, & Picó, 2014**). Le **Tableau 1** ci-dessous présente des exemples de l'influence des sels ajoutés et de la variation de pH sur quelques solutions de gommes polyélectrolytes (**Cpkelco, 2008 ; Elhadi, 2020 ; Gioia, & Urciuolo, 2004 ; Hosseini, Mozafari, Hojjatoleslamy, & Rousta, 2017 ; Miao, Jiang, Gao, Cheng, Xu, Fu, & Gao, 2018 ; Raji, Moayed, & Nozari, 2021 ; Saidou, 2012 ; Thomas, & Murray, 1928 ; Wyatt, Gunther, & Liberatore, 2011 ; Wyatt, & Liberatore, 2010**).

Tableau 1 : Effet des sels ajoutés et du pH sur quelques solutions de polyélectrolytes

Polysaccharide (conc %)	Nature du sel ajouté	Gamme de pH testés	Observations	Méchanisme/conclusion	Référence
Gomme d'amande amère (3% m/v; 90 ± 1.5 mPa·s ; pH = 4.41 ± 0.26)	NaCl (100-500 mM) $CaCl_2$ (5-100 mM)	2; 4; 7; 10 (sans sel ajouté)	**Effet NaCl :** baisse de viscosité de 90 mPa·s sans sel à 41 mPa·s (100 mM) et à 20 mPa·s (500 mM) **Effet $CaCl_2$:** baisse de viscosité de 90 mPa·s à 38 mPa·s (5 mM) et à 22 mPa·s (100 mM) **Effet pH :** pic de viscosité à pH = 7 et baisse de viscosité de part et d'autre de cette valeur.	L'ajout du sel monovalent ou divalent conduit dans les deux cas à une baisse de viscosité avec un effet plus prononcé dans le cas du sel divalent. Le polyélectrolyte subirait un changement de conformation en milieux acide et basique d'où la baisse de pH observée.	(**Hosseini *et al.*, 2017**)
Gomme xanthane (0,05% m/m ; 0,725 Pa·s)	NaCl 50 mM (limite supérieure)	/	La viscosité baisse de 0,725 Pa·s sans sel à 0,079 Pa·s en présence de sel, soit une réduction de 89%	En dessous d'une concentration critique C_D = 0,2% m/m à partir de laquelle les blobs électrostatiques commencent à se recouvrir, l'ajout de NaCl induit une baisse de viscosité tandis qu'au-delà de C_D, l'ajout de NaCl induit une hausse significative de viscosité	(**Wyatt *et al.*, 2011**)*
Gomme xanthane (0,4% m/m ; 21,2 Pa·s)			La viscosité croît de 21,2 Pa·s sans sel à 84,0 Pa·s en présence de sel, soit une augmentation de 300%		
Gomme xanthane à 0,4% m/m (>C_D)	Sels monovalents : NaF, NaCl, NaBr, NaI, LiCl, KCl, CsCl			**Effet taille du cation** : les cations de plus faible rayon (Li^+ dans le cas monovalent et Mg^{2+} dans le cas divalent) ont induit un gain de viscosité plus faible que les cations à grands rayons ioniques (Cs^+	(**Wyatt, & Liberatore, 2010**)

	Sels divalents : $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$	/	Hausse de viscosité observée avec tous les sels	et Ba^{2+}) pour lesquels les plus grands gains de viscosité ont été observés **Effet taille du contre-ion** : l'anion de plus faible taille (F^-) a donné lieu au plus grand gain de viscosité tandis qu'un plus faible gain de viscosité a été observé pour l'anion de plus grande taille (I^-). **Effet de la valence du cation** : à rayons ioniques presque égaux (Na^+ et Ca^{2+} par exemple), le cation de plus grande valence induit un plus grand gain de viscosité	
Gomme xanthane (0,2; 0,4 et 0,6% m/m)	Sels trivalents: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$; $[Cr(H2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$; $(CH_3CO_2)7Cr_3(OH)_2$ (50; 100 et 200 ppm)		Formation de gels Xanthane/Cr(III) avec tous les sels de chrome: le temps de gélification varie en fonction du système gélifiant	**Effet concentration des sels** : le temps de gélification décroît avec la concentration en sels de Cr^{3+} et tend à se stabiliser pour des concentrations supérieures à 100 ppm **Effet de la nature du sel de Cr (III) ajouté/effet du contre-ion** : avec le sulfate de chrome (III) ou le chlorure de chrome (III) hexahydraté, le temps de gélification est de l'ordre de quelques heures tandis qu'avec l'hydroxyde d'acétate de chrome (III), le temps de gélification est de l'ordre de plusieurs semaines.	(**Gioia, & Urciuolo, 2004**)
Gomme xanthane (0,8% m/m)	Sel trivalent: $[Al(OH)_4]^-$ (2000 ppm)		Les systèmes Xanthane/Al(III) ont un pH>9,6 et pas de gélification observée dans ces conditions (la forme aluminate étant prédominante et les ions Al^{3+} étant pratiquement absents du milieu) ; ce n'est qu'après ajout de HCl jusqu'à pH<4 que les gels xanthane/Al(III)/HCl sont formés.	A faible pH (<4), la forme aluminate $[Al(OH)_4]^-$ est convertie en ions Al^{3+} et la gélification se produit de manière instantanée.	

Gomme xanthane (0,25 ; 0,5 ; 1 ; 2% m/m)		3, 5, 7, 9	A force ionique nulle et pour toutes concentrations testées, les variations de pH n'ont visiblement pas d'effet significatif sur la viscosité de la gomme : à 0,25%, des différences très négligeables sont observées ; à 0,5% la viscosité est plus faible à pH 3 mais identique pour les autres valeurs de pH ; à 1 et 2 %, aucune différence n'est observée. A une force ionique de 0,1 M (ajout de NaCl), à 0,25 et 0,5%, les différences de viscosité aux pH acides (3 et 5) deviennent plus significatives tandis qu'aux concentrations de 1 et 2%, aucune différence n'est observée comme précédemment.	Le pH n'a que peu d'effet sur la viscosité des solutions de gomme xanthane, et cet effet est d'autant plus faible que la concentration de gomme est élevée.	(**Raji, *et al.*, 2021**)
Gomme xanthane (0,2 ; 0,5%)		2-12	La viscosité est maintenue pratiquement stable dans la gamme de pH 2-12, avec une légère diminution aux valeurs de pH extrêmes (~pH<3 et pH>11). Ces légères variations sont plus visibles à 0,2% qu'à 0,5%.		(**Cpkelco, 2008**)
Gomme karaya (1% m/v) Gomme adragante (1% m/v)	NaCl et $CaCl_2$ (0-30 mg/mL)	2-12	**Effet des sels :** Dans les trois cas, l'ajout des sels monovalent et divalent induit une baisse de viscosité qui s'amplifie avec la concentration saline. A concentrations égales la baisse de viscosité est plus	Les 3 gommes étant des polyélectrolytes anioniques voient leurs charges écrantées en	(**Miao *et al.*, 2018**)

Gomme arabique (1% m/v)			remarquable avec le sel divalent qu'avec le monovalent. **Effet du pH** : **Gomme karaya** : les viscosités maximales sont obtenues entre pH 6 et pH 10, avec une diminution de viscosité de part et d'autre de cette plage (plus prononcée en milieu basique). **Gomme adragante** : la viscosité reste quasiment constante dans la plage de pH 5-10, avec un léger gain de viscosité de part et d'autre de cette gamme. **Gomme arabique :** le pH n'a pratiquement pas d'effet sur la viscosité de la gomme en milieu acide ; une baisse de viscosité est ensuite observée à pH 8 où la viscosité minimale est atteinte, avant de recroître vers son maximum à pH 10, suivi d'une légère baisse à pH 12.	présence de cations, ce qui réduit les répulsions électrostatiques ainsi que l'expansion du système, d'où la baisse de viscosité observée La gomme adragante est globalement stable vis-à-vis du pH sur l'ensemble de l'échelle	
Gomme arabique acide (1%, pH=2,7)	NaCl	0,7-13,3	**Effet du sel :** la viscosité décroît au fur et à mesure que la concentration en NaCl augmente. **Effet du pH** : la viscosité est maximale entre pH 4,5 et pH 9 ; avec une baisse de viscosité remarquable de part et d'autre de cette gamme.	L'ajout de HCl à la gomme de pH 2,7 en milieu aqueux n'induit que très faible baisse de viscosité, montrant ainsi la résistance de la gomme vis-à-vis de l'hydrolyse. Par ailleurs, l'ajout de NaOH induit une très forte hausse de viscosité qui atteint son maximum avant de décroître par la suite.	(**Thomas, & Murray, 1928**)
Gomme arabique (*A. Senegal*	KCl et $CaCl_2$		Par rapport à la solution témoin sans sel ajouté, l'ajout de KCl et de $CaCl_2$ à ces deux variétés de gomme acacia à 10%, a induit une augmentation de la viscosité.		(**Elhadi, 2020**)

et *A. seyal*) 10% m/m					
T. cordifolia gum (0.012%; pH=7,6)	Sels monovalents et divalents : NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$ (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 et 1M)	2-12	**Effet des sels** : perte de viscosité en présence des sels monovalents (notamment de 6,51% pour KCl et de 16,25% pour NaCl) et gain de viscosité en présence des sels divalents (notamment de 29,84% pour $CaCl_2$ et de 31,78% pour $MgCl_2$) **Effet du pH** : Pic de viscosité dans la gamme de pH 4-9 et chute significative de la viscosité de part et d'autre de cette plage.	L'écrantage des répulsions électrostatiques en pésence des sels monovalents conduit à une conformation moins étendue du polyélectrolyte tandis que l'augmentation de la viscosité en présence de sels divalents serait le résultat de l'établissement d'interactions intra-et interchaînes qui induisent une certaine structuration du polymère.	(**Saidou, 2012**)

* La même tendance a été observée pour deux autres polyélectrolytes anioniques : la gomme carraghénane et la gomme welan pour lesquelles l'ajout de NaCl à des concentrations inférieures à C_D (à 0,3 et 1% m/m) et (à 0,005 et 0,1% m/m) respectivement a induit une baisse de viscosité (de 54 et 45%) et (de 66 et 42%) respectivement tandis que pour des concentrations supérieures à C_D, (à 6,5 et 10% m/m) et (à 1 et 1,5% m/m) respectivement l'ajout de NaCl a induit une hausse de viscosité (de 140 et 220%) et (de 35 et 75%) respectivement (**Wyatt, *et al.*, 2011**).

Il ressort globalement que l'ajout des sels aux solutions de polyélectrolytes tout comme l'ajout d'acides ou de bases (variation du pH) ont une influence marquée sur leur viscosité. A travers les illustrations du tableau, il apparaît que ces influences ne sont pas orientées de façon linéaire ou standard, mais dépendent d'autres facteurs tels que la concentration, la conformation, l'ionisation, la rigidité du polymère… Dans l'ensemble, l'ajout des sels à ces solutions de polyélectrolytes anioniques en dessous d'une concentration seuil (qui est propre à chaque polysaccharide) induit une baisse de viscosité résultant de l'écrantage des répulsions électrostatiques (effet polyélectrolyte) et de la contraction des chaînes de polymère qui s'en suit. Par contre, au-delà de cette concentration seuil, l'effet des sels ajoutés est contraire et se manifeste plutôt par une hausse de viscosité qui résulterait de la mise en place d'interactions intra-et/ou intermoléculaires qui contribuent à établir un réseau plus rigide. C'est ce qui explique par exemple les différences observées avec les solutions de gomme xanthane à 0,05% et à 0,4% (**Wyatt, Gunther, & Liberatore, 2011**). De même, la différence de tendance observée avec la gomme arabique dans l'étude de **Elhadi (2020)** par rapport aux autres études (**Miao *et al.*, 2018 ; Thomas, & Murray, 1928**) trouve son explication dans les différences de concentrations (10% dans le premier cas contre 1% dans les autres cas). D'autres facteurs tels que la valence des sels ajoutés, la taille des cations, la nature du contre-ion (…) ont également un effet significatif sur les changements de viscosité observés.

Par ailleurs, ces polyélectrolytes porteurs de groupements d'acides faibles ont une ionisation qui dépend fortement du pH puisqu'il influe sur l'équilibre acido-basique, et on peut donc observer des variations significatives de la viscosité sous l'effet du pH. C'est bien ce qui est observé pour la plupart des gommes illustrées dans le tableau précédent. On peut néanmoins noter quelques exceptions avec le cas de la gomme xanthane par exemple dont la viscosité n'est presque pas affectée par les variations de pH surtout à forte concentration (**Cpkelco, 2008 ; Raji, Moayed, & Nozari, 2021**), ce qui s'expliquerait par sa conformation en hélice très rigide qui lui conférerait cette

stabilité en présence d'acide ou de base. Un autre exemple est celui de la gomme adragante étudiée par **Miao, *et al.* (2018)** qui présente une stabilité sur une large plage de pH contrairement aux autres gommes polyélectrolytes de l'étude, ce qui pourrait s'expliquer par le fait que la fraction hydrosoluble de cette gomme (la tragacanthine) est principalement neutre (**López-Franco, Higuera-Ciapara, Goycoolea, & Wang, 2009**), tout comme les galactomannanes tels que la gomme guar et la gomme caroube, deux polysaccharides neutres qui présentent également une bonne stabilité de leur viscosité en fonction du pH (**Chang, *et al.*, 2017**).

Chapitre 2 : Présentation de l'espèce *Triumfetta cordifolia*

2.1. Taxonomie, localisation, description et usages

2.1.1. Taxonomie

Le genre *Triumfetta* a été proposé en 1703 par Plumier en hommage à John Baptiste Triumfetti de Bologne (Italie), docteur en médecine et à l'époque, directeur de l'herbier national de Rome. Il fut adopté 34 ans plus tard par Linnaeus qui s'intéressa à la description et à la taxonomie de quelques espèces de ce genre (**Lay, 1950**).

Du point de vue taxonomique, le genre *Triumfetta* appartient à l'ordre des Malvales et à la famille des Malvaceae. Les Malvaceae (angiospermes) sont des plantes dicotylédones comportant environ 243 genres et 4225 espèces (**Wang, Moore, Wang, Zhu, & Wang, 2021**). Leur taxonomie ne fait pas l'unanimité (**Taia, 2009**). La plus probable est la classification phylogénique de l'APG (Angiosperm Phylogeny Group) ayant connu plusieurs éditions, notamment **APG I (1998), APG II (2003), APG III (2009)** et **APG IV (2016)**, qui situe les Malvaceae à la tête d'une famille constituée des trois ex-familles que sont les Bombacaceae, les Sterculiaceae et les Tiliaceae (dans laquelle était classé autrefois le genre *Triumfetta*).

Le genre *Triumfetta* comporte approximativement plus de 150 espèces localisées dans diverses régions du monde (**Lay, 1950**) notamment en Amérique (**Cardoso, Fernandes-Júnior, & Gil, 2022 ; Howard, 1989 ; Jiménez-Ramírez, González-Martínez, & Rios-Carrasco, 2016**), en Asie, en Afrique tropicale (**Brink & Achigan-Dako, 2012 ; Carney, 2003)** et en Océanie (**Rye, 1994**).

2.1.2. Description

Triumfetta cordifolia est un arbuste qui se développe principalement dans les zones tropicales d'Afrique. Il a une croissance rapide et peut atteindre 2,5 à 5 m de haut. La multiplication se fait soit par enracinement des boutures, soit par germination des

graines avec un taux de germination de 80 à 90% (**Jiofack, 2012**). *T. cordifolia* est en général planté à l'ombre de grands arbres et est très souvent attaché à ceux-ci pour être maintenu droit afin d'éviter la poussée des branches adventices. Selon la période, la plante comporte des fleurs de couleur jaune orangé, donnant par la suite des fruits dont la capsule est recouverte de poils crochus qui s'agrippent aux habits et à la fourrure animale, ce qui en facilite la propagation (**Figure 5**). Elle est ainsi une plante adventice rencontrée dans diverses cultures et difficile à éradiquer (**Ruffo, Birnie, & Tengnäs, 2002 ; Vergiat, 1970**). Cette espèce est également très abondante dans les jachères et est d'ailleurs désignée par certains cultivateurs comme un indicateur de fertilité des sols, indiquant ainsi la période à laquelle une jachère peut être à nouveau cultivée (**Hulstaert, 1966 ; Bangirinama, Bigendako, Havyarimana, & Bogaert, 2011 ; Norgrove & Hauser, 2016**).

Lorsqu'elle est cultivée, la récolte est faite de manière à laisser un bourgeon qui grandira de nouveau par la suite. C'est ainsi qu'un même pied de plante peut être récolté sur une longue durée (**Latham et Mbuta, 2016**). Au moment de la récolte, chaque plant coupé génère plusieurs boutures qui sont plantées à leur tour, faisant l'objet des récoltes futures.

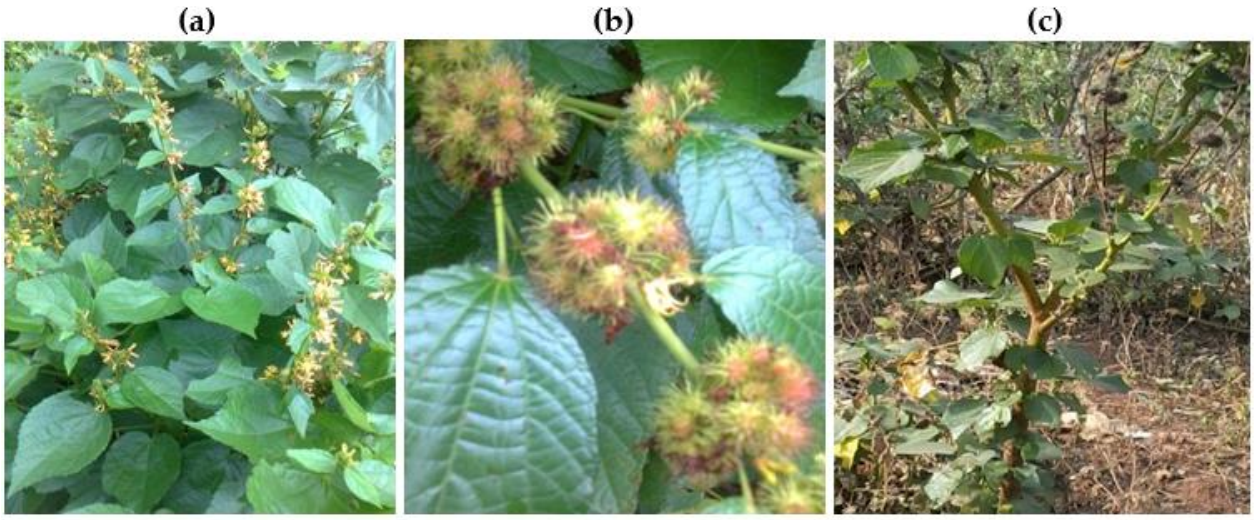


Figure 5 : Photos de l'espèce *T. cordifolia* **(a)** jeûne plante fleurissante ; **(b)** plante portant des fruits ; **(c)** plante mature aux fruits desséchés (source photos : **Fanwa, 2019**)

L'espèce *T. cordifolia* est particulièrement disponible au Cameroun et la demande pour une industrie pourrait facilement être assurée par l'agriculture.

2.1.3. Usages

De nombreuses applications des plantes du genre *Triumfetta* ont été recensées dans diverses régions du monde aussi bien en médecine traditionnelle, dans le domaine alimentaire que dans le domaine artisanal.

A l'Ouest Cameroun, les écorces de *T. cordifolia* tout comme celles de *T. annua* et d'autres espèces voisines, sont infusées dans de l'eau préalablement bouillie puis malaxées et pressées. L'extrait très visqueux obtenu est associé à une composition d'épices très variées, donnant lieu à une soupe gluante appelée *Nkui* (**Figure 6a**) qu'accompagnent le couscous de maïs et un ragoût de légumes le plus souvent enrichi en protéines animales selon la convenance. Ce mets apprécié des Bamilékés* ne rentre pas très souvent dans les habitudes alimentaires quotidiennes, mais est hissé en menu d'or lors des naissances où il devient alors le principal menu quotidien de la jeune maman (qui le consomme bien chaud) en raison des nombreux atouts qui lui sont reconnus (énergétique, facilité d'ingestion, stimulation de la sécrétion du lait maternel, élimination des impuretés résiduelles du post-partum). Ce mets est également servi aux cérémonies de voir-bébé (cérémonies au cours desquelles les familles, amis et collègues des nouveaux parents viennent leur adresser des félicitations et souhaiter la bienvenue au nouveau-né). A l'Est du pays, l'écorce de *T. cordifolia* sert également à la préparation d'une soupe gluante appelée *Mbol* (**Figure 6b**) contenant des morceaux de ''pistache'' moulue (fèves décortiquées de *Cucumeropsis mannii*, une sorte de melon répandu en Afrique) et enrichie en protéines animales (poisson, viande ou crevettes au choix). Le *Mbol* est consommé avec du couscous de manioc (*fufu*) en accompagnement et rentre dans l'alimentation quotidienne des habitants de cette région (**Shippers, 2004 ; Stevels, 1990**). Au Nord Cameroun, ces écorces sont utilisées dans la préparation du *bili-bili*, boisson traditionnelle à base de sorgho (**Figure 6c**) (**Chevassus-Agnes, Favier, & Joseph, 1975 ; Touwang, Nso, & Ndjouenkeu, 2018 ; Saidou, 2012**).

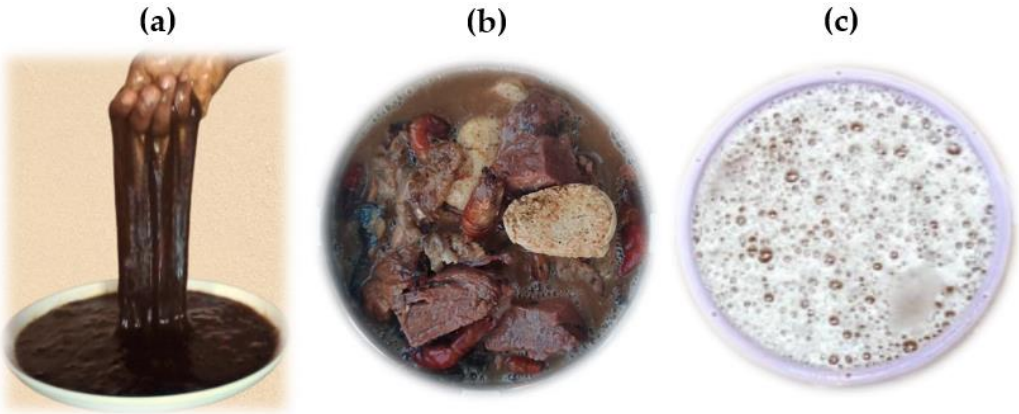


Figure 6 : Images illustratives des principaux usages de la gomme de *T. cordifolia* dans le domaine alimentaire au Cameroun **(a)** *Nkui* ; **(b)** *Mbol* ; **(c)** *Bili-bili* (source photos : **Fanwa, 2024**)

Au Nigéria et en Sierra Leone, l'espèce *T. rhomboideae* encore appelée herbe à panier ou hérisson blanc est utilisée en médecine vétérinaire traditionnelle pour le traitement des chevaux. En effet, l'administration à ces derniers d'un mélange de feuilles d'herbe à panier, du son de céréale et de natron les épargne des vers et des troubles internes tels que la constipation (**Nwude & Hibrahim, 1980**). De même, dans la région frontalière entre la Sierra Leone et le Libéria, les hippopotames pygmées ont une préférence pour les zones de brousse agricole non protégées marquées par la présence de l'espèce *T. cordifolia*, identifiée comme un aliment important pour eux (**Hillers *et al.*, 2017**). Les feuilles, tiges et graines de *T. cordifolia* sont également utilisées au Nigéria pour le traitement des taches cutanées, par application directe après broyage (**Ajibesin, 2012**).

En Angola, la décoction des feuilles de *T. cordifolia* est utilisée durant la grossesse sous forme de purge pour purifier le fœtus (**Göhre, Toto-Nienguesse, Futuro, Neinhuis, & Lautenschläger, 2016**).

Au Congo Brazaville, l'espèce *T. cordifolia* est très réputée auprès de certains féticheurs pour son aptitude à faciliter les accouchements et à activer l'expulsion du placenta. Ce remède, également employé pour le traitement de la stérilité féminine, est en fait un mélange d'eau et de jus de feuilles ou de racines. Les écorces broyées au mortier et associées au vin de palme soulagent le patient qui les ingère des affections broncho-pneumoniques (**Bouquet, 1969**). Les feuilles en décoction tout comme celles de *T.*

rhomboideae y sont également employées comme préparations analgésiques et psychotropes (**Banzouzi, Makambila-Koubemba, Prost, Mbatchi, & Abena, 2008**).

En République Démocratique du Congo, *T. cordifolia* est abondante dans les jachères et son écorce est employée comme courroie pour le portage des hottes. Les feuilles écrasées, associées à de l'eau permettent d'obtenir une potion visqueuse qui est employée pour calmer les coliques. Ingérée en grande quantité, cette potion est un vomitif servant d'antidote contre les ignames vénéneuses (**Hulstaert, 1966**). *T. cordifolia* y est également utilisé en médecine alternative pour le traitement des cancers (**Kadima, Marhegeko, Kasali, & Mugaruka, 2016**).

En Équateur, les feuilles de *T. cordifolia* sont employées pour l'hygiène dentaire tandis que celles de *T. rhomboideae* en infusion sont employées en lavement pour guérir les coliques (**Staner et Boutique, 1937**).

En Uganda, les feuilles, fleurs et fruits de *T. tomentosa* ainsi que les feuilles de *T. rhomboideae* interviennent dans le régime alimentaire des Gorilles du Parc National de Bwindi en raison de leur valeur nutritive (**Rothman, Plumptre, Dierenfeld, & Pell, 2007**).

En Guinée, les cendres des feuilles de *T. cordifolia* étaient employées pour fabriquer du savon et de l'indigo. Un extrait de feuilles permet de soigner l'asthénie, le marasme, l'hépatite, la dysenterie. En infusion, les fleurs sont employées en lavement comme purgatif ; broyées et mélangées à l'eau, elles agissent contre les nausées. Certains guérisseurs attribuent également à cette plante un pouvoir mystique et l'emploient en cas de possession ou de délire (**Brink, & Achigan-Dako, 2012**).

Au Bangladesh, *T. rhomboideae* est employée en médecine traditionnelle comme astringent, l'écorce et les feuilles fraîches agissent contre la diarrhée et la dysenterie, les fleurs en friction avec du sucre et de l'eau atténuent les douleurs dues à la gonorrhée (**Parul, Kundu, & Saha, 2013**).

Au Rwanda, les feuilles de *T. cordifolia* broyées et macérées dans de l'eau sont employées pour le traitement des maladies hépatiques (**Mukazayire *et al.*, 2011**).

Les applications traditionnelles dans le domaine des fibres sont également remarquables. En effet, l'écorce de *T. cordifolia*, après rouissage, est employée dans la confection des cordes de grande résistance pouvant servir de ceinture pour grimper aux arbres comme le palmier pour la récolte du vin de palme par exemple. On en fait également des cordes d'arc et des lignes de pêche, des sacs, des paniers, des balais, des nattes, des costumes de danse traditionnelle. Ces fibres de haute qualité, comparables à celles du jute étaient autrefois importées depuis la République Démocratique du Congo en destination de la Belgique pour la fabrication de sacs et matériel d'emballage (**Brink, & Achigan-Dako, 2012**).

2.2. Travaux scientifiques antérieurs sur la plante en général

Les études antérieures menées sur l'espèce *T. cordifolia* et même sur l'ensemble du genre Triumfetta ne sont pas nombreuses. La plupart d'entre elles est focalisée sur les aspects phytochimique et biologique visant à l'isolement/identification des métabolites secondaires de la plante et l'évaluation de leur activité biologique, généralement sur des extraits non aqueux par des solvants organiques.

Sandjo et ses collaborateurs ont axé leurs travaux sur l'extraction et l'isolement des métabolites secondaires des tiges et des feuilles des espèces sauvage et cultivée de *T. cordifolia* (extraction au mélange chlorure de méthylène-méthanol 1:1 sauf pour les tiges de l'espèce sauvage extraites au méthanol) . Pour ce qui est de l'espèce sauvage, cette étude a permis d'identifier dans les tiges deux nouveaux composés de la classe des céramides (triumfettamide et triumfettoside Ic), ainsi que d'autres composés connus des familles des triterpènes, stérols et sphingolipides (**Sandjo, Hannewald, Yemloul, Kirsch, & Ngadjui, 2008**) ; quant aux feuilles, deux nouveaux dérivés triterpénoïdes (triumfettosterol Id triumfettosaponine) en ont été isolés en plus d'un mélange de stérols (**Sandjo *et al.*, 2009**). L'espèce cultivée quant à elle a révélé dans les tiges la présence de céramides (dont le triumfettamide précédemment isolé des tiges

de l'espèce sauvage) et d'autres dérivés stérols et triterpéniques ; et dans les feuilles la présence de β-carotène, deux triterpènes et d'un acide gras (**Sandjo *et al.*, 2010**). L'évaluation des activités biologiques de ces métabolites secondaires et de quelques produits d'hémisynthèse a permis de mettre en évidence des activités anti-inflammatoire, antimicrobienne et analgésique (**Sandjo *et al.*, 2009 ; 2010**) ; une activité cytotoxique à l'égard du fibrosarcome humain HT1080 (**Putz, Lazea, & Sandjo, 2011 ; Sandjo, Rincheval, Ngadjui, & Kirsch, 2011**) et même une activité anti-VIH potentielle due à l'acide maslinique et à l'acide bétulinique (**Sandjo *et al.*, 2008**).

Par ailleurs, le criblage phytochimique de l'extrait obtenu par percolation au méthanol des feuilles de *T. cordifolia* effectué par **Koto-te-Nyiwa *et al.* (2014)** a révélé l'absence d'alcaloïdes, la présence de flavonoïdes, de quinones, de tanins, de terpénoïdes et de stéroïdes qui lui confèrent des propriétés antioxydantes. Ces résultats sont corroborés en partie par ceux de **Borokini & Omotayo (2012)** qui ont également décelé dans les feuilles de *T. cordifolia* (par tests colorimétriques sur la poudre des feuilles) la présence de tanins, de saponines, de stéroïdes, de terpènes, de flavonoïdes, de glycosides cardiotoniques et même d'alcaloïdes, toutes ces familles de composés ayant également été décelées dans l'extrait aqueux par des méthodes colorimétriques et d'obtention de précipités (**Maniepi *et al.*, 2022**).

Nwafor, Ekpo, Ajibesin, & Bala (2011) ont montré que les extraits éthanoliques des fruits de *T. cordifolia* présentent des effets anti-diarrhéique et antiulcéreux. L'analyse phytochimique des fractions de ces extraits a révélé la présence de tanins, d'alcaloïdes, de flavonoïdes et de glycosides cardiaques. Les mécanismes proposés associent ces effets à l'action des extraits sur les mécanismes cholinergiques et adrénergiques ainsi qu'à leurs métabolites secondaires, en particulier les flavonoïdes et tanins.

Le mucilage de l'écorce (extrait aqueux) quant à lui a révélé un effet hypolipidémique ainsi qu'une activité antioxydante sur des rats hyperlipidémiques induits par le Triton WR-1339 (**Woguia *et al.*, 2012**). De même, l'extrait aqueux de la tige administré à des cobayes enrichis en matières grasses par supplémentation d'huile de palmiste à leur

régime alimentaire à raison de 1 mL/jour pendant 21 jours, a induit une perte de poids significative, une baisse du taux de cholestérol, ainsi qu'un effet anti-hyperlipidémique (**Ngondi, Makamto, Etame, & Oben, 2006**). Des résultats similaires ont été obtenus par la même équipe dans un autre travail dont l'expérimentation sur des rats a révélé, en plus des propriétés ci-dessus, une activité hypoglycémiante des extraits des feuilles et écorces de *T. cordifolia* (**Fomekong, Ngondi, Momo, & Oben, 2009**).

Par ailleurs, l'extrait de *T. cordifolia* dans un système éthanol/eau (70:30, v/v) à chaud a exhibé une activité antifongique à l'égard d'un champignon du genre *Aspergillus parasiticus* NRRL 2999 évoluant dans un milieu de culture contenant des levures et du sucrose (**Olojede, Engelhardt, Wallnofer, & Adegoke, 1993**). De même, **Ogundajo, Ndukwe, Owolabi, & Setzer (2021**) se sont intéressés à la composition et à l'activité antifongique de l'huile essentielle des feuilles de *T. cordifolia* obtenue par hydrodistillation, dont la GC-MS a révélé la présence majoritaire d'aldéhydes gras (pentadécanal et (*E*)-hexadécatrienal). Cette huile essentielle a présenté une bonne activité inhibitrice contre les souches *Cryptococcus neoformans* (ATCC 24607) et *Candida albicans* (ATCC 18804) et une inhibition modérée contre *Aspergillus niger* (ATCC 16888).

En outre, les chercheurs s'intéressent de plus en plus aux fibres des écorces de *T. cordifolia* qui présentent d'ailleurs de bonnes propriétés mécaniques et de similitudes à des fibres de renom telles que celles de bananier et de jute, avec des applications prometteuses dans la fabrication de matériaux composites (**Mewoli *et al.*, 2020 ; Mewoli *et al.*, 2023 ; Senwitz *et al.*, 2016 ; Soppie *et al.*, 2023).** Des conclusions similaires ont été reportées par **Nkapleweh *et al.* (2022)** après la caractérisation physico-chimique et mécanique des fibres de *Triumfetta pentandra*, une espèce voisine.

L'analyse chimique de l'écorce de *T. cordifolia* effectuée par **Saidou (2012)** a révélé de faibles teneurs en protéines et lipides, une teneur considérable en matières minérales et une prédominance en sucres (74 g pour 100 g de matière sèche) dont 19% de sucres libres et 55% de gommes, tel qu'indiqué dans le **Tableau 2** ci-dessous :

Tableau 2 : Composition chimique de l'écorce de *T. cordifolia* (Saidou, 2012)

Composant	Quantité (g/100 g de matière sèche)
Matières sèches	89,3 ± 2,49
Sucres totaux	74,11 ± 1,09
Sucres libres	19,15 ± 0,04
Gommes	54,96 ± 2,15
Protéines	07,21 ± 0,01
Lipides	2,18 ± 0,132
Fibres brutes	5,30 ± 0,01
Cendres	10,51 ± 0,58
Calcium	$(943.02 \pm 16.41) \times 10^{-3}$
Magnésium	$(511.65 \pm 9.03) \times 10^{-3}$
Potassium	$(271.09 \pm 8.51) \times 10^{-3}$
Sodium	$(404,35 \pm 5,50) \times 10^{-3}$
Phosphore	$(61,05 \pm 4,42) \times 10^{-3}$
Fer	$(73,491 \pm 0,38) \times 10^{-3}$

Il ressort de cette caractérisation que l'écorce de *T. cordifolia* renferme majoritairement des gommes (extrait aqueux) qui ont à ce jour fait l'objet de rares études scientifiques poussées.

2.3. Travaux scientifiques antérieurs sur la gomme de *Triumfetta cordifolia*

La littérature recense deux principaux auteurs qui se sont intéressés en 2012 à l'extraction et à la caractérisation de la gomme de l'écorce de *T. cordifolia*.

Le premier auteur Saidou, qui en a fait une étude intéressante au cours de ses travaux de thèse en 2012, a dans un premier temps, effectué une analyse chimique de la gomme extraite à chaud (eau à 50 °C) des écorces préalablement séchées à 45 °C pendant 24 h (en tout 5 extractions successives). Les résultats de cette analyse ont confirmé la prédominance en polysaccharides avec notamment 80,3 et 87,7% de polysaccharides par rapport à la matière sèche pour les extraits bruts et purifiés respectivement. La chromatographie liquide haute performance (HPLC) après hydrolyse de la gomme et la résonance magnétique nucléaire (RMN) des extraits purifiés ont permis d'identifier cinq oses notamment le rhamnose, le galactose, le mannose, l'arabinose et le glucose, ainsi que deux acides uroniques dont l'acide glucuronique et l'acide galacturonique.

Woguia *et al.* (2012) ont obtenu le même profil par chromatographie en phase gazeuse, avec en plus des traces de xylose (environ 1%), et une prédominance en rhamnose (41%), galactose (24%) et acide galacturonique (17,5%) dans des proportions 2:1:1 suggérant un polysaccharide de type rhamnogalacturonane; l'acide glucuronique, le glucose, le mannose et l'arabinose ayant des proportions respectives d'environ 10, 3, 2 et 1,5%, exprimées en pourcentages molaires relatifs. Cependant, le fait que **Saidou (2012)** ait caractérisé séparément des extraits partiels issus de 5 extractions successives, en plus de l'absence de précision sur le type de pourcentage exprimé rendent complexe la comparaison du point de vue quantitatif. Néanmoins, l'analyse des données de ces extraits séparés, laisse transparaître un désaccord remarquable, notamment la prédominance en glucose dans tous les extraits (23,75% de l'extrait 1; 20,52% de l'extrait 2 ; 18,59% de l'extrait 3; 18,04% de l'extrait 4 et 22,45% de l'extrait 5), suivi de l'acide galacturonique (21,55% de l'extrait 1; 18,90% de l'extrait 2 ; 14,43% de l'extrait 3; 12,05% de l'extrait 4 et 7,54% de l'extrait 5), le galactose ayant une plus faible proportion (7,75% de l'extrait 1; 4,68% de l'extrait 2 ; 13,20% de l'extrait 3; 4,25% de l'extrait 4 et 2,84% de l'extrait 5).

Les caractéristiques macromoléculaires de la gomme extraite ont été étudiées par chromatographie d'exclusion stérique à triple détection (un réfractomètre différentiel, un viscosimètre à perte de charge et un détecteur laser de diffusion de lumière multi-angles). Les principaux résultats sont regroupés dans le **Tableau 3** et comparés aux caractéristiques macromoléculaires d'autres gommes.

Tableau 3 : Caractéristiques macromoléculaires de la gomme de *T. cordifolia* en comparaison à celles d'autres gommes

Gomme	Mw (Da)	Mn (Da)	Ip	[η] (dl·g^{-1})	Rg (nm)	Référence
T. cordifolia[a]	4,07 × 10^6	3,05 × 10^6	1,3	18,33[b]	184,30	**Saidou, 2012**
Caroube	1,05 × 10^6			12,6[c]	127	**Picout, Ross-Murphy, Jumel, & Harding, 2002**
Tara	2,25 × 10^6			14,2[c]	141	
Xanthane	4,2 × 10^6			74,0[d]	155	**Capron, Brigand, & Muller, 1997**
A. senegal	6,8 × 10^5	3,4 × 10^5	2,0	0,23[e]	30,8	**Lopez-Torrez, Nigen, Williams, Doco, & Sánchez, 2015**
A. seyal	8,2 × 10^5	5,3 × 10^5	1,5	0,17[e]	17,1	

[a] fraction de polysaccharides de taille ≥ 10^4 Da
[b] ($NaNO_3$ 0.1 M; 30°C)
[c] (H_2O, 25°C)
[d] (NaCl 0,01 M; 25°C)
[e] ($LiNO_3$ 0,1M; 30°C)

La viscosité des polyélectrolytes (*T. cordifolia,* xanthane, *A. senegal et A. seyal*) recensés dans le **Tableau 3** ci-dessus a été évaluée en présence de sels ce qui a contribué à réduire les tensions dues à l'effet polyélectrolyte et à les rapprocher des polymères neutres, notamment les galactomannanes (Caroube et Tara) pour lesquels la viscosité a été déterminée simplement dans l'eau. Une relation de proportionnalité entre la viscosité intrinsèque des polymères et leur masse molaire moyenne viscosimétrique a été évoquée plus haut à travers l'équation de Mark-Houwink-Sakurada (**Eq. 3**), mais cette proportionnalité peut s'étendre à la masse molaire moyenne en masse et on peut voir que les différents polysaccharides présentés dans ce tableau ont une viscosité qui augmente avec Mw. L'exception est faite avec *A. sénégal* qui avec un Mw plus petit que celui d'*A. seyal*, présente une viscosité intrinsèque plus élevée, certainement du fait de son indice de polydispersité élevé.

Il existe également une relation de dépendance entre la masse molaire et le rayon de giration (**Eq.10**, **Burchard, 1999**).

$$\boldsymbol{R_g = K' M^{v}} \qquad (\boldsymbol{Eq.10})$$

K' étant une constante et **v** un paramètre qui dépend de la qualité du solvant et de l'architecture conformationnelle, allant par exemple de 0,33 pour les sphères dures à 1,0 pour les tiges rigides.

Cette dépendance des constantes vis-à-vis du système polymère-solvant étudié est plus sensible en ce qui concerne le rayon de giration et on peut effectivement voir que les rayons de giration des polymères présentés ne suivent pas une évolution généralisée par rapport au poids moléculaire. Par exemple la gomme de *T. cordifolia* a une masse molaire moyenne un peu plus faible que celle de la gomme xanthane mais présente pourtant un rayon de giration plus élevé, ce qui signifie que dans les conditions de solvant étudiées, les chaînes macromoléculaires au sein de la gomme de

T. cordifolia seraient dans une conformation bien étendue ce qui leur fait occuper un plus grand espace/volume que celles de la gomme xanthane qui seraient dans une conformation un peu plus compacte, d'où leur rayon de giration plus faible. Cela est d'ailleurs justifié par le coefficient de Huggins rapporté dans l'étude de **Capron *et al.* (1999)** dont la valeur k'= 0,6 (>0,5) suggère que les interactions polymère-polymère commencent à dominer sur les interactions polymère-solvant.

Outre ces caractéristiques macromoléculaires, **Saidou (2012)** a déterminé la concentration critique de recouvrement par le tracé de la viscosité relative en fonction de la concentration de la gomme pour laquelle il a obtenu la valeur C* = 0,12 g/L. En plus d'un nombre très limité de points expérimentaux sur ce tracé (ce qui rend approximative la détermination du C*), le fait que cette délimitation du régime dilué ait été faite en milieu aqueux, sans écrantage préalable des charges du polyélectrolyte, est également à déplorer puisque la gomme se trouve ainsi dans des conditions de mauvaise solvatation.

Saidou a par la suite étudié l'influence des facteurs du milieu sur la viscosité de la gomme à cette concentration. Les résultats suivants ont été obtenus **Saidou (2012)**:

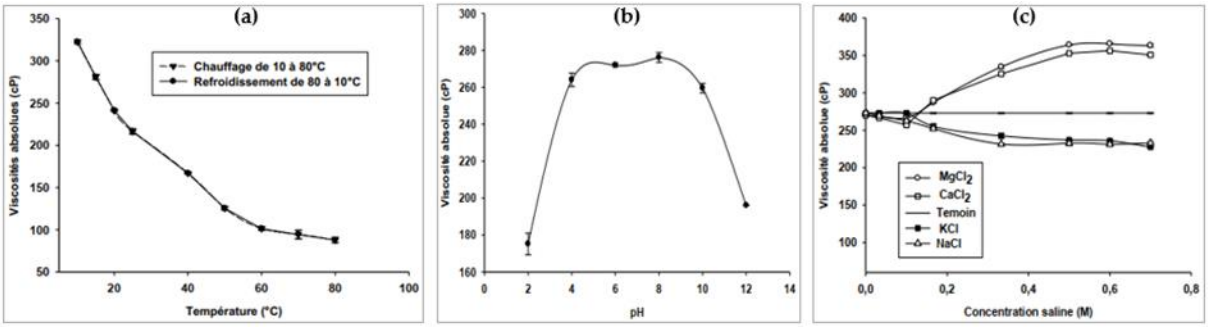


Figure 7 : Influence des facteurs du milieu sur la viscosité de la gomme de *T. cordifolia.* **(a)** Effet de la température (rampes réversibles) ; **(b)** Effet du pH ; **(c)** Effet de la nature et de la concentration saline (Extrait de **Saidou, 2012**)

- Influence de la température sur la viscosité : la viscosité varie réversiblement en fonction de la température sur la gamme de 10 à 80 °C, avec une perte de de viscosité de 73% au chauffage, passant de 322 à 87 mPas (**Figure 7a**), qui n'est ni le résultat d'une dégradation de la gomme, ni le résultat d'un changement

conformationnel. L'absence de transition conformationnelle a été confirmée par l'allure linéaire de la courbe d'Arrhénius-Frenkel-Eyring. La baisse réversible de la viscosité a été attribuée à l'affaiblissement des interactions intermoléculaires sous l'effet de l'augmentation de la température, lesquelles interactions se régénèrent à nouveau au refroidissement.

- Influence du pH sur la viscosité : un pic de viscosité a été observé pour des pH compris entre 4 et 9, avec une baisse remarquable de la viscosité de part et d'autre de cette gamme de pH (**Figure 7b**). L'évaluation de la teneur en sucres libres aux différents pH testés (2-12) n'a pas montré de différence significative, permettant ainsi de conclure que les variations de la viscosité sous l'effet du pH ne résultent pas de la dégradation du polysaccharide, mais plutôt d'un changement de conformation.
- Influence de la nature et de la concentration saline : en présence de sel monovalents (NaCl et KCl), une diminution de viscosité a été observée, contre une augmentation en présence des divalents ($CaCl_2$ et $MgCl_2$) (**Figure 7c**). Le premier cas a été attribué à l'écrantage des charges par les contre-ions monovalents ajoutés qui à forte concentration induisent la perte de conformation étendue de la gomme en solution suivie de sa précipitation, résultant en une baisse significative de viscosité. Le second cas a été attribué à la création des interactions inter- et intramoléculaires par les sels divalents, avec formation de zones de jonction qui s'accompagnent d'enchevêtrements et de chevauchements contribuant à la formation d'un réseau tridimensionnel.

Dans une autre gamme de concentration, la caractérisation rhéologique de l'extrait le plus concentré (0,8 g/L) a révélé que la gomme présente un comportement rhéofluidifiant, viscoélastique de type gel faible (G' trois fois plus grand que G''), non thixotrope et à contrainte seuil (0,5 Pa). De plus, la valeur de viscosité Newtonienne obtenue aux faibles taux de cisaillement comparée à celles d'autres gommes de la littérature, précisément des gommes industrielles, a permis de conclure que la viscosité

de *T. cordifolia* est de plus de 100 fois supérieure à celle de ces gommes, sur la base des données suivantes (**Saidou, 2012**): *T. cordifolia* **(η_0 = 100 Pa·s** pour une concentration de **0,8 g/L**); xanthane (η_0 = 0,12-0,3 Pa·s pour des concentrations de 1 à 3 g/L; η_0 = 0,9 Pa·s à 5 g/L); gomme arabique (η_0 = 0,03 Pa·s à 5 g/L); gomme guar (η_0 = 0,5-0,6 Pa·s à 5 g/L); gomme de caroube et karaya (η_0 = 1-1,3 Pa·s à 10 et 4 g/L respectivement).

En outre, l'étude de l'effet du séchage sur les propriétés rhéologiques de la gomme a démontré que le séchage des écorces à des températures ne dépassant pas 60 °C n'altère pas la qualité de la gomme qui peut donc être exploitée aussi bien sous sa forme sèche que sous sa forme fraîche (**Saidou *et al.*, 2013**).

Les activités émulsifiante et stabilisante de l'extrait aqueux obtenu à 60 °C à partir de la poudre d'écorce de *T. cordifolia* préalablement séchées au soleil, ont été évaluées. La solution de gomme préalablement déprotéinée et dialysée à l'eau a ensuite été émulsionnée en réalisant le mélange huile de coton-solution de gomme dans les proportions 50/50 (v/v) à des concentrations variées. L'activité émulsifiante et la stabilité des émulsions ont été évaluées d'après la méthode décrite par **Muschiolik (1991)**. Le système solution de gomme-huile de coton aurait été mélangé à 1000 trs/min pendant 1 min. Le manque d'informations sur le type d'équipements utilisés, l'ordre d'ajout des phases, l'apparence et la texture des émulsions obtenues (...) est à déplorer. Une part du mélange obtenu aurait été centrifugée à 1000 g pendant 10 min et l'activité émulsifiante a été déduite du volume de la couche qui reste émulsionnée après centrifugation ; la stabilité des émulsions a été évaluée de la même manière en chauffant au préalable l'émulsion à 80 °C pendant 15 minutes. Les résultats ainsi obtenus par **Saidou, Tchatchueng, Ndjouenkeu, & Roux (2011)** sont présentés à la **Figure 8**.

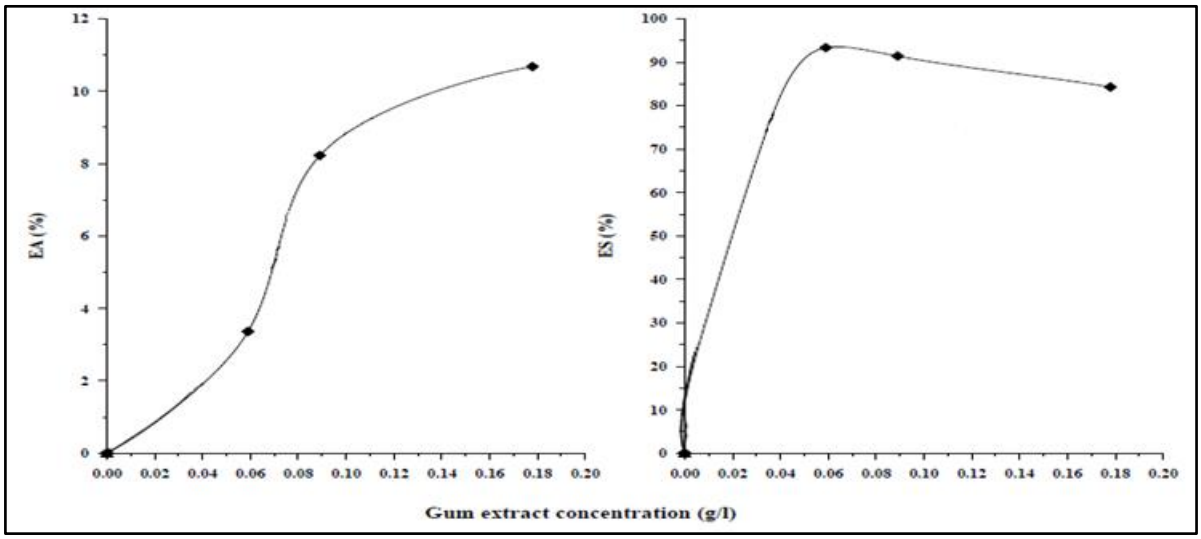


Figure 8 : Activité émulsifiante (EA) et stabilisante (ES) de la gomme de *T. cordifolia* en fonction de sa concentration (adapté de **Saidou *et al.*, 2011**)

Il en ressort que la gomme a un pouvoir émulsifiant qui augmente avec sa concentration dans le milieu, et un pouvoir stabilisant capable de maintenir stable jusqu'à 90% de l'émulsion lorsque celle-ci est chauffée à 80 °C (**Saidou *et al.*, 2011**).

Les essais de valorisation de la gomme de *T. cordifolia* dans le domaine alimentaire ont démontré un intérêt en panification où la gomme incorporée aux pâtes à beignets à base de farine de maïs et de sorgho a induit une amélioration du gonflement des pâtes et des propriétés sensorielles des beignets d'une part (**Saidou, 2012**); d'autre part, la possibilité d'utiliser la gomme comme substitut partiel du gluten dans des pâtes alimentaires et du pain à base de farines de blé et de manioc a également été démontrée (**Saidou *et al.*, 2021**). Dans une autre étude, Saidou et ses collaborateurs ont mis en évidence des interactions synergiques avec l'alginate aussi bien en milieu aqueux qu'en présence d'une solution de calcium chlorure 2 mM, avec formation d'importants agrégats. Cette synergie, attribuée à la flexibilité de la gomme et à sa nature chargée, a laissé entrevoir de potentielles applications dans le domaine de l'encapsulation (**Nkenmogne Kamdem, Saidou, Ngassoum, & Ndjouenkeu, 2020 ; Balingui, Nkenmogne, Ngassoum, & Talla, 2023**). **Woguia *et al.* (2012)** ont par ailleurs démontré l'efficacité de la gomme de *T. cordifolia* dans la réduction de la peroxydation lipidique.

En outre, nous avons au cours de nos travaux de master en 2014, démontré le caractère filmogène de la gomme de *T. cordifolia* à travers l'élaboration de films plastifiés au glycerol (travaux non publiés).

2.4. Analyse critique des principales données recensées sur la gomme de *T. cordifolia*

Il ressort de cette revue de littérature sur la plante de *T. cordifolia* en général, et sur sa gomme, qu'il s'agit d'une ressource originale présentant de nombreux atouts. En particulier, les travaux scientifiques précédemment menés sur celle-ci ont permis de mettre en évidence de nombreuses propriétés particulièrement intéressantes au niveau des applications. Ainsi,

- Les travaux de Saidou et collaborateurs ont fourni les principales connaissances de base sur la gomme de *T. cordifolia*, notamment le profil monosaccharidique, la viscosité intrinsèque, la distribution des masses moléculaires, l'influence de divers paramètres sur la viscosité des solutions diluées (séchage, température, pH, nature et concentration des sels) et quelques paramètres rhéologiques en solutions plus concentrées, qui sont très utiles en termes de caractérisation de polysaccharides. Cependant, le fait qu'ils aient travaillé sur des extraits partiels de la gomme plutôt que sur un extrait global de celle-ci rend complexe l'interprétation de certains résultats et leur comparaison à d'autres travaux.

  De même, au regard du procédé d'extraction effectué à chaud (50 °C) qui a été précédé du séchage des écorces et d'une étape de délipidation, et suivi de deux autres étapes: l'hydrolyse à la pepsine et la dialyse afin d'éliminer les protéines d'une part, les molécules de faible masse molaire et minéraux libres d'autre part, on peut se demander si une extraction à froid n'aurait pas permis une simplification de ce procédé d'extraction en réduisant certaines étapes, par exemple, les étapes d'élimination des lipides, celles de la digestion des protéines et leur élimination, puisqu'à qu'à froid leur passage en solution aurait été limité.

- Les essais d'évaluation des activités émulsifiante et stabilisante de la gomme effectués par **Saidou *et al.* (2011)** sont particulièrement intéressants, même si l'absence de précisions sur les protocoles de formulation et de caractérisation est à déplorer. Les émulsions sont en effet sensibles à de nombreux facteurs, allant des conditions de formulation à l'usage, en passant par le conditionnement et le stockage. Il sera donc intéressant d'étayer tout cela de manière plus claire.
- Le fait que les travaux de **Saidou (2012)** attribuent une viscosité au moins 100 fois supérieure à celles des gommes conventionnelles de la littérature (xanthane, guar, karaya, caroube) pour des concentrations du même ordre de grandeur et même plus élevées semble assez particulier. Il est en effet très peu commun de trouver des substances qui modifient de manière aussi spectaculaire la viscosité de l'eau à de si faibles concentrations (moins de 1 g/L). Il serait donc judicieux de vérifier si cet ordre de grandeur est réel ou s'il s'agirait d'une erreur d'unité dans l'expression des concentrations de gomme utilisées.

- En outre, l'efficacité de la gomme de *T. cordifolia* contre la peroxydation lipidique, tel que démontré par **Woguia *et al.* (2012)** pourrait être intéressant dans des formulations à base de corps gras insaturés qui se trouveraient alors protégés du rancissement grâce à l'effet antioxydant de la gomme.

- Par ailleurs, le caractère filmogène de la gomme de *T. cordifolia* a été démontré pendant nos travaux de master par élaboration de films biodégradables plastifiés au glycérol (**Figure 9**), la solution à mouler étant constituée d'un mélange de 3% de poudre de gomme de *T. cordifolia*, 95,8% d'eau distillée et 1,2% de glycérol.



Figure 9 : Films à base de gomme de *T. cordifolia,* plastifiés au glycérol (**Fanwa, 2015, travaux non publiés**)

Ce caractère filmogène est très intéressant puisque c'est une propriété très recherchée dans les domaines cosmétique, pharmaceutique, agro-alimentaire, peinture, ... Les agents filmogènes sont par exemple utilisés pour élaborer des films d'enrobage à usages variés à l'exemple des enrobages alimentaires qui protègent les aliments de l'oxydation, de l'humidité, des dommages physiques, ainsi que d'autres formes de détérioration chimique ou biologique (**Han, 2014**); De même, l'enrobage des comprimés dans le domaine pharmaceutique aide à améliorer entre autres le goût, l'odeur et la couleur du médicament, la facilité d'ingestion par le patient, la stabilité du produit, la résistance mécanique de la forme galénique; à protéger le médicament de la lumière, l'humidité, l'oxygène, de l'environnement gastrique et de l'interaction avec d'autres ingrédients; à modifier les propriétés de libération du médicament (**Knop, 2017; Shaikh, O'Brien, Croker, & Walker, 2018**) incorporés aux formulations cosmétiques, ils agissent en formant un film protecteur qui retarde l'évaporation de l'eau, maintenant ainsi la peau bien hydratée (**Infante, Leite, & Maia Campos, 2022**). Ils constituent également une bonne alternative aux formulations conventionnelles pour l'administration des médicaments par la peau et agissent comme colle tissulaire dans le traitement des plaies (**Kathe, & Kathpalia, 2017**). Ce caractère filmogène de la gomme de *T. cordifolia* pourrait constituer une bonne alternative verte aux substances synthétiques telles que les acrylates largement utilisés entre autres comme agents filmogènes dans diverses industries (**Ajekwene, 2020 ; Zeng *et al.*, 2013**), et pourtant irritants et fortement allergisants, parfois à l'origine des dermatites de contact (**Kucharczyk, *et al.*, 2021 ; Sasseville, 2012**)

Chapitre 3 : Généralités sur les émulsions

3.1. Formulation et stabilisation des émulsions

Les émulsions sont des dispersions colloïdales constituées de deux phases liquides non miscibles, l'une (phase dispersée ou discontinue) étant finement dispersée dans l'autre (phase dispersante ou continue) sous forme de gouttelettes (**Travis, 1926**). On en distingue plusieurs types : des émulsions dites simples tels que les systèmes huile dans eau (O/W) ou eau dans huile (W/O) ; des émulsions dites multiples à l'exemple des systèmes doubles huile dans eau dans huile (O/W/O) ou eau dans huile dans eau (W/O/W) qui sont en fait des émulsions d'émulsions (**Tadros, 2013**). Ces systèmes sont thermodynamiquement instables en raison de leur énergie de surface élevée qui rend le processus d'émulsification (création de nouvelles zones de l'interface eau-huile) non spontané, le processus spontané étant celui qui tend à minimiser l'aire de cette interface, lui-même favorisé par les interactions attractives de type van der Waals. Afin d'assurer à ces systèmes une stabilité cinétique, on a recours à des agents de surface communément appelés émulsifiants qui, en s'adsorbant à l'interface, réduisent d'une part la tension à l'interface des deux liquides (rendant ainsi plus facile la formation de nouvelles zones de contact), mais aussi créent d'autre part une barrière énergétique entre les gouttelettes formées qui vient contrecarrer les interactions de van der Waals qui ont tendance à provoquer la coalescence des gouttelettes (**Tadros, 2016**). Par ce mécanisme, les émulsions acquièrent une certaine stabilité dans le temps (**Figure 10**).

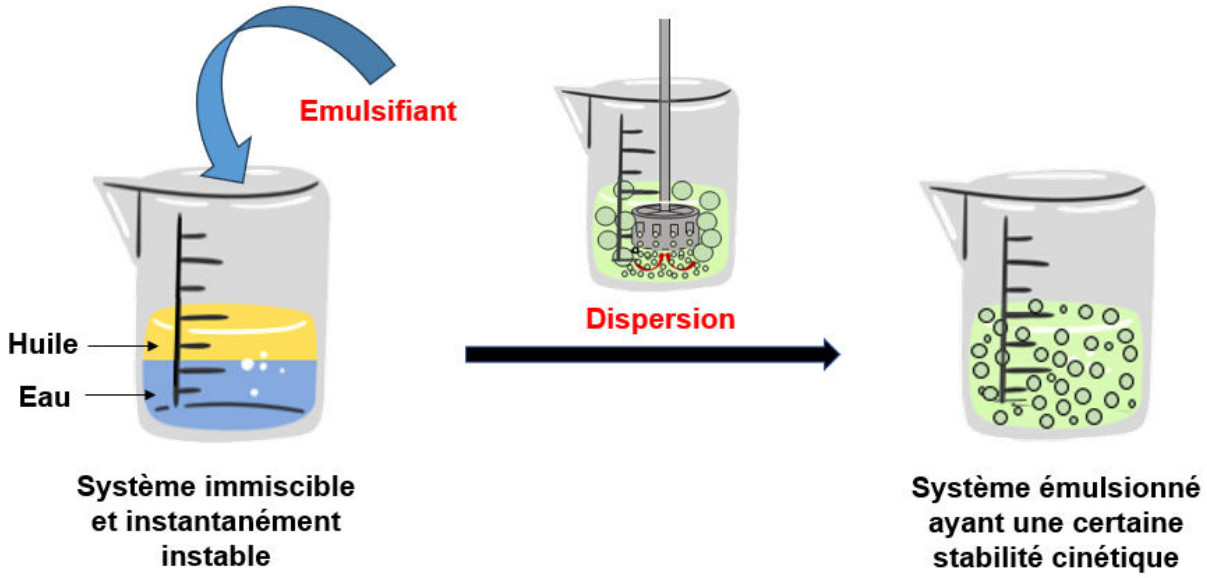


Figure 10 : Action de l'émulsifiant sur un système huile-eau instable

Les agents de surface peuvent être des tensioactifs ordinaires qui sont des molécules amphiphiles (ioniques ou non) dotées d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. En fonction de la concentration, elles forment à l'interface des micelles sphériques, cylindriques ou encore des phases cristallines dans certains cas (**Tadros, 2016**). Une autre classe est celle des polymères tensioactifs, qui sont des systèmes macromoléculaires ayant un certain caractère amphiphile leur permettant de s'adsorber à l'interface. Par leur pouvoir viscosifiant, ils augmentent la viscosité de la phase continue, ralentissant ainsi la migration des gouttelettes les unes vers les autres (**Colliat-Dangus, 2015 ; Mikkonen, 2020**). Il peut aussi s'agir de particules solides, à l'origine des émulsions dites de Pickering qui s'implantent à l'interface selon leur mouillabilité à l'égard des deux phases (**Pickering, 1907**).

Notons que les molécules de tensioactifs ont la particularité d'abaisser la tension de surface lorsqu'elles se fixent aux interfaces. La mesure de ce paramètre de tension superficielle ou interfaciale, permet de prédire l'ampleur du caractère émulsionnant de ces molécules, avec notamment l'impact qu'elles pourraient avoir sur la mouillabilité, la taille des gouttelettes et leur dispersion au sein d'émulsions.

Dans le cas des polymères, les mécanismes de stabilisation diffèrent selon leur nature ionique ou neutre, selon qu'ils sont adsorbés à l'interface ou pas. On distingue ainsi :

(1) La stabilisation stérique qui résulte de l'adsorption ou du greffage de macromolécules à la surface des particules/gouttelettes dispersées, créant ainsi autour d'elles une sorte d'enveloppe protectrice qui les sépare les unes des autres (**Napper, 1983**). Les critères d'une bonne stabilisation stérique énoncés par **Tadros (2016)** sont les suivants :

- le recouvrement complet des gouttelettes par les chaînes polymères ;
- un ancrage fort et solide des polymères à la surface des gouttelettes ;
- une grande solubilité et une forte solvatation de la chaîne stabilisatrice, et ;
- une épaisseur de couche adsorbée suffisamment élevée.

(2) La stabilisation électrostatique : lorsque les surfactants adsorbés sont de nature ionique à l'exemple des polyélectrolytes, les gouttelettes deviennent chargées et se trouvent entourées d'une distribution inégale de contre-ions et de co-ions, donnant lieu à une double couche électrique (les ions attachés à la surface formant la couche dite de Stern et le reste, formant la couche diffuse) (**Tadros, 2018**). D'après la théorie énoncée par Derjaguin, Landau, Verwey, et Overbeek (DLVO) l'énergie d'interaction totale entre deux particules rapprochées d'une suspension colloïdale est régie à la fois par les forces attractives de van der Waals (qui tendent à les refusionner) et par les interactions électrostatiques répulsives dues à la double couche électrique (qui tendent à les maintenir séparées) (**Derjaguin & Landau, 1941 ; Verwey, & Overbeek, 1948**). A certaines distances pour lesquelles la composante répulsive l'emporte sur la composante attractive, un maximum d'énergie est obtenu, créant une barrière énergétique qui dépend à la fois du potentiel de surface, de la concentration et de la valence des électrolytes présents. Tant que cette barrière énergétique reste assez élevée pour ne pas être franchie, l'émulsion restera stable. Pour cela les critères suivants doivent être satisfaits (**Tadros, 2018**) :

- le potentiel de surface ou le potentiel zêta doivent être élevés (l'énergie de répulsion étant proportionnelle au carré de ces grandeurs), et ;
- la concentration et la valence des électrolytes en présence doivent être faibles (assurant ainsi une épaisseur de double couche élevée).

Note : Ces deux mécanismes de stabilisation peuvent coexister, donnant lieu à une stabilisation électrostérique. Deux cas peuvent alors être envisagés : celui qui combine polymères non ioniques et particules chargées d'une part, et celui qui combine polyélectrolytes et particules non chargées d'autres part (**Napper, 1983**).

(3) La stabilisation par appauvrissement de polymère libre entre les surfaces des particules lorsqu'elles sont proches les unes des autres (en anglais *depletion stabilization*), pour laquelle ce sont les macromolécules non adsorbées et libres en solutions qui à forte concentration, assurent la stabilisation des particules (à l'opposé de la stabilisation stérique). Cette répulsion induite par les polymères libres en solution résulterait principalement de l'effet d'entropie des extrémités de chaînes polymères (**Feigin & Napper, 1980 ; González García, Nagelkerke, Tuinier, & Vis, 2020 ; Semenov, & Shvets, 2015 ; Zhang *et al.*, 2022**).

3.2. Mécanismes d'instabilité

Les mécanismes de stabilisation développés dans la section précédente octroient aux émulsions une stabilité dans le temps, sur une certaine durée. Ces systèmes n'étant pas figés, la dynamique régie par les interactions entre les différentes entités du système se poursuit et dans ces conditions, les critères en faveur de la stabilité du système ne peuvent être parfaitement satisfaits : l'émulsion évolue alors à une vitesse plus ou moins rapide et subit une déstabilisation qui peut être réversible ou non. Les principaux mécanismes de déstabilisation observés chez la plupart d'émulsions sont les suivants (**Badruddoza, Yeoh, Shah, & Walsh, 2023 ; Tadros, 2016)** :

- le crémage : processus gravitationnel gouverné par la différence de densité entre la phase dispersée ϱ_d et la phase continue ϱ_c, qui survient lorsque $\varrho_d < \varrho_c$.

Il se matérialise alors par le déplacement des gouttelettes vers le haut de l'émulsion, le bas subissant alors une clarification.

- la sédimentation : régie par les mêmes lois que celles du crémage, la sédimentation survient lorsque $\varrho_d > \varrho_c$ et se matérialise par le déplacement des gouttelettes vers le bas de l'émulsion, le haut subissant une clarification. Dans les deux cas, les grosses gouttelettes se déplacent plus vite que les petites.
- la floculation qui résulte de l'agrégation de gouttelettes sans qu'il n'y ait rupture du film protecteur entourant chacune d'elles, maintenant ainsi leur intégrité.
- la coalescence : contrairement à la floculation, la coalescence résulte de la fusion des gouttelettes suite à la rupture de leurs films protecteurs, formant de plus grosses gouttelettes.
- le mûrissement d'Oswald : mécanisme au cours duquel les grosses gouttelettes se développent au dépens des petites suite à la diffusion moléculaire de la phase dispersée à travers la phase continue, du fait de sa solubilité dans celle-ci (les petites gouttelettes étant plus solubles que les grosses). C'est un mécanisme peu commun dont la cinétique est régie par la théorie de Lifshitz-Slezov-Wagner (LSW) dont les critères sont énoncés par **Weers (1998)**.
- l'inversion de phase : mécanisme induisant un changement du sens de l'émulsion, la phase dispersée devenant continue tandis que la phase initialement continue devient dispersée (passage d'une émulsion O/W à une émulsion W/O par exemple).

L'ensemble de ces mécanismes est résumé par la **Figure 11** qui suit :

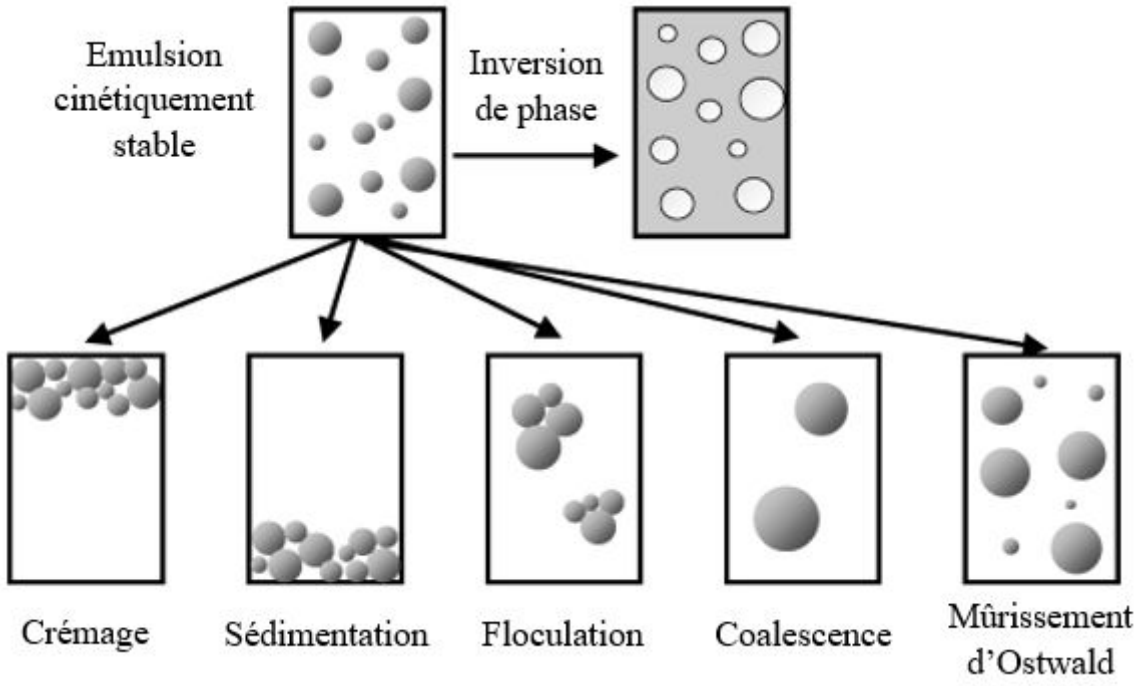


Figure 11 : Principaux mécanismes de déstabilisation des émulsions (adapté d'après **McClements, 2007**)

Dans le but de contrôler la survenue ou non de l'un des mécanismes de déstabilisation au sein des émulsions, celles-ci sont généralement soumises à un suivi de stabilité dans le temps qui s'opère par la mise en œuvre de tests spécifiques à l'exemple des tests visuels, de la microscopie, la diffusion statique de la lumière qui évalue l'évolution de la distribution de tailles des gouttelettes, les mesures de potentiel zéta, les mesures de conductivité, les mesures de pH, des analyses de texture, des mesures rhéologiques ou encore la diffusion statique de la lumière multiple, qui permet de prédire à la fois l'apparition des phénomènes liés soit à la migration des particules soit à une variation de taille de celles-ci (**Badruddoza, Yeoh, Shah, & Walsh, 2023).**

Le caractère multifonctionnel des systèmes émulsionnés les rend applicables à de nombreuses industries telles que les secteurs cosmétique, agroalimentaire, pharmaceutique, … Selon les applications recherchées, les émulsions stabilisées peuvent être soumises à des analyses de texture et à des analyses sensorielles afin de jauger si elles répondent aux critères ciblés pour la satisfaction du consommateur.

Conclusion partie 1

Au terme de ce parcours bibliographique, il ressort que les polysaccharides sont des ressources à fort potentiel dont l'implication dans de nombreux aspects de la vie courante fait que l'on ne peut s'en passer. En particulier, bon nombre d'entre eux ont démontré leur rôle dans la formation et la stabilisation d'émulsions à usages variés, avec un atout supplémentaire que confère leur caractère bio qui préserve la santé humaine et environnementale. Ceux d'origine végétale ont un bonus puisqu'ils satisfont aussi bien les modes de vie particuliers tels que végétarisme et véganisme.

Les solutions de polysaccharides et celles de polyélectrolytes en particulier sont des systèmes assez complexes dont la compréhension et la maîtrise des propriétés nécessitent une caractérisation approfondie et variée. L'étude de l'écoulement et de la déformation de ces systèmes, la délimitation de leurs régimes de concentrations sont entre autres des aspects très importants pour prévoir et orienter leurs applications potentielles.

La gomme de *T. cordifolia* est une ressource non encore connue du monde industriel mais dont les usages, bien que limités au plan traditionnel, révèlent des propriétés très intéressantes qui en font une gomme à forte potentialité pour de nombreuses applications. Contrairement aux gommes bien connues et commercialisées telles que les gommes xanthane, acacia, guar, karaya…, qui ont déjà fait l'objet de nombreuses études scientifiques et dont les structures et propriétés dans diverses conditions sont bien connues, comme nous l'avons vu précédemment, la gomme de *T. cordifolia* ne présente qu'une bibliographie très sommaire mais dont les illustrations constituent déjà une bonne base à la connaissance de cette ressource et de ses applications potentielles.

Bibliographie

Abou Dib, M., Gore, E., & Grisel, M. (2023). Intrinsic and rheological properties of hydrophobically modified xanthan synthesized under green conditions. *Food Hydrocolloids, 138,* 108461. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.108461

Adeva-Andany, M. M., González-Lucán, M., Donapetry-García, C., Fernández-Fernández, C., & Ameneiros-Rodríguez, E. (2016). Glycogen metabolism in humans. *BBA clinical*, *5*, 85–100. https://doi.org/10.1016/j.bbacli.2016.02.001

Aguda, R., & Ayoub, A. (2018). The State of the Art: Introduction to Spinning. In L. Lucia, & A. Ayoub (Eds.), *Polysaccharide-based Fibers and Composites* (pp. 1–11). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56596-5_1

Ajekwene, K. K. (2020). Properties and Applications of Acrylates. In A. Serrano-Aroca, & S. Deb (Eds.), *Acrylate Polymers for Advanced Applications*. IntechOpen (Chapitre 3).

Ajibesin K. K., 2012. Ethnobotanical survey of plants used for skin diseases and related ailments in Akwa Ibom State, Nigeria. *Ethnobotany Research & Applications, 10*, 463–522.

Al-Assaf, S. (2016). Polysaccharides: Origin, Source and Properties. In S. Al-Assaf, X. Coqueret, H. M. D. K. Zaman, M. Sen, & P. Ulanski (Eds.), *The Radiation Chemistry of Polysaccharides* (pp. 5–23). International Atomic Energy Agency Vienna.

Al-Assaf, S., & Phillips, G.O. (2009). Hydrocolloids: structure-function relationships. *Food Science and Technology International, 23*, 17–20.

Andrade, C. T., Azero, E. G., Luciano, L., & Gonçalves, M. P. (1999). Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum. *International journal of biological macromolecules*, *26*, 181–185. https://doi.org/10.1016/s0141-8130(99)00075-6

APG I (1998). An Ordinal Classification for the Families of Flowering Plants. *Annals of the Missouri Botanical Garden, 85*, 531–553. https://doi.org/10.2307/2992015

APG II (2003). An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG II. *Botanical Journal of the Linnean Society, 141*, 399–436. https://doi.org/10.1046/j.1095-8339.2003.t01-1-00158.x

APG III 2009. An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG III. *Botanical Journal of the Linnean Society, 161*, 105–121. https://doi.org/10.1111/j.1095-8339.2009.00996.x

APG IV (2016). An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG IV. *Botanical Journal of the Linnean Society, 181,* 1–20. https://doi.org/10.1111/boj.12385

Badruddoza, A. Z. M., Yeoh, T., Shah, J. C., & Walsh, T. (2023). Assessing and Predicting Physical Stability of Emulsion-Based Topical Semisolid Products: A Review. *Journal of pharmaceutical sciences*, *112*, 1772–1793. https://doi.org/10.1016/j.xphs.2023.03.014

Balingui, C. F., Nkenmogne, I. E., Ngassoum, M. B., & Talla, E. (2023). Optimisation of Encapsulation by Complex Coacervation of Phenolic Compounds from Propolis with Triumfetta cordifolia Gum and Kinetic Study. *Tropical Journal of Natural Product Research*, *7*, 2605–2610. http://www.doi.org/10.26538/tjnpr/v7i3.21

Bangirinama, F., Bigendako, M. J., Havyarimana, F., & Bogaert, J. (2011). Analyse de la flore des jachères du Burundi. *Bulletin scientifique de l'Institut national pour l'environnement et la conservation de la nature, 10*, 1–19.

Banzouzi, J. T., Makambila-Koubemba, M. C., Prost, A., Mbatchi, B., & Abena A. A. (2008). Survey of analgesic plants used by tradipractitioners in Congo Brazzaville. *International Journal of Botany*, *4*, 176–185.

Barak, S., Mudgil, D., & Taneja, S. (2020). Exudate gums: chemistry, properties and food applications - a review. *Journal of the science of food and agriculture*, *100*, 2828–2835. https://doi.org/10.1002/jsfa.10302

Barrat, J. L., & Joanny, J. F. (1996). Theory of polyelectrolyte solutions. In I. Prigogine, & S. A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems*, (vol. 94, pp. 1–66). John Wiley & Sons, Inc.

BeMiller, J. N. (2008). Gums and Related Polysaccharides. In B. O. Fraser-Reid, K. Tatsuta, & J. Thiem, (Eds.), *Glycoscience Chemistry and Chemical Biology* (pp. 1513–1533). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-540-30429-6_37

BeMiller, J. N. (2019). *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists* (3ème ed.). Duxford: Elsevier Inc.; AACC International (Chapitre 4).

Bianchi, T. & Canuel, E. (2011). *Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems*. Princeton University Press (Chapitre 5).

Bisht, A., Goh, K., Sims, I., Edwards, P., & Matia-Merino, L. (2023). Shear and temperature sensitivity of a shear-thickening biopolymer from the New Zealand black tree fern. *Food Hydrocolloids, 145,* 109075. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109075

Borokini, T. I., & Omotayo, F. O. (2012). Phytochemical and ethnobotanical study of some selected medicinal plants from Nigeria. *Journal of Medicinal Plants Research, 6,* 1106–1118.

Bouquet, A. (1969). *Féticheurs et médecins traditionnels du Congo (Brazaville)*. O.R.S.T.O.M. (p. 237)

Brink, M., Achigan-Dako, E. G. (Eds.). (2012). *Plant resources of tropical Africa 16. Fibres.* PROTA foundation/CTA.

Burchard, W. (1999). Solution Properties of Branched Macromolecules. In J. Roovers (Ed.) *Branched Polymers II* (pp. 113–194). Springer. https://doi.org/10.1007/3-540-49780-3_3

Capron, I., Brigand, G., & Muller, G. (1997). About the native and renatured conformation of xanthan exopolysaccharide. *Polymer, 38*, 5289-5295. https://doi.org/10.1016/S0032-3861%2897%2900079-7

Cardoso, J. M., Fernandes-Júnior, A. J., & Gil, A. S. B. (2022). *Triumfetta decaglandulata* (Grewioideae, Malvaceae), a new species from the Cerrado-Amazon ecotone, Northern Brazil. *Phytotaxa, 545,* 287–293. https://doi.org/10.11646/phytotaxa.545.3.4

Carney J. A. (2003). African traditional plant knowledge in the Circum-Caribbean region. *Journal of Ethnobiology*, 23, 167–185.

Cescutti, P. (2009). Bacterial Capsular Polysaccharides and Exopolysaccharides. In O. Holst, P. J. Brennan, M. von Itzstein, & A. P. Moran (Eds.), *Microbial Glycobiology -Structures, Relevance and Applications* (pp.93–108). Academic Press.

Chang, Y. B., Li, Y. F., Miao, Q. Q., Jiang, H. S., & Gao, X. (2017). Rheological Properties of Six Plant-Based Seed Gums. *American Journal of Analytical Chemistry, 8,* 690–707. https://doi.org/10.4236/ajac.2017.811051

Chevassus-Agnes, S., Favier, J. C., Joseph, A. (1975). *Technologie traditionnelle et valeur nutritive des « bières » de sorgho du Cameroun*. ONAREST.

Colliat-Dangus, P. (2015). *Complexation interfaciale de polymères : propriétés et stabilité d'émulsions millimétriques.* [Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI]. HAL https://theses.hal.science/tel-01194495

Cpkelco (2008). *Keltrol®/Kelzan® xanthan gum* (8th Ed.). https://www.scribd.com/document/347448591/cp-kelco-xanthan-gum-pdf

Cross, R. (2012). Elastic and viscous properties of Silly Putty. *American Journal of Physics, 80,* 870–875 https://doi.org/10.1119/1.4732086

Cuvelier, G., & Launay, B. (1986). Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydrate Polymers, 6,* 321–333. https://doi.org/10.1016/0144-8617(86)90023-8

Czarnecka, K, Wojasiński, M, Ciach, T, & Sajkiewicz, P (2021). Solution Blow Spinning of Polycaprolactone—Rheological Determination of Spinnability and the Effect of Processing Conditions on Fiber Diameter and Alignment. *Materials, 14,* 1463. https://doi.org/10.3390/ma14061463

De Couarraze, G., Grossiord, J. L., & Huang, N. (2014). *Initiation à la rhéologie : Bases théoriques et applications expérimentales*. Lavoisier.

Derjaguin, B., & Landau, L. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science, 43,* 30–59. https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L

Dovedytis, M., Liu, Z., & Bartlett, S. (2020). Hyaluronic acid and its biomedical applications: A review. *Engineered Regeneration, 1,* 102–113. https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.10.001

Eghbaljoo, H., Sani, I. K., Sani, M. A., Rahati, S., Mansouri, E., Molaee-Aghaee, E., Fatourehchi, N., Kadi, A., Arab, A., Sarabandi, K., Samborska, K., & Jafari, S. M. (2022). Advances in plant gum polysaccharides; Sources, techno-functional properties, and applications in the food industry - A review. *International journal of biological macromolecules, 222,* 2327–2340. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.10.020

Elhadi, E. (2020). Viscosity of some acacias gum and relationship to potassium chloride and calcium chloride. *Journal of Environmental and Agricultural Sciences, 5,* 476–479.

Feigin, R. I., & Napper, D. H. (1980). Depletion stabilization and depletion flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science, 75,* 525–541. https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90475-0

Fomekong, G. I. D., Ngondi, J. L., Momo, C. E., & Oben, J. E. (2009, October 4-9). *Effect of Triumfetta Cordifolia on Blood Lipids, Glycaemia and Body Weight in Rats* [Poster abstract]. 19th International Congress of Nutrition, Bangkok, Thailand. https://doi.org/10.1159/000248544

Ganter, J. L. M. S., Milas, M., Correa, J. B. C. & Rinaudo, M. (1992). Study of solution properties of galactomannan from the seeds of *Mimosa scabrella*. *Carbohydrate Polymers, 17,* 171-175. https://doi.org/10.1016/0144-8617(92)90001-7

Gioia, F., & Urciuolo, M. (2004). The containment of oil spills in unconsolidated granular porous media using xanthan/Cr(III) and xanthan/Al(III) gels. *Journal of hazardous materials, 116,* 83–93. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.008

Göhre, A., Toto-Nienguesse, A. B., Futuro, M., Neinhuis, C., & Lautenschläger, T. (2016). Plants from disturbed savannah vegetation and their usage by Bakongo tribes in Uíge, Northern Angola. *Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine, 12,* 42–70. https://doi.org/10.1186/s13002-016-0116-9

Goldstein, I. S. (1977). The Place of Cellulose under Energy Scarcity**.** In J. C. Arthur (Ed.). *Cellulose Chemistry and Technology* (pp. 382–387). American Chemical Society.

González García, Á., Nagelkerke, M. M. B., Tuinier, R., & Vis, M. (2020). Polymer-mediated colloidal stability: on the transition between adsorption and depletion. *Advances in colloid and interface science, 275,* 102077. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102077

Goycoolea, F. M., Morris, E. R., Richardson, R. K., & Bell, A. E. (1995). Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum Arabic. *Carbohydrate Polymers 27,* 37–45. https://doi.org/10.1016/0144-8617(95)00031-2

Graessley W.W., 1980. Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymers 21,* 258–262. https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90266-9

Grisel, M. (1996). Système schizophyllane/borax. Interactions en milieu dilué et semi-dilué. Rhéologie et morphologie des gels. [Thèse de doctorat non publiée, Université de Rouen].

Guo, M. Q., Hu, X., Wang, C., & Ai, L. (2017). Polysaccharides: Structure and solubility. In Z. Xu (Ed.), *Solubility of Polysaccharides* (pp. 7–21). IntechOpen.

Han, J. H. (2014). Edible Films and Coatings: A Review. In J. H. Han (Ed.), *Innovations in Food Packaging* (pp. 213–255). Elsevier.

Hao, Z, Chen, Z., Chang, M., Meng, J., Liu, J., & Feng, C. (2018). Rheological properties and gel characteristics of polysaccharides from fruit-bodies of *Sparassis crispa*. *International Journal of Food Properties, 21,* 2283-2295. https://doi.org/10.1080/10942912.2018.1510838

Hasnain, M. S., & Nayak, A. K. (2019). *Natural Polysaccharides in Drug Delivery and Biomedical Applications*. Academic Press.

Hentati, F., Pierre, G., Ursu, A. V., Vial, C., Delattre, C., Abdelkafi, S., & Michaud, P. (2020). Rheological investigations of water-soluble polysaccharides from the Tunisian brown seaweed *Cystoseira compressa*. *Food Hydrocolloids, 103,* 105631. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105631

Hermans, P. H. (1949). *Physics and chemistry of Cellulose Fibres with Particular Reference to Rayon*. Elsevier.

Hillers, A., Buchanan, G. M., Garteh, J. C., Tommy, S. M., Fofana, M. L., & Lindsell, J. A. (2017). A mix of community-based conservation and protected forests is needed for the survival of the Endangered pygmy hippopotamus *Choeropsis liberiensis*. *Oryx*, *51*, 230–239. https://doi.org/10.1017/S003060531600020X

Hosseini, E., Mozafari, H. R., Hojjatoleslamy, M., & Rousta, E. (2017). Influence of temperature, pH and salts on rheological properties of bitter almond gum. *Food Science and Technology*, *37*, 437–443. http://dx.doi.org/10.1590/1678-457X.18116

Houwink, R. (1940). Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten Polymerisationsgraden bei Hochpolymeren. *Journal Fur Praktische Chemie, 157*, 15–18. https://doi.org/10.1002/prac.19401570102

Howard, R. A. (1989). *Flora of the Lesser Antilles Leeward and Windward Islands* (Vol. 5). Arnold Arboretum (pp. 194–199).

Howes, F. N. (1949). *Vegetables gums and resins*. Chronica botanica company https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.10.001

Huggins, M. L. (1942). The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules, IV. Dependence on Concentration. *Journal of the American Chemical Society*, *64*, 2716–2718. https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1021/ja01263a056

Hulstaert, G., 1966. *Notes de botanique Mongo*. Académie Royale des Sciences d'Outre-mer (pp. 180–181).

IEH (2000). *Chrysotile and its substitutes: A critical evaluation.* Institute for Environment and Health. http://www.iehconsulting.co.uk/IEH_Consulting/IEHCPubs/HumExpRiskAssess/w4.pdf

Infante, V. H. P., Leite, M. G. A., & Maia Campos, P. M. B. G. (2022). Film-Forming Properties of Topical Formulations for Skin and Hair: *In Vivo* and *In Vitro* Studies Using Biophysical and Imaging Techniques. *AAPS PharmSciTech*, *24*, 29. https://doi.org/10.1208/s12249-022-02472-w

IUPAC (2014). Compendium of Chemical Terminology Gold Book.

IUPAC, & IUBMB (1996). Nomenclature of Carbohydrates. *Pure and Applied Chemistry, 68,* 1919-2008. https://doi.org/10.1351/pac199668101919

Jennings, H. J. & Pon, R. A. (2009). Bacterial polysaccharide vaccines: Glycoconjugates and peptide-mimetics. In O. Holst, P. J. Brennan, M. von Itzstein, & A. P. Moran (Eds.), *Microbial Glycobiology -Structures, Relevance and Applications* (pp. 933–956). Academic Press.

Jiménez-Ramírez, J., González-Martínez, C.A., & Rios-Carrasco, S. (2016). *Triumfetta acahuizotlanensis* (Malvaceae), a new tree species endemic of Guerrero, Mexico. *Phytotaxa, 265,* 273–278. https://doi.org/10.11646/phytotaxa.265.3.8

Jiofack, R. B. T. (2012). *Triumfetta cordifolia*. In M. Brink, & E. G. Achigan-Dako (Eds.), *Plant Resources of Tropical Africa 16. Fibres* (pp. 440–443). PROTA Foundation; CTA.

Kadima, N. J., Marhegeko, A. B., Kasali, F. M., & Mugaruka N. J. (2016). Medicinal plants used in alternative medicine to treat cancer in Bukavu. *European Journal of Medicinal Plants, 12,* 1–13. https://doi.org/10.9734/ejmp/2016/23756

Kamide, K. (2005). *Cellulose and Cellulose Derivatives Molecular Characterization and its Applications* (1st Ed.). Elsevier

Kapoor, V. P., Milas, M., Taravel, F. R., & Rinaudo, M. (1994). Rheological properties of seed galactomannan from *Cassia nodosa* buch.-hem. *Carbohydrate Polymers, 25*, 79-84. https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)90142-2

Kathe, K., & Kathpalia, H. (2017). Film forming systems for topical and transdermal drug delivery. *Asian journal of pharmaceutical sciences*, *12*, 487–497. https://doi.org/10.1016/j.ajps.2017.07.004

Knop K. (2017). Introduction to Aqueous Based Polymeric Coating. In L. A. Felton (Ed.), *Aqueous Polymeric Coatings for Pharmaceutical Dosage Forms* (pp. 1–9). Taylor & Francis Group.

Kohajdová, Z., & Karovičová, J. (2009). Application of hydrocolloids as baking improvers. *Chemical Papers, 63*, 26–38. https://doi.org/10.2478/s11696-008-0085-0

Koto-te-Nyiwa, N., Kambale, S. D. D., Malekani, M. J., Kyungu, K. J. C., Kasereka, K. O., Maloueki, U., Musuyu, M. D., Pius, T. M., & Virima M. (2014). Phytochemical investigation and TLC screening for antioxidant activity of 24 plant species consumed by the Eastern Lowland Gorillas (Gorilla beringei ssp. graueri: Hominidae, Primates) endemic to Democratic Republic of the Congo. *Journal of Advancement in Medical and Life Sciences, 1*, 1–6.

Kraemer, E.O. (1938). Molecular Weights of Celluloses and Cellulose Derivatives. *Industrial & Engineering Chemistry, 30,* 1200-1203. https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1021/ie50346a023

Krishnaswamy, R., & Ayoub, A. (2018). Recent Advances in Cationic and Anionic Polysaccharides Fibers. In L. Lucia, & A. Ayoub (Eds.), *Polysaccharide-based Fibers and Composites* (pp. 63–75). Springer.

Kucharczyk, M., Słowik-Rylska, M., Cyran-Stemplewska, S., Gieroń, M., Nowak-Starz, G., & Kręcisz, B. (2021). Acrylates as a significant cause of allergic contact dermatitis: new sources of exposure. *Advances in Dermatology and Allergology, 38,* 555–560. https://doi.org/10.5114/ada.2020.95848

Kundagrami, A., & Muthukumar, M. (2008). Theory of competitive counterion adsorption on flexible polyelectrolytes: divalent salts. *The Journal of chemical physics*, *128*, 244901. https://doi.org/10.1063/1.2940199

Lapasin, R., & Pricl, S. (1995). *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications* (1st ed.). Springer (Chapter 2). https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2185-3_2

Latham, P., & Mbuta A. K. K. (2014). *Plantes utiles du Bas-Congo, République Démocratique du Congo* (3rd Ed.). Mystole Publications.

Launay, B., Cuvelier, G., & Martinez-Reyes, S. (1997). Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the log $(\eta_{sp})_0$ – logC $[\eta]_0$ master curves. *Carbohydrate Polymers, 34,* 385–395. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00104-5

Lay, K. (1950). The American species of *Triumfetta L. Annals of the Missouri Botanical Garden, 37,* 317–395.

López-Franco, Y. L., Higuera-Ciapara, I., Goycoolea, F. M., & Wang, W. (2009). Other exudates: Tragacanth, karaya, mesquite gum, and larchwood arabinogalactan. In G. O. Phillips, & P. A. Williams (Eds.), *Handbook of hydrocolloids* (pp. 495–534). Woodhead Publishing Limited

Lopez-Torrez, L., Nigen, M., Williams, P., Doco, T., & Sánchez, C. (2015). *Acacia senegal* vs. *Acacia seyal* gums - Part 1: Composition and structure of hyperbranched plant exudates. *Food Hydrocolloids, 51,* 41–53. http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.04.019

Mandal, A. R., & Chakrabarty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers, 86,* 1291–1299. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030

Maniepi, J. F., Lobe, V. S., Nga, N., Ntsama, J. M., Mekoulou, F. M., Ngolsou, F., Diboué, P. B., Obono, P., Ndongo, M. N., & Minkande, J. Z., (2022). Analyse Phytochimique des Extraits Aqueux de *Sida acuta* et *Triumfetta cordifolia*, Deux Plantes Utilisées pour Faciliter l'Accouchement en Médecine Traditionnelle au Cameroun. *Health Sciences and Disease, 23*, 14–18.

Marani, D., Hjelm, J., & Wandel, M. (2013). Use of intrinsic viscosity for Evaluation of polymer-solvent Affinity. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 21*, 255–262.

Martín-Alfonso, J. E., Cuadri, A. A., Berta, M., & Stading, M. (2018). Relation between concentration and shear-extensional rheology properties of xanthan and guar gum solutions. *Carbohydrate polymers*, *181*, 63–70. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.057

McClements, D. J. (2007). Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, *47*, 611–649. https://doi.org/10.1080/10408390701289292

Mewoli, A., Segovia, C., Ebanda, F. B., Ateba, A., Girods, P., & Nicolas, B. (2023). Development of Novel Non-woven *Triumfetta cordifolia* Bast Fibers and Polylactide Fibers Biocomposites. *Waste and Biomass Valorization*. https://doi.org/10.1007/s12649-023-02371-6

Mewoli, A., Segovia, C., Ebanda, F. B., Ateba, A., Noah, P. M., Ndiwe, B., & Njom, A. E. (2020). Physical-Chemical and Mechanical Characterization of the Bast Fibers of *Triumfetta cordifolia* A. Rich. from the Equatorial Region of Cameroon. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, *8*, 163–176. https://doi.org/10.4236/jmmce.2020.84011

Miao, Q. Q., Jiang, H. S., Gao, L., Cheng, Y. J., Xu, J. C., Fu, X. T., & Gao, X. (2018). Rheological Properties of Five Plant Gums. *American Journal of Analytical Chemistry*, *9*, 210–223. https://doi.org/10.4236/ajac.2018.94017

Mikkonen, K. S. (2020). Strategies for structuring diverse emulsion systems by using wood lignocellulose-derived stabilizers. *Green Chemistry*, *22*, 1019–1037. https://doi.org/10.1039/c9gc04457d

Mohammed, A. S. A., Naveed, M., & Jost, N. (2021). Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities). *Journal of polymers and the environment*, *29*, 2359–2371. https://doi.org/10.1007/s10924-021-02052-2

Morris, E. R. (1990). Industrial Hydrocolloids. In D. M. Bloor, & E. Wyn-Jones (Eds.), *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems* (pp. 449–470). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3746-1_30

Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., Rees, D. A., & Price, J. (1981). Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, *1*, 5-21. https://doi.org/10.1016/0144-8617(81)90011-4

Morris, G., & Harding, S. (2009). Polysaccharides, Microbial. In M. Schaechter (Ed.), *Encyclopedia of Microbiology* (pp. 482–494). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00135-8

Mukazayire, M. J., Minani, V., Ruffo, C. K., Bizuru, E., Stévigny, C., & Duez, P. (2011). Traditional phytotherapy remedies used in Southern Rwanda for the treatment of liver diseases. *Journal of ethnopharmacology*, *138*(2), 415–431. https://doi.org/10.1016/j.jep.2011.09.025

Mushiolik, G. (1991). Behaviour of low-calory spreads based on proteinsstabilised oil-in: water systems. In E. Dickinson (Ed.) *Food polymers, gels and colloids* (pp. 232–243). The Royal Society of Chemistry.

Napper, D. H (1983). The Role of Polymers in the Stabilization of Disperse Systems. In C. A. Finch (Ed.); *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers* (pp. 233–248). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9661-2_14

Nečas, J., Bartošíková, L., Brauner, P., & Kolar, J. (2008). Hyaluronic acid (hyaluronan): a review. *Veterinarni Medicina*, *53*, 397–411. https://doi.org/10.17221/1930-vetmed

Ngondi, J. L., Makamto, S. C., Etame, S. L., & Oben, J. (2006) Effect of *Triumphetta Cordifolia* on Body Weight and Blood Lipids in Normolipidemic Guinea Pigs. *Drug Development Research*, *66*, 200–203. https://doi.org/10.1002/ddr.20039

Nkapleweh, A. D., Foba-Tendo, J., Ebanda, F. B., Noah, P. M. A., Mewoli, A. E., & Stanislas, T. T. (2022) Physico-Chemical and Mechanical Characterization of *Triumfetta pentandra* Bast Fiber from the Equatorial Region of Cameroon as a Potential Reinforcement of Polymer Composites. *Journal of Natural Fibers*, *19*, 13106–13119. https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2085228

Nkenmogne Kamdem, I. E., Saidou, C., Ngassoum, M. B., & Ndjouenkeu, R. (2020). Synergistic interactions in dilute aqueous solutions between alginate and tropical vegetal hydrocolloids. *Heliyon, 6*, e04348. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04348

Norgrove, L., & Hauser, S. (2016). Biophysical criteria used by farmers for fallow selection in West and Central Africa. *Ecological Indicators, 61*, 141–147. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.013

Nosrati, H., Khodaei, M., Alizadeh, Z., & Banitalebi-Dehkordi, M. (2021). Cationic, anionic and neutral polysaccharides for skin tissue engineering and wound healing applications. *International Journal of Biological Macromolecules, 192*, 298–322. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.013

Nwafor, P. A., Ekpo, B.A.J., Ajibesin, K. A., & Bala, D. N. (2011). Evaluation of Anti-diarrhoeal and Anti-ulcer Properties of Fractions of *Triumfetta cordifolia* A. Rich (Tiliaceae) Fruit in rats. *African Journal of Biomedical Research, 14*, 49–55.

Nwude, N., & Ibrahim, M. (1980). Plants used in traditional veterinary medical practice in Nigeria. *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics, 3*, 261–273. https://doi.org/10.1111/J.1365-2885.1980.TB00491.X

O'Connell, A., Goycoolea, F. M., Gulotta, A., Holmqvist, P., Schuetz, P., & Mattsson, J. (2023). The structure and dynamics of locust bean gum in aqueous solution. *Food Hydrocolloids 138*, 108446. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108446

Ognyanov, M., Remoroza, C., Schols, H. A., Georgiev, Y. N., Petkova, N. T., & Krystyjan, M. (2020). Structural, rheological and functional properties of galactose-rich pectic polysaccharide fraction from leek. *Carbohydrate polymers*, *229*, 115549. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115549

Ogundajo, A., Ndukwe, N., Owolabi, M., & Setzer, W. (2021). Chemical Compositions and Antifungal Activities of Essential Oil from *Triumfetta cordifolia*. *Chemistry of Natural Compounds*, 57, 572–573. https://doi.org/10.1007/s10600-021-03420-z

Olojede, F., Engelhardt, G., Wallnofer, P. R., & Adegoke, G. O. (1993). Decrease of growth and aflatoxin production in Aspergillus parasiticus caused by spices. *World journal of microbiology & biotechnology*, *9*, 605–606. https://doi.org/10.1007/BF00386307

Olsson, C., & Westman, G. (2013). Direct dissolution of cellulose: background, means and applications. In T. G. M. Van De Ven & L. Godbout (Eds.), *Cellulose—fundamental aspects* (pp. 143–178). Intech. http://dx.doi.org/10.5772/52144

Osswald, T., & Rudolph, N. (2015). *Polymer Rheology: Fundamentals and Applications*. Hanser Publishers.

Parul, R., Kundu, S.K., & Saha, P. (2013). In Vitro Nitric Oxide Scavenging Activity of Methanol Extracts of Three Bangladeshi Medicinal Plants. *The Pharma Innovation Journal, 1*, 83–88.

Peniche, C., Argüelles-Monal, W., & Goycoolea, F. M. (2008). Chitin and Chitosan: Major Sources, Properties and Applications. In M. N. Belgacem & A. Gandini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* (pp. 517-542). Elsevier.

Pickering, S. U. (1907). Emulsions. *Journal of the Chemical Society, 91*, 2001–2021. http://dx.doi.org/10.1039/CT9079102001

Picout, D. R., Ross-Murphy, S. B., Jumel, K., & Harding, S. E. (2002). Pressure cell assisted solution characterization of polysaccharides. 2. Locust bean gum and tara gum. *Biomacromolecules*, *3*, 761–767. https://doi.org/10.1021/bm025517c

Popa, V. (Ed.), (2011). *Polysaccharides in Medicinal and Pharmaceutical Applications*. iSmithers.

Putz, M. V., Lazea, M., & Sandjo, L. P. (2011). Quantitative Structure Inter-Activity Relationship (QSInAR). Cytotoxicity Study of Some Hemisynthetic and Isolated Natural Steroids and Precursors on Human Fibrosarcoma Cells HT1080. *Molecules,16*, 6603–6620. https://doi.org/10.3390/molecules16086603

Raji, H., Moayed, R., & Nozari, M. (2021). The Viscosity of Xanthan Gum Grout with Different pH and Ionic Strength. *International Journal of Geotechnical and Geological Engineering, 15*, 38–43.

Ramli, H., Zainal, N., Hess, M. & Chan, C. (2022). Basic principle and good practices of rheology for polymers for teachers and beginners. *Chemistry Teacher International*, *4*, 307–326. https://doi.org/10.1515/cti-2022-0010

Reiner, M. (1964). The Deborah Number. *Physics Today*, *17*, 62. https://doi.org/10.1063/1.3051374

Richardson, P. H., Willmer, J. S., & Foster, T. J. (1998). Dilute Solution Properties of Guar and Locust Bean Gum in Sucrose Solutions. *Food Hydrocolloids*, *12*, 339–348. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00025-3

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, *31*, 603–632. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

Ross-Murphy, S. B. (1994). Rheological Methods. In S. B. Ross-Murphy (Ed.), *Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers* (pp. 343–392). Boston: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2101-3_7

Rothman, J M, Plumptre, A. J., Dierenfeld, E. S., & Pell, A N. (2007). Nutritional Composition of the Diet of the Gorilla (Gorilla beringei): A Comparison between Two Montane Habitats. *Journal of Tropical Ecology*, *23*, 673–682. http://www.jstor.org/stable/4499149

Roy, J. C., Salaün, F., Giraud, S., Ferri, A., Chen, G., & Guan, J. (2017). Solubility of Chitin: Solvents, Solution Behaviors and Their Related Mechanisms. In Z. Xu (Ed.), *Solubility of Polysaccharides* (pp. 109–127). Intech.

Ruffo, C. K., Birnie, A., & Tengnäs, B. (2002). *Edible wild plants of Tanzania*. RELMA /Sida (pp. 668–669).

Rye, B. L. (1994). A contribution to the taxonomy of the Tiliaceae of Western Australia. *Nuytsia, 9*, 415–420. https://doi.org/10.58828/nuy00218

Saidou, C. (2012). Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* et de *Bridelia thermifolia*. [Thèse de doctorat, Université de Grenoble/Université de Ngaoundéré]. HAL https://theses.hal.science/tel-00870761

Saidou, C., Ndjouenkeu, R., Roux, D., Tchatchueng, J. B., Heyraud, A., & El Kissi, N. (2013). Effect of Drying Conditions on Rheological Properties of Hydrocolloids Gums from *Triumfetta cordifolia* and *Bridelia thermifolia* Barks. *Food and Nutrition Sciences*, *4*, 626–631. https://doi.org/10.4236/fns.2013.46080

Saidou, C., Panyo'o, A. E., Yadang, G., Nguimbou, R.M., Aboubakar, & Ndjouenkeu, R. (2021). Functional & rheological properties of wheat-cassava dough & bread with partial substitution of gluten by *T. cordifolia* gums. *International Journal of Engineering Research and Applications*, *11*, 35–46. http://dx.doi.org/10.9790/9622-1107063546

Saidou, C., Tchatchueng, J. B., Ndjouenkeu, R. & Roux, D. C. D. (2011). Extraction and Partial Characterisation of Hydrocolloid Gums from Some African Legumes. *International Journal of Food Engineering*, *7*, Article 15. https://doi.org/10.2202/1556-3758.1898

Sandjo, L. P., Rincheval, V., Ngadjui, B. T., & Kirsch, G. (2011). Cytotoxic effect of some pentacyclic triterpenes and hemisynthetic derivatives of stigmasterol. *Chemistry of Natural Compounds*, *47*, 731–734. https://doi.org/10.1007/s10600-011-0045-8

Sandjo, L. P., Simo, I. K., Kuete, V., Hannewald, P., Yemloul, M., Rincheval, V., Ngadjui, B. T., Kirsch, G., Couty, F., & Schneider S. (2009). Triumfettosterol Id and triumfettosaponin, a new (fatty acyl)-substituted steroid and a triterpenoid 'dimer' bis(β-D-glucopyranosyl) ester from the leaves of wild *Triumfetta cordifolia* A. Rich. (Tiliaceae). *Helvetica Chimica Acta*, *92*, 1748–1759. http://dx.doi.org/10.1002/hlca.200800427

Sandjo, L. P., Tchoukoua, A., Ntede, H. N., Yemloul, M., Perspicace, E., Keumedjio, F., Couty, F., Kirsch, G., & Ngadjui, B. T. (2010). New Nortriterpenoid and Ceramides from Stems and Leaves of Cultivated *Triumfetta cordifolia* A Rich (Tiliaceae). *Journal of American Oil Chemical Society*, *87*, 1167–1177. https://doi.org/10.1007/s11746-010-1584-z

Sandjo, L.P., Hannewald, P., Yemloul, M., Kirsch, G., & Ngadjui, B.T. (2008). Triumfettamide and Triumfettoside Ic, Two Ceramides and Other Secondary Metabolites from the Stems of Wild

Triumfetta cordifolia A. RICH. (Tiliaceae). *Helvetica Chimica Acta, 91*, 1326-1335. http://dx.doi.org/10.1002/hlca.200890144

Sasseville, D. (2012). Acrylates in contact dermatitis. *Dermatitis, 23*, 6–16. https://doi.org/10.1097/DER.0b013e31823d1b81

Schippers, R. R. (2004). *Triumfetta annua* L. In G. J. H. Grubben, & O.A. Denton (Eds.). *Plant Resources of Tropical Africa 2. Vegetables* (pp. 535–537). PROTA Foundation; Backhuys Publishers; CTA.

Semenov, A. N., & Shvets, A. A. (2015). Theory of colloid depletion stabilization by unattached and adsorbed polymers. *Soft Matter*, *11*, 8863–8878. https://doi.org/10.1039/c5sm01365h

Senwitz, C., Kempe, A., Neinhuis, C., Mandombe, J.L., Bránquima, M.F., & Lautenschläger, T. (2016). Almost forgotten resources - biomechanical properties of traditionally used bast fibers from northern Angola. *Bioresources, 11*, 7595–7607. https://doi.org/10.15376/biores.11.3.7595-7607

Shaikh, R., O'Brien, D. P., Croker, D. M., & Walker, G. M. (2018). The development of a pharmaceutical oral solid dosage forms. In R. Singh, & Z. Yuan (Eds.), *Process Systems Engineering for Pharmaceutical Manufacturing* (pp. 27–65). Elsevier

Shekarforoush, E., Mirhosseini, H., Amid, B. T., Ghazali, H., Muhammad, K., Sarker M. Z. I., & Paykary, M. (2016). Rheological Properties and Emulsifying Activity of Gum Karaya (*Sterculia Urens*) in Aqueous System and Oil in Water Emulsion: Heat Treatment and Microwave Modification. *International Journal of Food Properties, 19*, 662–679. https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1038836

Sikora, M., Adamczyk, G., Krystyjan, M., Dobosz, A., Tomasik, P., Berski, W., Lukasiewicz, M., & Izak, P. (2015). Thixotropic properties of normal potato starch depending on the degree of the granules pasting. *Carbohydrate polymers*, *121*, 254–264. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.059

ŠMejkalová, D., Huerta-Angeles, G., & Ehlova, T. (2015). Hyaluronan (Hyaluronic Acid): a natural moisturizer for skin care. In M. R. Rosen (Ed.), *Harry's Cosmeticology* (9th Ed., pp. 605–622). Chemical Publishing Company.

Solomon, O. F., & Ciută, I. Z. (1962). Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. *Journal of Applied Polymer Science, 6*, 683–686. https://doi.org/10.1002/app.1962.070062414

Soppie, A. G., Betené, A. D. O., Anicet Noah, P. M., Njom, A. E., Betené Ebanda, F., Ateba, A., Mewoli, A., Efeze, D. N., & Moukené, R. (2023). Chemical extraction and its effect on the properties of cordleaf burbark (*Triumfetta cordifolia* A. Rich) fibres for the manufacture of textile yarns. *Heliyon*, *9*, e17581. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17581

Spets, J. P., Kuosa, M., Granström, T., Kiros, Y., Rantanen, J., Lampinen, M. J., & Saari, K. (2010). Production of Glucose by Starch and Cellulose Acid Hydrolysis and its Use as a Fuel in Low-Temperature Direct-Mode Fuel Cells. *Materials Science Forum, 638-642*, 1164–1169. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.638-642.1164

Staner, P., & Boutique, R. (1937). *Matériaux pour l'étude des plantes médicinales indigènes du Congo Belge*. Van Campenhout.

Staňo, R., Nova, L., Uhlık, F., & Košovan, P. (2020). Multivalent counterions accumulate in star-like polyelectrolytes and collapse the polymer in spite of increasing its ionization. *Soft Matter, 16*, 1047–1055. http://dx.doi.org/10.1039/c9sm02318f

Stevels, J. M. C. (1990). *Légumes traditionnels du Cameroun, une etude agro-botanique*. [Thèse de doctorat, Université agricole de Wageningen] https://edepot.wur.nl/202871

Stipanuk, M. H. (2019). Structure, nomenclature, and properties of carbohydrates. In: M. H. Stipanuk, & M. A. Caudill (Eds.), *Biochemical, physiological, and molecular aspects of human nutrition* (pp. 28–55). Elsevier, Inc.

Stylianopoulos, C. (2023). Carbohydrates: Chemistry and Classification. In B. Caballero (Ed.), *Encyclopedia of Human Nutrition* (4th Ed., vol 1, pp. 114–125). Academic Press.

Tadros, T. F. (2013). Emulsion Formation, Stability, and Rheology. In T. F. Tadros (Ed.), *Emulsion formation and stability* (pp. 1–75). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/9783527647941.ch1

Tadros, T. F. (2016). *Emulsions : Formation, Stability, Industrial Applications*. De Gruyter. https://doi.org/10.1515/9783110452242

Tadros, T. F. (2018). *Basic Principles of Interface Science and Colloid Stability* (Vol. 1). De Gruyter.

Taia, W.K. (2009). General View of Malvaceae Juss. S.L. and Taxonomic Revision of Genus Abutilon Mill. in Saudi Arabia. *Journal of King Abdulaziz University-science, 21*, 349–363. https://doi.org/10.4197/sci.21-2.12

Taylor, C. M., & Roberts, I. S. (2005). Capsular polysaccharides and their role in virulence. In W. Russell & H. Herwald (Eds.) *Concepts in Bacterial Virulence* (pp. 55–66). Karger. https://doi.org/10.1159/000081689

Terashima H., Kalaka S., Malasi N., 1991. Ethnobotany of the Lega in the tropical rain forest of Eastern Zaïre: part one, zone de Mwenga. *African Study Monographs, 15*, 1–61. https://doi.org/10.14989/68359

Thiessen, D. B., & Man, K. F. (1999). Surface Tension Measurement. In J. G. Webster (Ed.), *Mechanical Variables Measurement - Solid, Fluid, and Thermal* (chapter 12). CRC Press

Thomas, A. W., & Murray, H. A. (1928). A Physico-Chemical Study of Gum Arabic**.** *The Journal of Physical Chemistry*, *32*, 676–697**.** https://doi.org/10.1021/j150287a002

Touwang, C., Nso, E. J., & Ndjouenkeu, R. (2018). Production Du Bili-Bili, Biere Traditionnelle De Sorgho Du Nord Cameroun : Diversité Des Procédés De Production Et Qualité Des Produits. *European Scientific Journal, 14*, 207–2024. https://doi.org/10.19044/esj.2018.v14n36p207

Travis, P. M. (1926). Theory of emulsions and emulsification. *Journal of Oil & Fat Industries*, *3*, 21–25. https://doi.org/10.1007/BF02635505

Vergiat, A.-M. (1970). Plantes magiques et médicinales des féticheurs de l'Oubangui (fin). *Journal d'agriculture tropicale et de botanique appliquée, 17*, 295–339.

Verwey, E. J. W., & Overbeek J. T. G. (1948). *Theory of the stability of lyophobic colloids. The interaction of particles having an electric double layer***.** Elsevier.

Visakh, P. M., Bayraktar, O., & Picó, G. A. (Eds.) (2014). *Polyelectrolytes Thermodynamics and Rheology*. Springer.

Wagner, C., Barbati, A., Engmann, J., Burbidge, A. & McKinley, G. (2016). Apparent Shear Thickening at Low Shear Rates in Polymer Solutions Can be an Artifact of Non-Equilibration. *Applied Rheology*, *26*, 36-40. https://doi.org/10.3933/applrheol-26-54091

Wagner, H. L. (1985). The Mark–Houwink–Sakurada Equation for the Viscosity of Atactic Polystyrene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14*, 1101–1106. https://doi.org/10.1063/1.555740

Wang, B., Li, D., Wang, L. J., & Ozkan, N. (2010). Anti-thixotropic properties of waxy maize starch dispersions with different pasting conditions. *Carbohydrate Polymers, 79*, 1130–1139. http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.053

Wang, J., Moore, M. J., Wang, H., Zhu, Z., & Wang, H. (2021). Plastome evolution and phylogenetic relationships among malvaceae subfamilies. *Gene, 765*, 145103. https://doi.org/10.1016/j.gene.2020.145103

Watson, A. J. (1976). *Chemical degradation of cellulosic materials*. The Institute for the Conservation of Cultural Material (pp. 60-63).

Wee, M. S. M., Matia-Merino, L., & Goh, K. K T. (2015a). The cation-controlled and hydrogen bond-mediated shear-thickening behaviour of a tree-fern isolated polysaccharide. *Carbohydrate polymers*, *130*, 57–68. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.086

Wee, M. S. M., Matia-Merino, L., & Goh, K. K T. (2015b). Time- and shear history-dependence of the rheological properties of a water-soluble extract from the fronds of the black tree fern, Cyathea medullaris. *Journal of Rheology, 59*, 365–376. https://doi.org/10.1122/1.4905006

Wee, M. S. M., Matia-Merino, L., Carnachan, S. M., Sims, I. M., & Goh, K. K. T. (2014). Structure of a shear-thickening polysaccharide extracted from the New Zealand black tree fern, Cyathea medullaris. *International journal of biological macromolecules*, *70*, 86–91. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.06.032

Weers, J. G. (1998). Molecular diffusion in emulsions and emulsion mixtures; In B. P. Binks (Ed.), *Modern aspects of emulsion science* (pp. 292–327). The Royal Society of Chemistry.

Wei, H., Rodríguez, K., Renneckar, S., & Vikesland, P. J. (2014). Environmental science and engineering applications of nanocellulose-based nanocomposites. *Environmental Science: Nano, 1,* 302–316. https://doi.org/10.1039/c4en00059e

Whistler, R. L., & Bemiller, J. N. (Eds.) (1993). *Industrial Gums Polysaccharides and Their Derivatives* (3rd Ed.). Academic Press.

Wilkes, G. L. (1981). An overview of the basic rheological behavior of polymer fluids with an emphasis on polymer melts. *Journal of Chemical Education*, *58*, 880–892. http://dx.doi.org/10.1021/ed058p880

Woguia, A. L., Ngondi, J. L., Boudjeko, T., Rihouey, C., & Oben, E. J. (2012). Hypolipidemic and antioxidative effects of dika nut (*Irvingia gabonensis*) seeds and nkui (*Trimphetta cordifolia*) stem bark mucilages in triton WR-1339 induced hyperlipidemic rats. *Food Science and Biotechnology*, *21,* 1715–1721. https://doi.org/10.1007/s10068-012-0228-5

Wu, G. T., Kam, J., & Bloom, J. D. (2022). Hyaluronic Acid Basics and Rheology. *Facial plastic surgery clinics of North America, 30,* 301–308. https://doi.org/10.1016/j.fsc.2022.03.004

Wyatt, N. B., & Liberatore, M. W. (2010). The effect of counterion size and valency on the increase in viscosity in polyelectrolyte solutions. *Soft Matter 6,* 3346–3352. https://doi.org/10.1039/c000423e

Wyatt, N. B., Gunther, C. M., & Liberatore, M. W. (2011). Increasing viscosity in entangled polyelectrolyte solutions by the addition of salt. *Polymer 52,* 2437–2444 https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.053

Yven, C., Guichard, E., Giboreau, A., & Roberts, D. D. (1998). Assessment of Interactions between Hydrocolloids and Flavor Compounds by Sensory, Headspace, and Binding Methodologies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 46*, 1510–1514. https://doi.org/10.1021/jf970702g

Zeng, F., Wang, M., Collin, J., Nakatani, A., Pacholski, M., Reffner, J., & Schwartz, C. (2013). Styrene/Acrylates Copolymer as Film Former for Improved Hair Surface Luster. In A. Patil, & M. S. Ferritto (Eds.), *Polymers for Personal Care and Cosmetics* (pp. 191–203). American Chemical Society. http://dx.doi.org/10.1021/bk-2013-1148.ch012

Zhang, E, Dai, X., Dong, Z., Qiu, X., & Ji, X. (2016). Critical concentration and scaling exponents of one soluble polyimide—from dilute to semidilute entangled solutions. *Polymer, 84,* 275-285. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.001

Zhang, L. M., & Kong, T. (2006). Aqueous polysaccharide blends based on hydroxypropyl guar gum and carboxymethyl cellulose: Synergistic viscosity and thixotropic properties. *Colloid and Polymer Science, 285*, 145-151. https://doi.org/10.1007/s00396-006-1530-7

Zhang, Y., Yang, S., Tang, H., Wan, S., Qin, W., Zeng, Q., Huang, J., Yu, G., Feng, Y., & Li, J. (2022). Depletion stabilization of emulsions based on bacterial cellulose/carboxymethyl chitosan complexes. *Carbohydrate polymers*, *297*, 119904. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119904

Intérêt et valeur ajoutée de la présente thèse

La gomme *T. cordifolia*, de par sa grande disponibilité, son caractère biosourcé, bioassimilable et biodégradable, en plus de ses nombreuses propriétés intéressantes décelées dans la revue de la littérature, semble avoir tous les atouts nécessaires pour susciter un intérêt particulier et faire l'objet d'une recherche plus approfondie. C'est vers cela qu'est porté notre intérêt.

Bien qu'ils soient en nombre restreint, les travaux antérieurs effectués sur la gomme de *T. cordifolia* constituent une base incontestable de connaissances qui restent cependant très partielles. Ces travaux présentent tout de même des limites qu'il convient de souligner, parmi lesquelles :

- Pour ce qui est de l'extraction, les procédés sont assez complexes d'une part ; d'autre part le fait que les tiges ont été récoltées une seule fois et conservées sèches pour les futures caractérisations, ne prévoit pas une potentielle variabilité qu'auraient pu présenter diverses récoltes effectuées à différentes périodes ;
- Concernant les propriétés en solution, les régimes de concentrations n'ont pas encore été clairement élucidés ; et l'effet des sels et d'autres facteurs du milieu sur les propriétés de la gomme ne sont connus qu'à de faibles concentrations ;
- Au plan applicatif, les activités émulsifiante et stabilisante de la gomme ne sont pas clairement étayées, et les propriétés de surface sont encore non-évaluées.

Tous ces points sont autant d'aspects qu'il convient d'approfondir en vue d'une meilleure maîtrise des propriétés de la gomme et une valorisation optimale de celle-ci. Nos travaux de thèse sur la gomme de *T. cordifolia* s'inscrivent donc dans la continuité des travaux des prédécesseurs consignés dans la littérature, avec un intérêt particulier dans la compréhension des mécanismes régissant les multiples propriétés et fonctions qu'elle présente.

De manière spécifique, il sera question d'atteindre les objectifs suivants :

- définir un protocole d'extraction simple, efficace et contrôlé de la gomme permettant d'obtenir un bon rendement et une gomme de haute pureté ; procéder ensuite à plusieurs séries de récoltes de la plante à différentes périodes (différents lots) afin d'évaluer la potentielle variabilité que cela pourrait occasionner sur les propriétés de la gomme ;
- procéder à la caractérisation chimique des différents lots de gomme, notamment les analyses élémentaire, minérale et infrarouge ;
- évaluer leur stabilité thermique ;
- identifier et quantifier les monosaccharides des différents lots de gomme ;
- évaluer quelques propriétés des différents lots de gomme en solutions diluées, en particulier leur viscosité intrinsèque ;
- à partir des résultats des analyses précédentes, conclure de l'effet de la différence de période de récolte afin de mieux orienter les étapes suivantes ;
- procéder à la délimitation des régimes de concentrations de la gomme, ce qui permettra de mieux définir les conditions opératoires pour l'étude des propriétés rhéologiques ;
- évaluer les propriétés rhéologiques de la gomme en solutions concentrées ainsi que l'influence de différents facteurs sur celles-ci (concentration ; pH ; température ; sels monovalents, divalents et trivalents) ;
- évaluer les propriétés de surface de la gomme qui définissent clairement le/les potentiels rôles majeurs de la gomme en formulation d'émulsions ; et
- valoriser la gomme dans la formulation d'émulsions avec une évaluation de l'effet de la nature de la phase grasse, l'effet de la concentration de gomme et l'effet des sels.

A travers cette étude, la gomme de *T. cordifolia*, ressource originale, mais encore mal connue et sous-exploitée pourrait ainsi sortir de l'ombre et contribuer à une offre plus importante et une meilleure satisfaction de la forte demande en gommes naturelles par de nombreuses industries. De plus, la valorisation d'une telle ressource à l'échelle industrielle ne sera pas sans bénéfice pour l'économie locale, avec notamment l'amélioration des revenus des exploitants agricoles.

Partie 2 : Matériels & Méthodes

- **Chapitre 4 : Récolte, extraction et purification de la gomme de *T. cordifolia***
- **Chapitre 5 : Caractérisation de la gomme de *T. cordifolia***
- **Chapitre 6 : Valorisation de la gomme extraite de *T. cordifolia* : formulation et caractérisation d'émulsions**

Partie 2 : Matériels et Méthodes

Introduction

Dans cette seconde partie, nous présentons l'ensemble des matériels (végétal, chimique, instrumental) ainsi que l'ensemble des méthodes d'extraction, de caractérisation, de formulations, qui nous ont accompagnés durant les travaux de cette thèse.

Au chapitre 4, nous décrirons le processus d'obtention de la gomme de *T. cordifolia*, depuis la récolte des tiges au champ jusqu'à la purification de la gomme.

Nous aborderons ensuite dans le chapitre 5 les différentes techniques de caractérisation de la gomme, aussi bien à l'état de poudre (analyses élémentaires, analyses thermiques, analyse infrarouge…) qu'en solutions (analyse des sucres, analyses tensiométriques, analyses viscosimétriques et rhéologiques…).

Nous décrirons enfin au chapitre 6 les protocoles d'émulsification de systèmes eau-huile simples à l'aide de la gomme, ainsi que les méthodes utilisées pour caractériser les émulsions formulées.

Ces méthodes ne seront décrites que de manière succincte puisque la plupart d'entre elles figurent dans les parties expérimentales des articles présentés dans la 3ème partie de ce manuscrit.

Chapitre 4 : Récolte, extraction et purification de la gomme de *T. cordifolia*

4.1. Récolte et extraction

Les tiges de *T. cordifolia* ont été récoltées à Yaoundé, ville de la région du Centre Cameroun précisément au quartier dit « Tonta » dans le département du Mfoundi, arrondissement de Yaoundé II. La plante a été identifiée à l'Herbier National par comparaison au spécimen N° 41920/HNC qui y est conservé.

En tout, 3 campagnes de récolte-extraction ont été menées, chaque campagne étant le fruit d'une série de récoltes sur une période donnée. Pour chaque récolte, les tiges coupées sont immédiatement transportées au laboratoire où elles sont soumises à un protocole d'extraction bien défini, tel que décrit à la **Figure 12**. Après lavage des tiges et écorçage, les écorces sont trempées pendant environ 1 heure dans de l'eau distillée à froid (25 à 30 °C), après quoi elles sont malaxées et pressées manuellement, libérant ainsi leur mucilage (cette étape est répétée 4 à 5 fois, jusqu'à ce que les fibres d'écorce résiduelles ne contiennent pratiquement plus de gomme). Le liquide visqueux obtenu est filtré sous vide afin de le débarrasser des débris d'écorce détachés au cours de l'étape de pressage. La gomme contenue dans le filtrat dépourvu de débris est précipitée par ajout de grands volumes d'éthanol. Les précipités issus de plusieurs récoltes et extractions menées sur une période donnée sont regroupés et constituent un lot qui après séchage et broyage, est conditionné par petites quantités dans des bocaux en polypropylène bien scellés et stocké au réfrigérateur (4 °C) d'où il est prélevé de temps en temps pour des analyses diverses.

Ainsi, le lot 1, issu de la campagne n° 1 a été récolté entre janvier et avril 2019 ; le lot 2 quant à lui issu de la campagne n° 2 a été récolté entre décembre 2019 et début janvier 2020 ; enfin, le lot 3, issu de la campagne n° 3 a été récolté entre février et avril 2022.

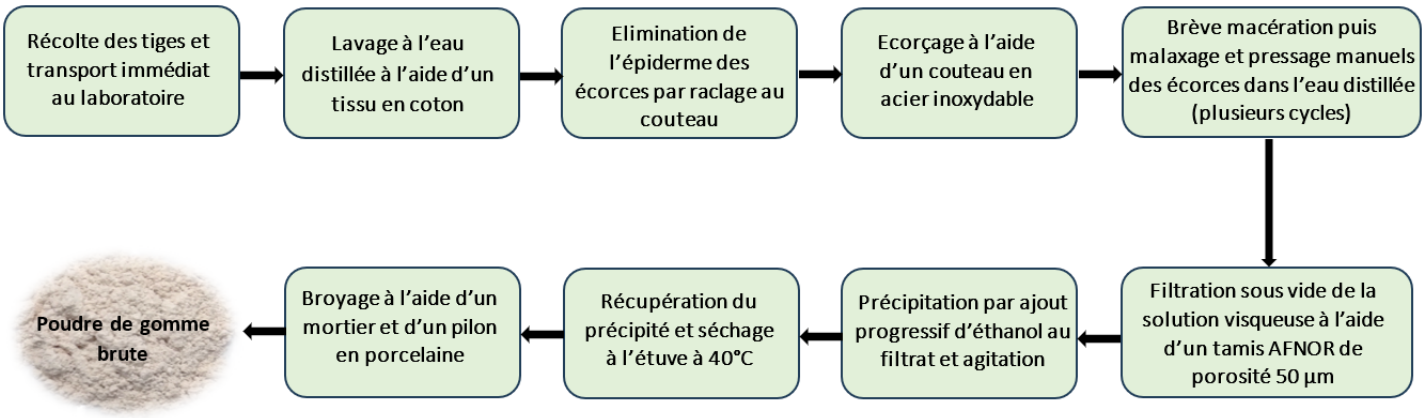


Figure 12 : Protocole d'extraction de la gomme contenue dans les écorces de tiges de *T. cordifolia*

4.2. Mise en solution, purification et détermination de la siccité

La mise en solution de la gomme s'est faite par saupoudrage de celle-ci dans une solution d'azoture de sodium 400 ppm placée sous agitation mécanique d'une tige à pâles croisées. Cette manière de procéder permet d'éviter la formation de gros agrégats de gomme difficiles à solubiliser. Le sodium azoture a été utilisé en tant que biocide, pour combattre la prolifération des microorganismes durant le temps de conservation des solutions. L'ensemble est maintenu sous agitation à 500 trs/min pendant environ 12 h pour permettre la solubilisation complète de la gomme.

L'étape de purification a consisté en la centrifugation des solutions de gomme (2 cycles de 1 h chacun à 14000 g à 10 °C) ; le culot formé au fond des tubes de centrifugation est éliminé et seule la solution surnageante dépourvue de particules, est conservée. Le culot formé après le premier cycle était de faible volume (**Figure 13**), tandis qu'à l'issue du second cycle, le culot était presque inexistant.

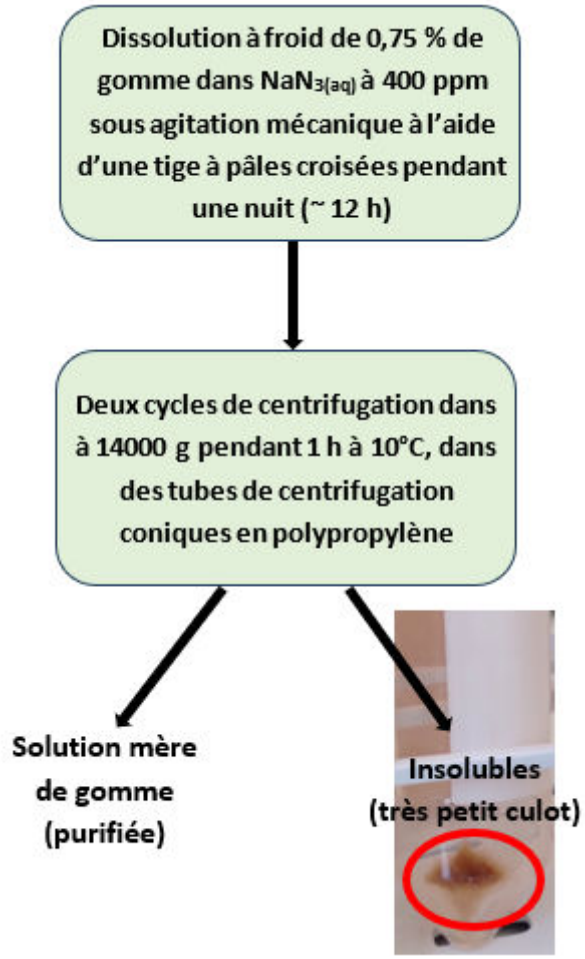


Figure 13 : Protocole de mise en solution et de purification de la gomme de *T. cordifolia*

Les solutions de gomme purifiée ainsi obtenues sont conservées dans des bocaux fermés en polypropylène à 4 °C d'où elles sont prélevées pour les futures caractérisations. Afin d'éviter des temps de conservation trop longs, potentiellement à même de favoriser une détérioration de la gomme en solution aqueuse, les étapes de mise en solution et de purification de la gomme se font sur des volumes nécessaires pour les besoins à court terme et sont répétées autant de fois que nécessaire.

La concentration exacte des solutions de gomme purifiées a été déterminée par mesure de leur siccité utilisant l'ATG d'après le protocole décrit à la **Figure 14** : 80 à 110 mg de solution de gomme sont placés sous isotherme à 110 °C pendant 1 h (sous atmosphère d'air). La masse décroît progressivement au fur et à mesure que l'eau s'évapore jusqu'à se stabiliser en formant un plateau, la masse du plateau correspondant à la matière sèche. Ainsi, le calcul de la siccité a été effectué d'après l'équation 1 :

$$Siccité\ (\%) = \frac{Masse_{plateau}}{Masse_{Solution\ prélevée}} \times 100 \qquad (Eq.1)$$

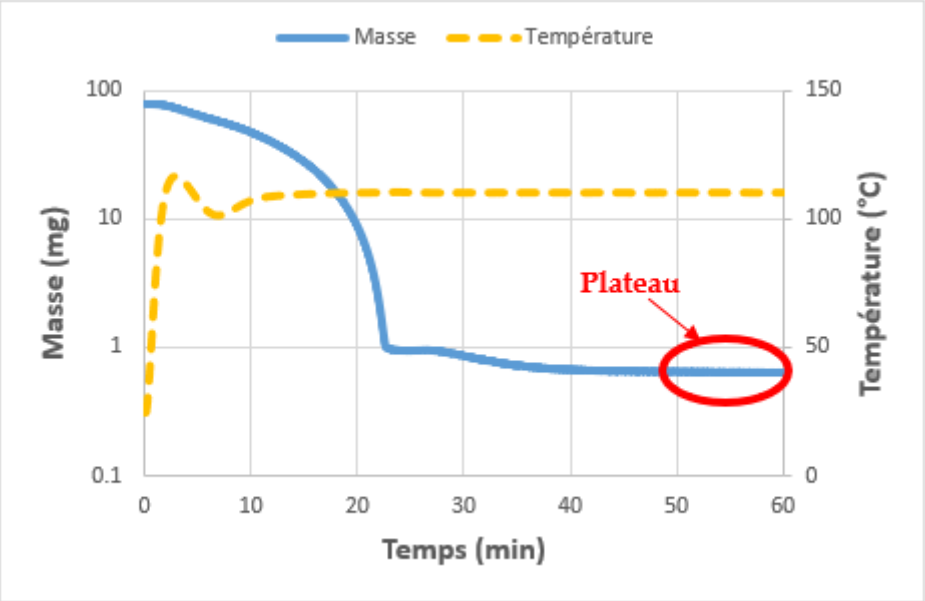


Figure 14 : Illustration de la mesure de siccité d'une solution de gomme de *T. cordifolia*

Le rendement d'extraction et la pureté de la gomme seront discutés plus tard dans la publication n° 1.

Chapitre 5 : Caractérisation de la gomme de *T. cordifolia*

5.1. Caractérisation chimique

5.1.1. Analyse élémentaire

Les teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre de la gomme de *T. cordifolia* ont été déterminées par analyse élémentaire à l'aide d'un analyseur Thermo Scientific Flash 2000 (Montigny-le-Bretonneux, France) avec une limite de quantification de 0,4%. Le principe de cette analyse repose sur la combustion des échantillons suivie de la séparation par chromatographie en phase gazeuse des produits de combustion (CO_2, H_2O, N_2, SO_2) et de leur détection à l'aide d'un catharomètre qui les quantifie selon leur conductivité thermique (**Krotz, & Giazzi, 2017 ; Thompson, 2008**).

L'atropine (70,56% C ; 8,01% H ; 4,84% N ; 16,59% O) et le 2,5-Bis-(5-tert-butyl-2-benzoxazol-2-yl) thiophène (BBOT) (72,53% C ; 6,09% H ; 6,51% N ; 7,44% S) ont été utilisés comme standard pour l'étalonnage. Les mesures ont été effectuées en duplicata sur chacun des trois lots.

5.1.2. Analyse des métaux

La composition minérale de chaque lot de gomme *T. cordifolia* a été déterminée à l'aide d'un analyseur Thermo Fisher Scientific ICAP 6300 ICP-AES (Courtabœuf, Les Ulis, France). 5 mL d'acide nitrique à 68% ont été ajoutés à 0,1 g d'échantillon de gomme avant l'analyse, le test à blanc étant réalisé sur la solution d'acide nitrique à 68%. Sept éléments, dont Ca, Na, Mg, Mn, K, Zn et Fe, ont été identifiés et quantifiés à l'aide de la méthode ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif), basée sur le principe de l'émission atomique. L'échantillon sous forme d'aérosol (précédemment nébulisé) est dans un premier temps atomisé, et les atomes résultants sont excités. Une fois dans leur état excité, ceux-ci émettent de la lumière à une longueur d'onde caractéristique permettant leur identification (**Manning, & Grow, 1997**), l'intensité de la radiation émise étant proportionnelle à la concentration

de l'élément dans l'échantillon. Pour chaque lot de gomme, les résultats ont été obtenus par la moyenne de trois essais.

5.1.3. Analyse des sucres : GC-FID

La composition en monosaccharides de la gomme de *T. cordifolia* a été déterminée et quantifiée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) à l'aide du système GC 8860 d'Agilent. Un total de 3 échantillons de gomme obtenus à partir de différentes cultures ont été analysés et 3 essais ont été effectués pour chaque échantillon. La préparation et l'analyse des échantillons ont été faites d'après le protocole décrit de manière détaillée en section **2.4.** de la publication n° 1 (page 106).

Les résultats ont été exprimés comme une moyenne des pourcentages molaires relatifs des sucres détectés dans les échantillons.

5.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FT-IR)

Les spectres FT-IR de la gomme *T. cordifolia* ont été enregistrés en mode ATR (Réflectance totale attenuée) dans la gamme spectrale de 700-4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Frontier (Waltham, MA, USA) équipé d'un cristal de ZnSe avec un masquage de la région 2000 - 2200 cm^{-1}. Une petite quantité de poudre de gomme a été directement pressée sur le cristal et analysée sans autre préparation. Le principe de la mesure consiste à envoyer un faisceau de lumière infrarouge incident vers le cristal d'indice de réfraction élevé sur lequel est posé l'échantillon. La réflectance totale crée une onde évanescente qui interagit avec l'échantillon et qui est atténuée à mesure que l'échantillon absorbe de la lumière infrarouge. A travers la lumière réfléchie, les informations moléculaires sont transmises au détecteur sous forme de vibrations (**Kaur, Rana, Tomar, Kaur, & Jena, 2021**). La version 10.4.00.0190 du logiciel Spectrum a été utilisée pour le traitement des données.

5.2. Caractérisation physico-chimique

5.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique de la gomme a été évaluée par ATG sur un appareil de type Setaram Setsys 1200 (Caluire-et-Cuire, France), équipé d'un logiciel d'analyse (Collection), d'un logiciel traitement de données (Processing) et d'une microbalance d'une résolution de ± 0,04 µg pour des pesées inférieures à 20 mg et ± 0,4 µg pour des pesées supérieures. Le principe de la mesure consiste à appliquer un programme de chauffe à l'échantillon (contenu dans une nacelle en alumine) placé sous atmosphère contrôlée ; la variation de masse qui en résulte est enregistrée en fonction du temps ou de la température. Le taux de variation de la masse de l'échantillon est également enregistré en fonction de la température, donnant lieu à la courbe dérivée DTG (thermogravimétrie différentielle) dont les pics permettent de simplifier la lecture des différents phénomènes thermiques présents sur le thermogramme d'ATG. Les mesures ont été réalisées en duplicata sur des prises d'essai d'environ 10 mg sous air d'une part et sous azote d'autre part, d'après le programme de chauffe suivant : isotherme à 20 °C (5 min) - rampe de 20 à 900 °C (20 °C/min) - isotherme à 900 °C (10 min). Le taux de cendres a été déduit de la masse résiduelle obtenue après combustion complète de l'échantillon sous air.

5.2.2. Mesure de tension superficielle

Les mesures de tension superficielle à l'interface liquide-air ont été effectuées à 25 °C sur des solutions aqueuses de gomme de *T. cordifolia* à 0,2%, selon la méthode de l'anneau de Du Noüy, à l'aide d'un tensiomètre K11 de Krüss (Hambourg, Allemagne) équipé d'un anneau en platine iridié de diamètre 9,7 mm. Les densités ont été mesurées au préalable à l'aide d'un densimètre Densito 30PX de Mettler Toledo (Illkirch-Graffenstaden, France). Avant toute mesure, la tension superficielle de l'eau pure a été vérifiée pour s'assurer que le récipient et l'anneau ne contenaient aucune impureté. Le principe de la mesure a consisté dans un premier temps à plonger l'anneau à une

profondeur donnée (3 mm) au sein du liquide contenu dans le récipient ; l'anneau est ensuite tiré vers la surface jusqu'à ce qu'un film se forme à l'interface avec l'air (**Figure 15**). La force d'arrachement de l'anneau est mesurée avant la rupture du film liquide où elle est maximale, et la tension superficielle en est déduite d'après **l'équation 2** Les mesures ont été effectuées sur deux préparations différentes de gomme. Chaque échantillon a fait l'objet d'au moins trois essais. Pour chaque essai, les valeurs de tension superficielle ont été enregistrées jusqu'à ce que l'écart-type entre 5 mesures consécutives soit inférieur ou égal à 0,1 mN/m.

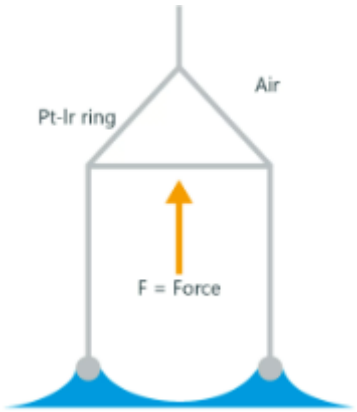


Figure 15 : Schéma du principe de la méthode de Du Noüy (d'après **Krüss, 2023**)

$$\gamma = \frac{F}{L\cos\theta} \qquad (Eq.2)$$

où F est l'intensité de la force d'arrachement de l'anneau à l'interface liquide-air ; L la longueur de l'anneau mouillée, égale à la somme des circonférences intérieure et extérieure de l'anneau et θ l'angle de contact entre l'anneau et le liquide (avec sa grande mouillabilité, l'anneau en platine iridié forme généralement un angle de 0° avec les liquide, soit cosθ = 1).

5.2.3. Viscosimétrie capillaire

La viscosité des solutions de gomme de *T. cordifolia* à faibles concentrations (0,008-0,04% m/m) a été mesurée à 20 °C à l'aide d'un viscosimètre capillaire Ubbelohde AVS 470 (SCHOTT Instruments GmbH, Mainz, Allemagne). Le principe de la mesure consiste à chronométrer le temps d'écoulement d'une solution diluée à travers un tube

capillaire thermostaté. Ce temps est ensuite converti en viscosité relative, connaissant le temps d'écoulement du solvant seul dans les mêmes conditions. Ces mesures ont été faites par dilutions successives partant d'une solution de concentration maximale 0,04% (m/m), partant d'un volume de 15 mL à un volume maximal de 75 mL. Elles ont permis d'étudier en particulier l'effet d'écrantage des charges portées par le polysaccharide (polyélectrolyte), l'influence de la variation du pH en solutions diluées, de déterminer la viscosité intrinsèque de la gomme ainsi que la qualité du solvant, et, finalement, de délimiter les différents régimes de concentration.

5.2.4. Rhéométrie

Les mesures rhéologiques sur des solutions de gomme de *T. cordifolia* à des concentrations relativement élevées (0,06-0,8%) ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre DHR 3 (TA instruments, New Castle, DE, USA), équipé d'une géométrie cône-plan en aluminium (diamètre 60 mm ; angle 2,006 ; troncature 53 μm) et piloté par le logiciel TRIOS. La température a été contrôlée à 20 °C à l'aide d'un système Peltier avec une précision de ± 0,1 °C.

- Les essais d'écoulement ont été menés sur la gamme de cisaillements allant de 10^{-3} à 10^{3} s^{-1} selon deux modes : **(1)** les balayages en rampe continue pour lesquels la vitesse de cisaillement croît ou décroît de manière continue pendant 300 s ; **(2)** les balayages en mode ''*steady shear*'' ("balayage à l'équilibre") avec temps d'équilibration pour lesquels l'échantillon est cisaillé à vitesse constante jusqu'à ce que la viscosité à l'équilibre soit atteinte avant de progresser vers le palier suivant.
- Les propriétés viscoélastiques des solutions de gomme ont été appréhendées à l'aide de différents protocoles : dans un premier temps des essais de balayage d'amplitudes de déformation dans la gamme de 0,01 à 100% à fréquence

constante (1 Hz) ont permis d'identifier le DLVE. Les mesures de balayage de fréquence quant à elles ont été effectuées de 10^{2} à 10^{-5} Hz à une déformation (appartenant au DLVE : le plus souvent 1%). D'autre part, des rampes de température ont été effectuées en montée comme en descente de température (de 20 à 80°C, puis de 80 à 20°C) à la vitesse de 2°C·min^{-1} afin d'étudier l'effet de la température sur le comportement de la gomme en solution. Dans ce cas, un piège à solvant a été mis en place pour empêcher l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon et également assurer une bonne homogénéité de température de l'échantillon au cours de la mesure.

Ces mesures ont permis d'évaluer les paramètres viscoélastiques de la gomme dans diverses conditions (en milieu aqueux ; en présence de sels ; en présence d'acide ou de base…).

Pour chaque mesure, une fois positionné dans la géométrie, l'échantillon a été maintenu au repos pendant 300 s (conditionnement) avant de commencer l'expérience. Pour garantir la précision des résultats, un minimum de deux essais a été effectué pour chaque test.

5.3. Préparation des échantillons de gomme pour l'étude de l'effet des sels

L'étude de l'effet des sels ajoutés sur les propriétés en solutions est un aspect très important en matière de caractérisation des polyélectrolytes. Dans le cas des solutions de gomme de *T. cordifolia*, l'influence des différents sels ajoutés (monovalent : NaCl ; divalent : $CaCl_2$ et trivalent : $AlCl_3$) a été étudiée dans le régime concentré à deux concentrations différentes : l'une proche du C** (0,2% m/m) et l'autre très supérieure au C** (0,7% m/m). Le protocole d'ajustement de la salinité adapté à chaque concentration est décrit dans les 2 paragraphes suivants. Pour les solutions à 0,2% m/m, l'ajout des sels s'est fait au moyen de la dialyse tandis que pour les solutions à 0,7% m/m les solutions salines ont été ajoutées par introduction directe dans les solutions de gomme.

5.3.1. Ajout direct de solutions salines aux solutions de gomme à 0,7%

Les sels NaCl et $CaCl_2$ à diverses concentrations ont été ajoutés aux solutions de gomme de *T. cordifolia* à 0,7% m/m contenues dans des tubes coniques et le mélange a été par la suite agité vigoureusement au vortex. Le cas du sel $AlCl_3$ était plus complexe, car une gélification très rapide a été observée à certaines concentrations, donnant lieu à un mélange hétérogène contenant des blocs de gel très élastiques, puisque la réaction avec la solution de $AlCl_3$ n'avait lieu qu'avec les premières molécules de polymère avec lesquelles elle est entrée en contact, la prise de gel étant instantanée. Pour cette raison, un protocole particulier permettant d'obtenir des mélanges homogènes (et donc caractérisables) a été adapté. Cela a consisté à rendre l'agitation du système plus turbulente et plus vigoureuse, et à ajouter les solutions d'$AlCl_3$ de manière très progressive. Schématiquement, la solution de gomme a été introduite dans un flacon contenant deux barreaux aimantés, dont le bouchon a été perforé d'une ouverture circulaire par laquelle la solution saline est ajoutée progressivement à l'aide d'une seringue, tandis que l'ensemble est simultanément agité au vortex (**Figure 16**).

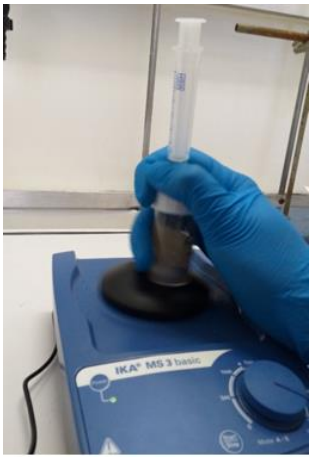


Figure 16 : Addition des solutions d'$AlCl_3$ aux solutions de gomme de *T. cordifolia* à 0,7%

Avant les analyses rhéologiques, toutes ces solutions contenant des sels ajoutés ont été dégazées par centrifugation (afin d'éviter les variations de concentration que pourrait occasionner le dégazage sous vide) à basse vitesse (à 100 g pendant 5 min pour les solutions contenant du NaCl ou du $CaCl_2$; deux cycles à 2500 g pendant 5 min pour

les solutions gélifiées contenant de l'$AlCl_3$). Dans le cas des solutions/gels contenant de l'$AlCl_3$, les échantillons ont été analysés au moins 48 h après leur préparation.

5.3.2. Dialyse des solutions de gomme à 0,2% contre des solutions salines

L'ajout de sels aux solutions de gomme de *T. cordifolia* à 0,2% a été réalisé par dialyse à l'aide d'une membrane de dialyse en ester de cellulose Spectrum™ 131057 de diamètre 24 mm et de seuil de poids moléculaire (*molecular weight cut-off*) 500 daltons. L'opération de dialyse a consisté à mettre en agitation environ 30 mL de solutions de gomme contenus dans des membranes, dans de grands volumes (2000 mL) de solution dialysante contenant les sels NaCl, $CaCl_2$ ou $AlCl_3$ à différentes concentrations (**Figure 17**).



Figure 17 : Systèmes de dialyse des solutions de gomme de *T. cordifolia* à 0,2%

L'évolution de l'échange ionique a été contrôlée par la mesure de la conductivité du milieu, et ce n'est que lorsque la conductivité des solutions dialysantes est restée

inchangée (et pratiquement égale à la conductivité des solutions mères des sels) que processus de dialyse a été arrêté. Dans l'ensemble, les solutions de gomme de *T. cordifolia* ont été soumises à deux cycles de dialyse d'une durée totale d'environ 30 h (les solutions dialysantes ont été remplacées une fois).

Chapitre 6 : Valorisation de la gomme extraite de *T. cordifolia* : formulation et caractérisation d'émulsions

6.1. Formules et protocole de formulation

Comme indiqué plus haut, la valorisation de la gomme de *T. cordifolia* dans le cadre de cette thèse a été orientée vers la formulation d'émulsions simples huile-dans-eau, pour lesquelles l'objectif était de démontrer que la gomme seule joue à la fois le rôle d'émulsifiant et de stabilisant. Le **Tableau 4** présente la composition de l'émulsion de base très minimaliste, qui ne comprend que 4 ingrédients.

Tableau 4 : Composition de l'émulsion témoin (E1/F1)

Phase	Ingrédient	Fonction	Pourcentage massique (%)
Phase aqueuse	Eau ultrapure	Solvant	78,8
	Polymère (*T. cordifolia*)	Emulsifiant, stabilisant et texturant	0,2
	Geogard 221	Conservateur	1,0
Phase grasse	Huile de cocoglycérides (Myritol 331)	Emollient	20,0

A partir de cette émulsion prise comme référence, 3 paramètres ont été testés, notamment l'effet de la nature de la phase grasse au moyen d'huiles de polarités et tensions interfaciales différentes (huile de cocoglycérides, huile de tournesol linoléïque, huile de paraffine Codex AAB2), l'effet de la concentration de gomme (0,2 et 0,4% m/m) et l'effet de l'ajout de sels (NaCl et $AlCl_3$) selon les concentrations indiquées à la **Figure 18**.

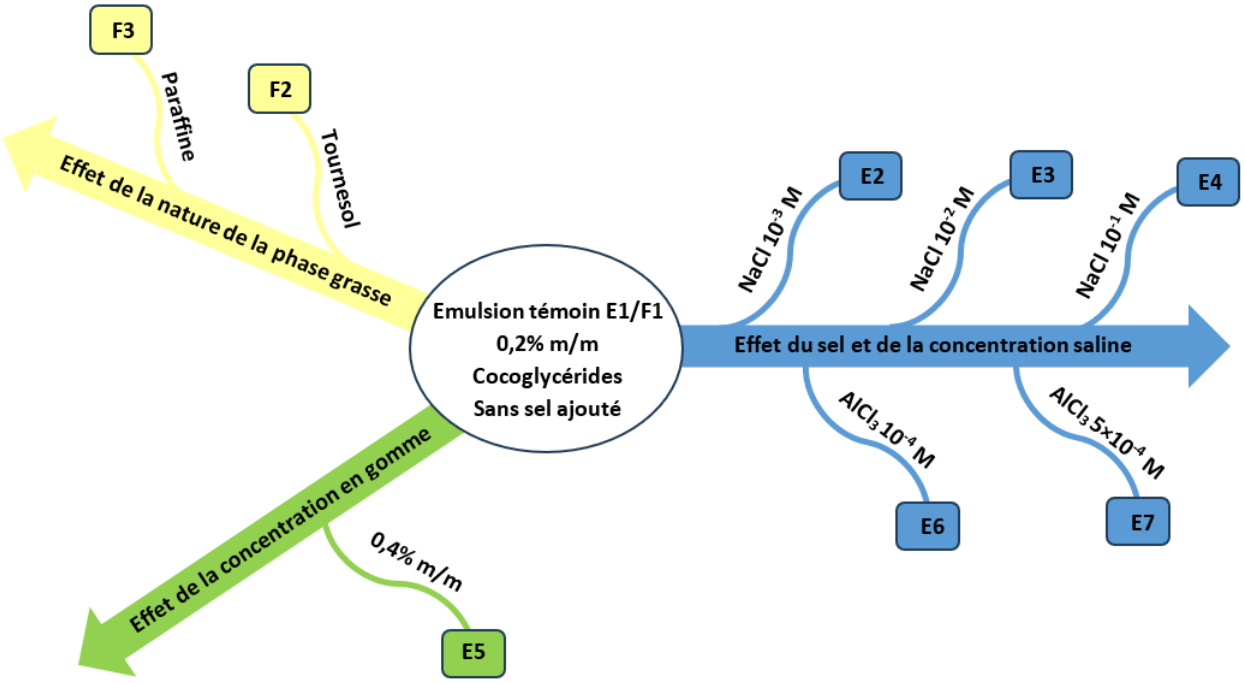


Figure 18 : Différents systèmes émulsionnés et leurs codes

Il convient de mentionner que lors des essais préliminaires, le sel divalent $CaCl_2$ a également été testé, mais la déstabilisation de l'émulsion s'est produite presque instantanément après la formulation. C'est la raison pour laquelle l'étude de l'effet des sels a été limitée aux émulsions traitant uniquement les sels monovalent et trivalent. Quant à l'effet de la concentration de gomme l'effet Weissenberg très prononcé lors de l'agitation les solutions de *T. cordifolia* concentrées, ainsi que leur très forte viscosité constituent des facteurs limitants. C'est la raison pour laquelle pour ces premiers essais de formulations, la limite de concentration dans les conditions de mise en œuvre a été fixée à 0,4% m/m.

Avant l'adoption du protocole de formulation, des essais préliminaires de cisaillement ont été effectués sur les solutions de gomme en utilisant différents systèmes de cisaillement afin d'optimiser le processus de dispersion de la gomme tout en conservant ses propriétés rhéologiques. A cet effet, l'Ultraturrax® (IKA, Freiburg, Allemagne), le mélangeur à haut cisaillement Silverson (Silverson, Evry, France) et la canne à ultrasons (Fisher Scientific, Illkirch, France) ont été testés à différentes vitesses

et puissances. C'est ainsi que les conditions d'émulsification à l'Ultraturrax® à 6000 trs·min^{-1} ont été choisies.

Pour la formulation des émulsions, les solutions de gomme *T. cordifolia* ont d'abord été préparées en saupoudrant la quantité requise de poudre de gomme soit dans de l'eau ultrapure, soit dans les solutions salines tout en agitant mécaniquement pour éviter la formation d'agglomérats ou de grumeaux. Le mélange a été laissé sous agitation mécanique pendant environ 15 h à température ambiante (20-25 °C). Ensuite, des émulsions H/E (20/80 m/m) minimalistes ont été formulées à froid selon un protocole à 5 étapes décrit à la **Figure 19**. La reproductibilité du procédé a été vérifiée afin de s'assurer qu'il permettait d'obtenir des émulsions bien reproductibles.

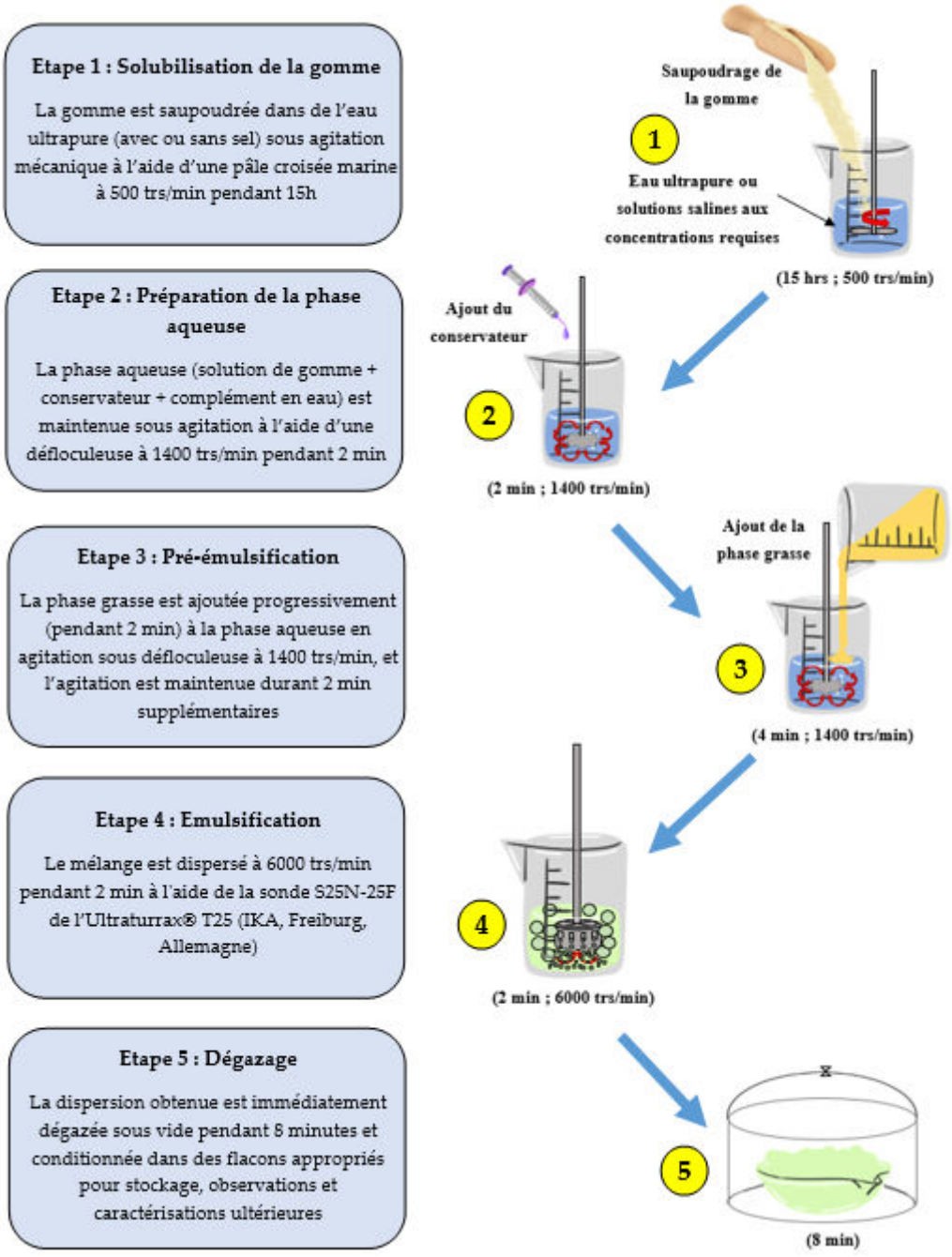


Figure 19 : Protocole de préparation des émulsions à base de la gomme de *T. cordifolia*

Une fois préparées, les émulsions ont été réparties en trois lots : l'un à 4 °C pour le stockage et les autres à 20 °C et 40 °C, pour des expériences de vieillissement. Elles ont été suivies sur une période allant jusqu'à un mois à l'aide de méthodes analytiques adaptées décrites ci-dessous.

6.2. Suivi de stabilité

La stabilité des émulsions a été suivie dans le temps à des intervalles prédéfinis : j + 0, j + 1, j + 3, j + 9, j + 18 et j + 31 correspondant respectivement au jour j de la formulation, puis à 1, 3, 9, 18 et 31 jours après la formulation.

6.2.1. Suivi macroscopique / Observation visuelle

L'aspect macroscopique des émulsions a été contrôlé par des observations visuelles en prenant des photographies des émulsions au cours de leur vieillissement. L'observation visuelle a été effectuée sur tous les lots, tandis que les autres méthodes de contrôle énumérées ci-dessous n'ont été appliquées qu'aux émulsions stockées à 20°C.

6.2.2. Microscopie optique

La microstructure des émulsions a été observée en champ clair sur l'objectif de grossissement 10 d'un microscope Nikon Eclipse Ni (Tokyo, Japon), équipé du logiciel Nikon Ni-E à partir duquel les images ont été enregistrées. Pour chaque essai, de petites quantités d'émulsion sont prélevées et déposées sur une lame de verre, puis recouvertes de couvre-lames avant d'être observées. Le haut et le bas des émulsions ont été testé séparément.

6.2.3. Granulométrie / diffusion statique de la lumière

La distribution des tailles des gouttelettes des émulsions a été évaluée par la diffusion statique de la lumière à l'aide du granulomètre à diffraction laser SALD-7500nano (Shimadzu Co., Ltd, Japon), équipé du logiciel Wing SALD II pour le traitement et l'analyse des données. Les émulsions ont été préalablement diluées dans de l'eau ultrapure afin d'atteindre la plage d'absorption de 0,08-0,20. Avant la mesure, le mélange est agité au sein de la cellule de mesure afin d'assurer une bonne homogénéité. Comme précédemment, le haut et le bas des émulsions ont été analysés séparément.

6.2.4. *pH-métrie*

Le pH des émulsions a été déterminé à température ambiante (21-22 °C) à l'aide d'un pH-mètre HACH® Sension™+ PH3 (Düsseldorf, Allemagne) équipé d'une électrode combinée avec un tube à diaphragme, adapté aux échantillons complexes tels que les émulsions. L'étalonnage de l'instrument a été réalisé à l'aide de solutions tampons de pH = 4, pH = 7 et pH = 10. Pour chaque émulsion, le pH a été mesuré plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une valeur stable.

6.2.5. *Diffusion multiple statique de la lumière (SMLS)*

Non destructive, la diffusion multiple de la lumière est une technique analytique qui permet entre autres de déceler les phénomènes de migration des particules ainsi que les variations de taille de particules au sein les dispersions liquides, sans nécessité de les diluer au préalable. A cet effet, le Turbiscan® Tower à six compartiments de Formulaction (Toulouse, France) a été utilisé pour suivre en temps réel la stabilité des émulsions. Le système est équipé de deux détecteurs synchronisés qui enregistrent les signaux de transmission (T) et de rétrodiffusion (BS) provenant de l'échantillon préalablement irradié par un faisceau de lumière proche infrarouge (λ = 880 nm). Le chemin suivi par ce faisceau de lumière dépend à la fois de la concentration et de la taille des particules dans le milieu (**Figure 20**).

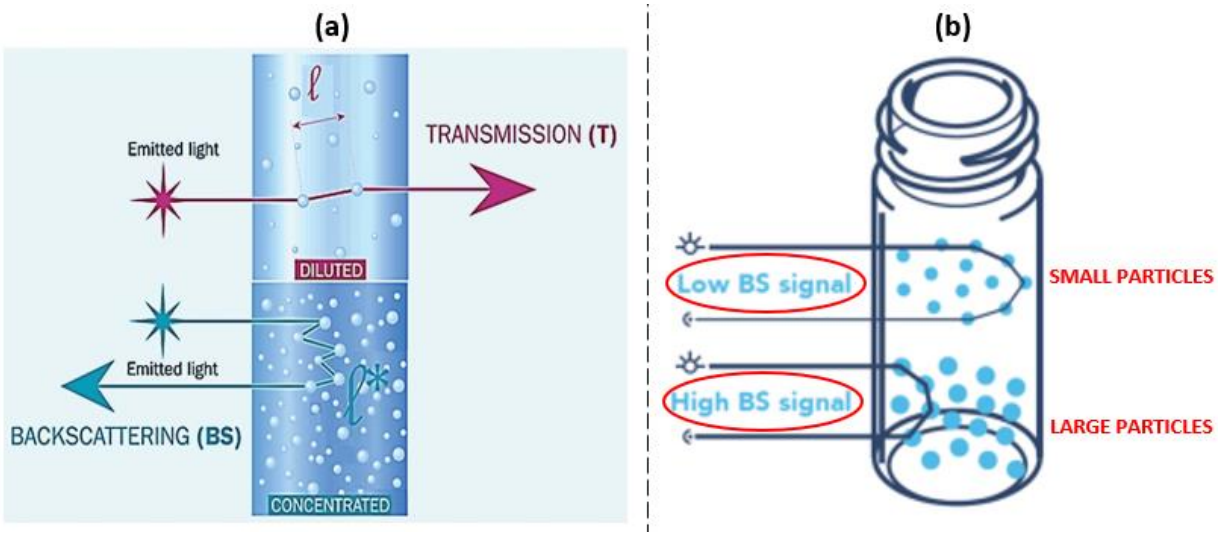


Figure 20 : Principe de la SMLS appliquée au Turbiscan® Tower (adapté de **Lu *et al.*, 2017 ; Formulaction, 2022**). Les faisceaux transmis (T) et rétrodiffusé (BS) dépendent à la fois de la concentration **(a)** et de la taille des particules **(b)** au sein du système analysé

Les échantillons contenus dans des tubes adaptés sont placés verticalement dans les compartiments du Turbiscan thermostaté à 20°C. Chaque échantillon est scanné sur l'ensemble de la hauteur et les informations recueillies sont converties sous forme d'un nombre unique appelé TSI (Turbiscan® Stability Index) calculé d'après l'**Eq. 3**

$$\boldsymbol{TSI(t) = \frac{1}{N_h} \sum_{t_i=1}^{t_{max}} \sum_{z_i=z_{min}}^{z_{max}} |BST(t_i, z_i) - BST(t_{i-1}, z_i)|} \qquad \boldsymbol{Eq.3}$$

où t_{max} est le point de mesure correspondant à l'instant t auquel le *TSI* est calculé, z_{min} et z_{max} sont respectivement les limites inférieure et supérieure de la hauteur sélectionnée, $N_h=(z_{max}-z_{min})/\Delta h$ le nombre de positions en hauteur dans la zone sélectionnée du balayage et BST le signal considéré (*BS* si $T < 0{,}2\%$, *T* sinon) (**Formulaction, 2020**).

Plus le TSI est faible, plus la dispersion est stable.

Cette technologie qui permet de mesurer en temps réel et avec une grande précision toutes les moindres variations qui se produisent au sein de l'échantillon, vient compléter les informations obtenues des méthodes précédentes, et l'ensemble donne une appréciation plus fiable de la stabilité de l'émulsion.

Conclusion partie 2

A l'issue de cette partie riche en expériences variées, il ressort que la gomme de *T. cordifolia* a été soumise à une série de caractérisations chimique, physico-chimique et rhéologique pouvant fournir des informations variées dont l'exploitation pourrait conduire à une meilleure connaissance de cette bioressource dont plusieurs aspects restent encore à élucider. L'une des particularités de la démarche entreprise dans cette thèse est que l'ensemble des opérations depuis l'authentification, ma récolte sur site, l'extraction de la gomme jusqu'à sa valorisation sont contrôlés et bien maîtrisés, ce qui constitue un préalable indispensable à une bonne interprétation des résultats qui seront présentés dans la suite de ce manuscrit.

Bibliographie

Formulaction, 2022. Turbiscan® Tower Multi-sample Macroscopic & Colloidal Stability Analysis. https://formulaction.com/wp-content/uploads/2022/08/TurbiscanTower_Brochure.pdf Consulté le 23 décembre 2023.

Kaur, H., Rana, B., Tomar, D., Kaur, S., & Jena, K. C. (2021). Fundamentals of ATR-FTIR Spectroscopy and Its Role for Probing In-Situ Molecular-Level Interactions. In: D. K. Singh, M. Pradhan, & A. Materny (Eds.), *Modern Techniques of Spectroscopy. Progress in Optical Science and Photonics*, (vol 13, pp. 3–37). Springer. https://doi.org/10.1007/978-981-33-6084-6_1

Krotz, L., & Giazzi, G. (2017). Elemental Analysis: CHNS/O characterization of polymers and plastics. *Application Note 42230,* Thermo Fisher Scientific. https://www.spectro-lab.pl/wp-content/uploads/2018/08/AN-42230-Elemental-Analysis-CHNS-O-Polymers-Plastics-Updated-AN42230-EN.pdf. Consulté le 30 janvier 2024.

Krüss, 2023. Du Noüy ring method. https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/du-nouey-ring-method. Consulté le 2 octobre 2023.

Lu, Y., Kang, W., Jiang, J., Chen, J., Xu, D., Zhang, P., Zhang, L., Feng, H., & Wu, H. (2017). Study on the stabilization mechanism of crude oil emulsion with an amphiphilic polymer using the β-cyclodextrin inclusion method. *RSC Advances, 7*, 8156–8166. https://doi.org/10.1039/C6RA28528G

Manning, T. J., & Grow, W. R. (1997). Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry. *The Chemical Educator 2,* 1–19. https://doi.org/10.1007/s00897970103a

Thompson, M. (2008). CHNS Elemental Analysers. *Analytical Methods technical briefs, 29* https://www-rsc-org.inc.bib.cnrs.fr/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29_tcm18-214833.pdf. Consulté le 30 janvier 2024.

Partie 3 : Résultats & Discussion

- **Chapitre 7 : Propriétés physico-chimiques et structurales de la gomme de *T. cordifolia***
- **Chapitre 8 : Propriétés de la gomme de *T. cordifolia* en solutions concentrées (C > C**)**
- **Chapitre 9 : Application à la formulation et à la stabilisation d'émulsions**

Partie 3 : Résultats et discussion

Introduction

Les résultats découlant des analyses décrites à la section précédente sont présentés et discutés dans cette partie. Ces résultats en grand nombre ont été organisés par thématiques sous forme d'articles qui ont été par la suite soumis dans des journaux scientifiques à comité de lecture pour publication. Au total 4 articles ont découlé de ces résultats. Ces publications sont incluses dans les différents chapitres de cette partie qui en comporte 3.

Le 1er chapitre de cette partie (chapitre 7) présente les analyses chimiques et physico-chimiques de la gomme de *T. cordifolia*, incluant sa composition élémentaire (y compris métallique) et monosaccharidique, son comportement thermique ainsi que les propriétés en solution notamment la viscosité intrinsèque, les paramètres d'écoulement à diverses concentrations et les régimes de concentration.

Le 2ème chapitre (chapitre 8) présente les propriétés de la gomme en solutions concentrées : d'une part les propriétés rhéologiques, y compris l'effet de la concentration de gomme, de la température, du pH, des sels ajoutés (monovalent, divalent, trivalent) et d'autre part les propriétés de surface.

Enfin, le 3ème chapitre (chapitre 9) se consacre aux essais des valorisation de la gomme en formulation d'émulsions, en présentant dans un premier temps l'effet de la nature de la phase grasse, ensuite l'effet de la concentration de gomme et des sels ajoutés, ce qui permet de proposer des mécanismes qui sous-tendent le rôle de la gomme dans ces émulsions.

L'essentiel des résultats est présenté sous la forme d'articles acceptés ou encore au stade de soumission actuellement dans des journaux à comité de lecture ; un récapitulatif et éventuellement un complément est néanmoins ajouté en fin de chapitre pour reprendre en résumé les principaux résultats décrits dans les articles et, le cas échéant, apporter des informations et éléments complémentaires non intégrés dans les articles.

Chapitre 7 : Propriétés chimiques et physico-chimiques de la gomme de *T. cordifolia*

Dans l'optique de pouvoir la caractériser finement d'une part, et d'évaluer son potentiel de valorisation d'autre part, la gomme de *T. cordifolia* rigoureusement extraite d'après le protocole décrit dans la section 1 du chapitre 4, a été caractérisée aussi bien à l'état de poudre qu'en solution aqueuse au moyen de diverses techniques analytiques permettant d'accéder à un grand nombre d'informations très précieuses en matière de caractérisation des polysaccharides. Il s'agit notamment :

- De la composition élémentaire de la gomme, qui donne d'une part une idée sur la nature de la gomme, y compris la présence ou non de composés azotés (à l'exemple des protéines) ou soufrés. D'autre part, la quantification des éléments métalliques qui renseigne sur la charge minérale de la gomme.
- Du profil monosaccharidique de la gomme, qui renseigne sur la composition en sucres simples ainsi que sur le caractère polyélectrolyte éventuel de la gomme ;
- De la caractérisation des principales fonctions chimiques présentes dans la structure de la gomme ;
- Du comportement thermique de la gomme qui renseigne sur sa stabilité en température et met en évidence les différentes transformations subies au cours de sa pyrolyse sous atmosphère contrôlée. Une autre information précieuse recueillie sous atmosphère d'air est le taux de cendres obtenues à l'issue de la pyrolyse oxydative qui est par ailleurs lié à la charge minérale de la gomme.
- La viscosité intrinsèque **[η]** de la gomme, grandeur très utile qui renseigne sur la conformation de la gomme en solution aqueuse, permet d'estimer le poids moléculaire du polysaccharide et son potentiel d'épaississement, cela en fonction de la nature et de la qualité du solvant.
- La délimitation des régimes de concentrations qui permet d'obtenir les différentes concentrations critiques ainsi que les pentes caractéristiques de

chaque régime qui sont eux-mêmes révélateurs des différentes conformations adoptées par le polysaccharide selon le degré d'enchevêtrements.

- Enfin, l'étude des propriétés rhéologiques de la gomme à différentes concentrations qui permet d'appréhender son comportement en solution ; en particulier, les courbes de viscosité apparente pour diverses concentrations de gomme, dont la modélisation permet d'accéder à la viscosité à taux de cisaillement nul ainsi qu'à l'index de loi de puissance qui renseigne sur le caractère Newtonien, rhéofluidifiant ou rhéoépaississant du polysaccharide.

L'ensemble des résultats obtenus peuvent utilement être comparés aux caractéristiques et propriétés de plusieurs gommes commerciales communément étudiées et décrites dans la littérature. Sur la base de ces comparaisons, nous verrons qu'il est possible d'estimer plusieurs applications potentielles permettant, dans un futur que nous espérons proche, de valoriser la gomme.

Notons que plusieurs lots de la gomme, récoltés à des périodes différentes ont été testés afin d'évaluer d'éventuelles variations qui pourraient en découler. Les résultats sont développés et discutés dans l'article ci-dessous publié dans le journal *Food Hydrocolloids* (*Food Hydrocolloids* 2024, vol 152, 109862. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.109862), en prenant soin de comparer l'ensemble des propriétés de la gomme de *T. cordifolia* à celles d'autres gommes commerciales plus connues et déjà bien valorisées pour la plupart.

Publication n° 1

Extraction, characterization and concentration regimes of the natural gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark

Food Hydrocolloids 152 (2024) 109862

Contents lists available at ScienceDirect

Food Hydrocolloids

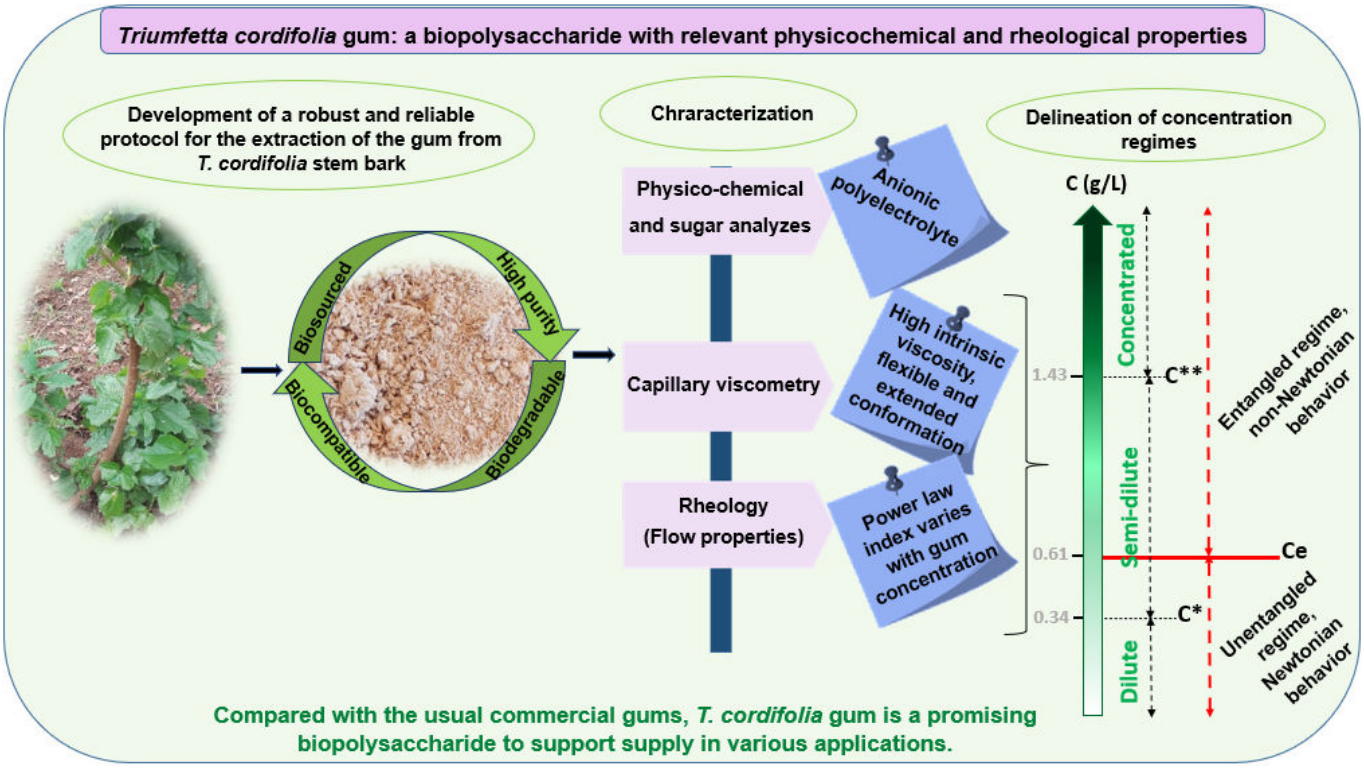
journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodhyd

Extraction, characterization and concentration regimes of the natural gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark

Michèle N. Fanwa [a,b,**], Arnaud M.Y. Cheumani [b], Bruno Gügi [c], Nicolas Hucher [a], Catherine Malhiac [a], Maurice K. Ndikontar [b], Michel Grisel [a,*]

[a] Université Le Havre Normandie, Normandie Univ, URCOM UR 3221, F-76600 Le Havre, France
[b] Research Unit for Macromolecular Chemistry, Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon
[c] Université de Rouen Normandie, Laboratoire GlycoMEV UR 4358, SFR Normandie Végétal FED 4277, Innovation Chimie Carnot, F-76000 Rouen, France

Graphical abstract



Highlights

- High-purity *T. cordifolia* gum was obtained from a reproducible cold extraction process
- It is an anionic polyelectrolyte containing a very high amount of divalent metals
- *T. cordifolia* gum solutions highlight three main concentration regimes
- Entanglements occur at relatively low gum concentrations
- These unique properties open up new prospects for various formulation applications.

Abstract

Gum extracted from the *Triumfetta cordifolia* plant is traditionally used for its impressive and versatile properties, but many of its intrinsic characteristics still remain poorly documented. This article presents the extraction, purification and physicochemical characterization of the gum present in the stem bark of the plant on the one hand, and the delineation of its concentration regimes in solution on the other. To this end, fresh stem bark was collected and cold extracted in distilled water, followed by ethanol precipitation. The gum was then characterized by elemental analysis, ICP-AES, FT-IR, TGA and GC-FID. Finally, the intrinsic viscosity was determined and concentration regimes delineated using both capillary viscometry and rheometry. Results revealed a monosaccharide composition rich in uronic acids, making *T. cordifolia* gum a polyelectrolyte, with a high mineral charge, and physicochemical properties similar to those of other polyelectrolyte gums. *T. cordifolia* gum solutions showed a relatively high intrinsic viscosity (24.3 ± 2.3 $dL \cdot g^{-1}$) and exhibited three distinct concentration regimes (namely dilute, semi-dilute and concentrated) separated by two critical concentrations ($C^* = 0.3\ g \cdot L^{-1}$ and $C^{**} = 1.4\ g \cdot L^{-1}$). These properties open up new prospects for the use of *T. cordifolia* gum as a texturizing and structuring agent for a variety of mixtures and complex preparations such as emulsions.

Key words: *Triumfetta cordifolia* gum; plant polysaccharide; polyelectrolyte; concentration regimes; entanglements; texturizing agent.

1. Introduction

In recent decades, interest in natural polysaccharides and their derivatives has increased at the expense of synthetic polymers, which are non-renewable and have adverse effects on the environment and on humans. Such polysaccharides can be of algal, microbial, animal or plant origin (**Mohammed., Naveed, & Jost, 2021**). Plant polysaccharides have particular advantages because they are abundant in nature, sustainable, renewable, nontoxic, biocompatible, biodegradable, safe and economic (**Bhatia, 2016; Neves, Faria, Biswas, Costa, 2023**). In addition, some of them exhibit unique properties that justify their application and their very high demand in many areas such as food (**Saha, Tyagi, Gupta, & Tyagi, 2017**), cosmetics (**Savary, Grisel, & Picard, 2016**), pharmaceutical (**Hasnain &Nayak, 2019; Khvostov, Tolstikova, Borisov, & Dushkin, 2019**), oil and gas (**Lapasin & Pricl, 1995**) or aroma industries (**Jouquand, Aguni, Malhiac, & Grisel, 2008; Savary, Hucher, Bernadi, Grisel, & Malhiac, 2010**); a demand further reinforced by certain lifestyles such as veganism. Facing this huge demand, the need to identify and explore new and effective polysaccharide candidatesis obvious and urgent.That is why our interest has focused on a readily available agro-resource with interesting properties, but which is often neglected and remains under-exploited: the gum from *T. cordifolia* stem bark.

T. cordifolia is a shrub belonging to *Malvaceae* family (**APG, 2003**) that is mainly found in moist parts of tropical Africa (**Jiofack, 2012**). Some authors reported that several species of the same genus are also found in America, Asia and Oceania (**Lay, 1950; Rye, 1994**). *T. cordifolia* grows fast, up to 2.5 m tall. It is cultivated either by cuttings or by seed germination with a germination rate of 80 to 90% (**Jiofack, 2012**). The fruits with hooked hairs are sometimes dispersed by animal fur, favoring its spread; interestingly, a shrub can be harvested several times during the year. The leaves and mucilage from the stem bark are edible and used in traditional dishes and drinks, either as a main

ingredient or as a thickener (**Chevassus-Agnes, Favier, & Joseph, 1975**). In Cameroon, the mucilage is used to cook a sticky sauce known as "nkui". Previous studies on this mucilage (**Saidou, 2012; Woguia, Ngondi, Boudjeko, Rihouey, & Oben, 2012**) have shown that it is a polysaccharide composed of neutral sugars and two uronic acids, with interesting macromolecular characteristics (M_w = 4.07×10^6 Da; M_n = 3.05×10^6 Da; Ip = 1.3; Rg =184.3 mm; [η] = 18.3 dL/g).

Saidou reported that drying the bark at temperatures not exceeding 60°C does not alter the quality of the gum, which can therefore be exploited in both dry and fresh form (**Saidou *et al.*, 2013**). He also demonstrated that *T. cordifolia* gum significantly improved the dough swelling and the physical and organoleptic characteristics of doughnuts made with corn and sorghum flours (**Saidou, 2012**). Recently, *T. cordifolia* gum was highlighted as a promising bio-emulsifier and stabilizer for the formulation of oil-in-water emulsions, with impressive efficiencies at very low concentrations (**Fanwa *et al.*, 2023**).

Despite these interesting functional properties, a number of intrinsic characteristics of the gum still remain poorly documented, and most of the mechanisms governing its potential are based on untested assumptions. Present research hypothesis is that further characterizations would provide a better understanding and a better control of *T. cordifolia* gum properties and increase its valuation potential. Thus, the aim of this study was to further investigate the intrinsic physicochemical characteristics of the gum with a view to facilitating its application in various fields, thus responding to some extent to the high demand for natural polysaccharides. To this end, a reproducible, reliable and controlled gum extraction protocol was first developed; then, physicochemical properties and sugar composition were assessed on gum powder using a series of analytical methods, and finally, concentration regimes of *T. cordifolia* gum were delineated by viscometric characterization of gum solutions.

2. Material and Methods

2.1. Materials and chemicals

T. cordifolia stems were collected at Yaoundé in the Centre region of Cameroon. The plant was identified by a botanist at the Cameroon National Herbarium using voucher specimen number 41920/HNC. Ethanol was purchased from a local reagent seller and distilled before use. Ultrapure water (R > 18 MΩ-cm, TOC < 1 ppb, bacteria < 1 CFU/mL) was obtained from a Barnstead Easypure UV compact ultrapure water system (Thermo Scientific, Illkirch, France). Sodium azide (NaN_3) and sodium chloride (HCl) were purchased from Sigma Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France) and Carlo Erba (Val-de-Reuil, France) respectively. All chemicals were of reagent grade and were used without further purification.

2.2. Extraction and purification of the gum from T. cordifolia

The choice of extraction by kneading and pressing fresh bark was inspired by the method traditionally used in Cameroon to extract this mucilage for food use. *T. cordifolia* gum was extracted from fresh stem barks using cold distilled water at ambient temperature (25-30°C). The collection of the stems was carried out in a series of batches. Indeed, in order to take account of possible variations in harvests from different periods, and to obtain reliable conclusions from this study, it was judicious not to limit the study to a single batch. In all, 3 sets of collections were carried out over different periods (from January to April 2019, from December 2019 to January 2020 and from February to April 2022) resulting in three batches of gum. For each collection, the stems were immediately transported to the laboratory where they were subjected to a very rigorous and repeatable extraction protocol to obtain the crude extract, including among other washing, scraping and debarking followed by soaking for about 1 hour. After soaking, the swollen hydrated gum is separated from the bark by manual kneading and pressing. The operation is repeated 4 or 5 times until the gum contained in the bark is exhausted (the pressed bark is extracted again in new water until it no longer produces viscous juice). The small residues of bark detached at the same time as the gum were then removed by vacuum filtration and the gum in the filtrate was precipitated by adding ethanol, with renewal of the ethanol (the solvent removed is initially dark, as it carries with it free sugars and other extractables, and

becomes increasingly clear after renewal). The extracts obtained from a series of extractions over each harvesting season as defined above were pooled together to constitute a unique batch. Further, each batch was dried, finely ground in a porcelain crucible, packaged in hermetic polypropylene flasks, and kept at 4 °C until use. **Figure 1** summarizes the steps involved in the extraction and purification of the gum.

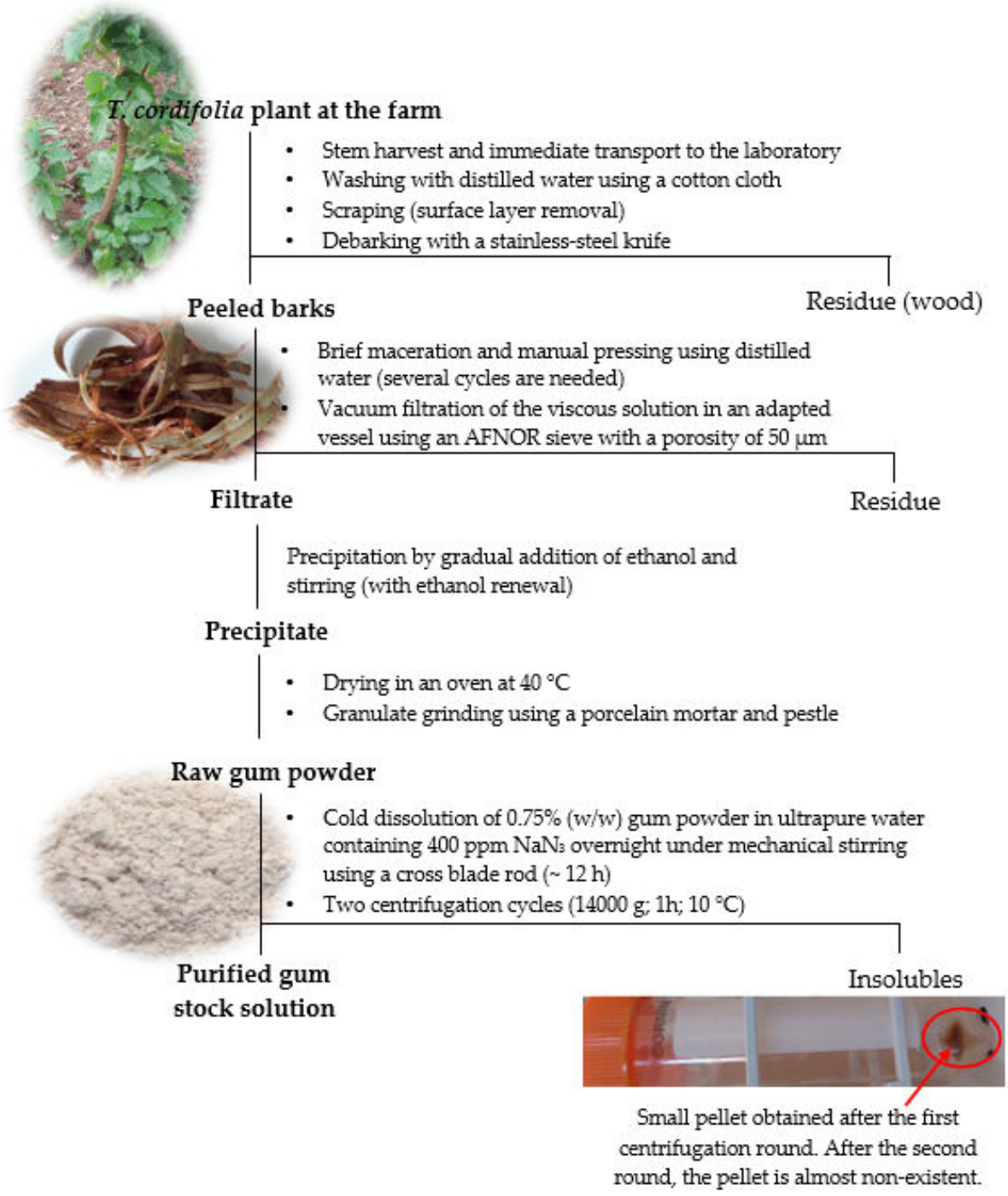


Figure 1. Experimental procedure for the extraction and purification of *T. cordifolia* gum: from stem collection to high-purity gum.

The extraction yield (τ) was calculated from the raw gum powder according to (**Eq. 1)**

$$\tau\ (\%) = \frac{mass\ of\ dry\ gum}{(mass\ of\ dry\ gum + mass\ of\ dry\ residual\ bark)} \times 100 \qquad (\boldsymbol{Eq.1})$$

Gum stock solutions were prepared by first dissolving 400 ppm sodium azide (preservative) in distilled water; gum powder was then progressively added by sprinkling under mechanical stirring for 12 hours to reach complete dissolution thus ensuring efficient solubilization process.

2.3. Physico-chemical analyses

2.3.1. Elemental analyses

Carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur contents of *T. cordifolia* gum were determined by elemental analysis using a Thermo Scientific Flash 2000 analyzer (Montigny-le-Bretonneux, France) with a quantification limit of 0.4%. Atropine (70.56% C; 8.01% H; 4.84% N; 16.59% O) and BBOT or 2,5-Bis-(5-tert-butyl-2-benzoxazol-2-yl) thiophene (72.53% C; 6.09% H; 6.51% N; 7.44% S) were used as standard for calibration. Measurements were carried out in duplicate on the three different batches using the method specified by the manufacturer.

2.3.2. Metal analyses

Mineral composition of each batch of *T. cordifolia* gum was determined using a Thermo Fisher Scientific ICAP 6300 ICP-AES analyzer (Courtabœuf, Les Ulis, France). 5 mL of 68% nitric acid were added to 0.1 g of gum sample prior to testing, with the blank test performed on the 68% nitric acid solution. Seven elements including Ca, Na, Mg, Mn, K, Zn, and Fe were identified and quantified using the ICP-AES method under the optimized conditions described by **Vievard *et al.* (2022)**. For each gum batch, results were obtained as the average of three replicates.

2.3.3. Fourier Transform Infrared spectroscopy

FT-IR spectra of *T. cordifolia* gum were recorded in ATR mode in the spectral range of 700-4000 cm^{-1} using a PerkinElmer Frontier spectrometer (Waltham, MA, USA) equipped with a ZnSe crystal with its usual blind region 2000-2200 cm^{-1}. A tiny amount of *T. cordifolia* gum powder was directly pressed onto the crystal and analyzed without further preparation. Spectrum software version 10.4.00.0190 was used for data processing.

2.3.4. Thermal analyses

The thermogravimetric (TG) and differential thermogravimetric (DTG) analyses of *T. cordifolia* gum were conducted using a Setaram Setsys 1200 instrument (Caluire-et-Cuire, France). The thermal properties were determined on approximately 10 mg of sample; experiments were carried out either under air or under nitrogen atmospheres according to the following heating program: initial isotherm (20 °C; 5 min) – heating ramp (from 20 to 900 °C; 20 °C/min) – final isotherm (900 °C; 10 min). The dry-matter of stock solutions was assessed using an isotherm at 110 °C for 60 minutes under air atmosphere on test samples of 80 to 110 mg (**Enev, Sedláček, Řihák, Kalina, & Pekař, 2022**). Sample mass loss was monitored as a function of temperature (and time). Experiments were performed in duplicate.

2.4. Sugar analysis

The monosaccharide composition of *T. cordifolia* gum was determined and quantified by gas chromatography coupled to a flame ionization detector (GC-FID) using a 8860 gas chromatograph system from Agilent. Sample preparation was inspired by the method used by **Dardelle *et al.* (2010)**. A 2 mM inositol solution was used as an internal standard. 2 mg of gum sample were first hydrolyzed with 2 M trifluoroacetic acid (TFA) for 2 h at 110 °C; TFA was then washed twice using a 50% v/v isopropanol-water mixture and samples were lyophilized. The released monosaccharides were subjected to methanolysis by incubation in 1 M methanolic HCl at 80 °C overnight. The resulting O-methyl glycosides were converted into their trimethylsilyl derivatives by heating the samples at 110°C for 20 min in a silylating mixture containing pyridine,

1, 1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane and chlorotrimethylsilane. Samples were then dried and suspended in cyclohexane before being injected in a CP-Sil 5 CB column from Agilent. A five-step temperature program (isotherm for 3 min at 40°C; ramp up to 160°C at 15°C min^{-1}; ramp up to 220°C at 1.5°C min^{-1}; ramp up to 280°C at 20°C min^{-1}; isotherm for 3 min at 280°C) was optimized for the separation of monosaccharides commonly found in plant cell wall such as rhamnose (Rha), galactose (Gal), arabinose (Ara), fucose (Fuc), xylose (Xyl), glucuronic acid (GlcA), mannose (Man), galacturonic acid (GalA) and glucose (Glu).

A total of 3 gum samples obtained from different crops were analyzed and 3 replicates were performed for each sample. Results were expressed as the relative molar percentage.

2.5. Rheological measurements

2.5.1. Capillary viscometry

The viscosity of low-concentration solutions of *T. cordifolia* gum (0.008% w/w – 0.04% w/w) were measured at 20 °C using an Ubbelohde capillary viscometer AVS 470 (SCHOTT Instruments GmbH, Mainz, Germany). The relative viscosity as a function of NaCl concentration was first plotted to determine the threshold value for screening the charge effect of the polyelectrolyte. Reduced viscosity was then plotted as a function of gum concentration based on Huggins equation (Eq. 2) and extrapolation to infinite dilution led to the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the gum (**Marani, Hjelm, & Wandel, 2013**).

$$H_{red} = k'[\eta]^2 C + [\eta] \qquad (\boldsymbol{Eq.2})$$

where k' is the Huggins constant, $[\eta]$ the intrinsic viscosity and C the polymer concentration.

2.5.2. Rheometry

A DHR rheometer (TA instruments, New Castle, DE, USA), equipped with an aluminum cone–plate geometry (diameter 60 mm; angle 2.006; truncation gap 53 μm)

and piloted by TRIOS software, was used to assess the zero-shear viscosity of *T. cordifolia* gum solutions with relatively high concentrations (0.06%-0.8%). Temperature was controlled at 20 °C using a Peltier system with an accuracy of ±0.1 °C. Flow sweep measurements were performed from 10^{-3} s^{-1} up to 100 s^{-1}. Prior to measurement, the instrument and geometry have been properly calibrated in accordance with the manufacturer's recommendations. Once loaded, the sample was kept at rest for 300 s (conditioning) before starting the experiment. To ensure accurate results, a minimum of two replicates were carried out for each sample.

3. Results and Discussion

As the literature on *T. cordifolia* gum is exhaustive, many of the properties discussed in this work will be compared with those of other natural gums, mainly polyelectrolytes.

3.1. *Extraction yield and chemical composition of T. cordifolia gum*

The gum was extracted from *T. cordifolia* stem barks to exhaustion, according to the protocol described in section 2.2., with a yield of 51% (w/w) relative to dry mass of whole bark. This yield value was expected, since the chemical composition of *T. cordifolia* stem bark revealed that it contains 54.96± 2.15% (w/w) gums per mass of dry matter (**Saidou, 2012**), thus confirming that the process used in this study allowed the extraction of almost all the gum contained in the bark. **Table 1** compares some data of *T. cordifolia* gum extracts from different locations using different extraction conditions. The yield value obtained in this study is consistent with the yield of 50.15% obtained by **Saidou (2012)** but much higher than the yield of 27% obtained by **Woguia *et al.* (2012)**. This may be due to the drastic thermal conditions employed in the latter case (80 °C), which could have potentially caused the hydrolysis of some polysaccharide fractions (**Lu, Li, Qiao, Qiu, & Liu, 2018**).

Table 1. Comparison of the influence of collection place and extraction mode of *T. cordifolia* gum on its extraction yield, protein and ash contents.

Place of collection	Conditions of extraction	Mode of extraction	Yield (%)	Protein content (%)		Ash content (%)		References
				Crude gum	Purified gum	Crude gum	Purified gum	
Yaoundé	Cold (~25°C) / fresh bark (long strands)	Kneading	51	Traces*	n.d.	5.4±0.9**	n.d.	This study
Ngaoundéré	50°C / dried bark (pieces of 1 × 05 cm)	Mechanical stirring	50.15	0.3	Traces	17.1	10.5	Saidou, 2012
Yaoundé	80°C / defatted dried bark (powder)	Infusion	27.4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Woguia *et al.*, 2012

*Deduced from elemental analyses
**Deduced from TGA
n.d. = not determined

Furthermore, the extraction protocol implemented in this study resulted in virtually protein-free gum samples and did not require an additional step to remove protein as in the Saidou's study (**Saidou, 2012**) whose samples contained protein impurities, which had to be eliminated by a three-step purification process (hydrolysis of proteins using pepsin; precipitation using trichloroacetic acid and centrifugation). The absence of protein confirms to some extent the emulsifying and stabilizing potential of the gum reported in our previous study (**Fanwa *et al.*, 2023**) and reveals that this potential is related to the intrinsic properties of the gum, without being favored by the action of proteins as for acacia gum for example.

On the other hand, the ash content (5.4 ± 0.9%) was much lower than the value of 17.1% obtained by Saidou (2012). Indeed, the extraction protocol at 50°C on dry bark used by the author might introduce free minerals in the gum extracts. Only after a 48-h dialysis did the ash content drop to 10.5% (**Saidou, 2012**). Thus, it appears that the cold extraction performed in this study would have limited the solubilization of minerals so that the minerals present in the cold extract are essentially those incorporated into the polymer (structural minerals).

From the above considerations, it is clear that the extraction protocol implemented in this study is efficient and advantageous. In addition to a good yield, the cold extraction protocol on fresh bark also presented multiple interests: it takes fewer steps, preserves

the gum from eventual degradation and obtains a gum with high purity by limiting the yield of undesirable extractives (proteins, free minerals). It is worth mentioning that centrifuging gum extracts at 14000 g for 1 h produced an insignificant pellet at the bottom of the conical tube (Figure 1), thus attesting to the high purity of the gum which contains only a very negligible amount of insoluble matter.

Table 2 gives the elemental composition (C, H, N, S) of *T. cordifolia* gum, compared with other polysaccharides. The results reveal that there was no disparity between batches, and that *T. cordifolia* gum contained 37% C and 5.8% H (averages). Nitrogen and sulfur could not be detected as they were absent or present in trace amounts, thus confirming the virtual absence of sulfurous or nitrogenous entities such as proteins, as indicated above. The remaining 54% can be attributed to oxygen (O) and structural minerals of the gum. It appears that the carbon to hydrogen ratio is consistent with those of other polysaccharides such as *A. senegal*, *X. campestris*, guar and locust bean gums (**Espinosa-Andrews, Báez-González, Cruz-Sosa, & Vernon-Carter 2007; Kaity & Ghosh, 2013; Mendes *et al.*, 2011; Pal, Mal & Singh, 2007**).

Table 2. Effect of variation in harvesting period on carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur contents of *T. cordifolia* gum and comparison with those of other common gums.

Gum (reference)		Elemental content				
		Carbone (% w/w)	Hydrogen (% w/w)	Nitrogen (% w/w)	Sulfur (% w/w)	C/H ratio
T. cordifolia (this study)	Batch 1	37.62	5.69	N.D.	N.D.	6.6
	Batch 2	36.73 ± 0.17	5.81 ± 0.25	N.D.	N.D.	6.3
	Batch 3	36.58 ± 0.06	5.87 ± 0.34	N.D.	N.D.	6.2
	Average	37.0±0.46	5.79±0.07	N.D.	N.D.	6.4
A. senegal (Espinosa-Andrews *et al.*, 2007)		42.64	6.20	0.64	n.d.	6.9
X. campestris (Mendes *et al.*, 2011)		35.7	5.7	0.6	n.d.	6.3
Guar gum/*Cyamopsis tetragonoloba* (Pal *et al.*, 2006)		39.1	6.4	0.16	n.d.	6.1
Locust bean gum (Kaity & Ghosh, 2013)		38.9	7.2	n.d.	n.d.	5.4

n.d. = not determined
N.D. = not detected i.e. below the quantification threshold (< 0.4%)

The presence of nitrogen in *A. senegal* is obvious since its structure includes an arabinogalactan-protein complex (**Picton, Bataille, &Muller, 2000; Williams & Phillips, 2003**). In contrast, the presence of nitrogen in xanthan gum was related to some impurities (proteins) coming from the production process (**Mendes *et al.*, 2011**).

The mineral composition of *T. cordifolia* gum is given in **Table 3**. (**Balaghi, Mohammadifar, & Zargaraan, 2010; Inegbedion, Okojie, & Egharevba, 2020; Janaki & Sashidhar, 1998; Klaic, Nunes, Moreira, Vendruscolo, & Ribeiro, 2011; Saidou, 2012; Yebeyen, Lemenih, & Feleke, 2009**) For all batches, divalent metals are predominant, in particular calcium and magnesium, with averages of 23.2 mg/g and 10.6 mg/g respectively. The mineral composition of the different batches was very homogeneous, with the exception of sodium and potassium contents which were very high in batch 2 compared to the other two. Such a disparity (more pronounced for Na) suggests that the harvest site was enriched in these two metals (by spreading ash for example, a practice sometimes used by farmers) prior to harvesting batch 2. Calcium, magnesium and potassium are also the major metals identified by **Saidou (2012)** although the concentrations are not in the same range for calcium and potassium which are respectively 3 times lower and 2 to 6 times higher respectively than those obtained in this study. Such a discrepancy may be linked to the geographical position, the composition of the soil, the climate, the harvest season, the age of the plant ... **(Al-Assaf, Phillips, &Amar, 2009; Idris, Williams, & Phillips, 1998)**. Indeed, the gum samples characterized in these two studies come from different geographical regions of Cameroon, namely Ngaoundéré, in the Adamaoua region in the North of the country and Yaoundé in the Centre region of the country.

Table 3. Influence of harvesting period variation on the mineral content of *T. cordifolia* gum and comparison with that of other polyelectrolyte gums.

Gum		Mineral content (mg/g)							
		Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn	References
T. cordifolia	Batch 1	23,44 ± 1,77	0,03 ± 0,01	1,20 ± 0,08	10,65 ± 0,83	0,56 ± 0,04	0,08 ± 0,02	0,06 ± 0,01	This study
	Batch 2	21,61 ± 1,70	0,03 ± 0,01	3,39 ± 0,17	10,24 ± 0,84	0,53 ± 0,03	4,79 ± 0,17	0,05 ± 0,01	
	Batch 3	24,59 ± 1,42	0,10 ± 0,01	1,64 ± 0,02	10,75 ± 0,57	0,43 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,01	
	Average	23.21 ± 1.23	0.05±0.03	2.08 ± 0.95	10.55 ± 0.22	0.51 ± 0.06	1.64± 2.23	0.06 ± 0.01	
T. cordifolia		8.67 ± 0.12	0.49 ± 0.14	7.46 ± 1.01	7.66 ± 0.33	0.02 ± 0.0003	0.21 ± 0.02	0.14 ± 0.006	Saidou, 2012
Karaya		11.62 ± 1.94	0.04 ± 0.004	6.35 ± 1.32	0.13±0.04	0.14 ± 0.006	2.06 ± 0.08	0.009 ± 0.003	Janaki & Sashidhar, 1998
Xanthan*		<0.11-10.9		1.35-54.8	0.22-0.89		28.7-50.5		Klaic *et al.*, 2011
Acacia		7	0.041 0.01	9.5	2.01	0.0482 N.D.	0.14	0.003 N.D.	Inegbedion *et al.*, 2020 Yebeyen *et al.*, 2009
Tragacanth**		4.84-9.76	0.02-0.08	0.76-2.66	0.02- 0.05		0.03-0.17	(0.14-8.10) × 10^{-2}	Balaghi *et al.*, 2010

N.D. = not detected
*3 samples studied
**6 samples studied

Compared to other polyelectrolyte gums, *T. cordifolia* gum contains more minerals. These minerals, which are incorporated in the gum as cations, would be attached to the polymer mainly by the charged glucuronic groups (-COO-) present in large quantities, as revealed by the monosaccharide profile in **Table4**.

3.2. *Monosaccharide composition*

Results of the sugar analysis revealed that *T. cordifolia* gum consisted mainly of two neutral sugars (Rha and Gal) and two uronic acids (GalA and GlcA) accounting for around 60% and 39% of gum samples respectively. 1% of gum extracts was shared between Glc, Xyl and Man. The order of predominance was as follows: Rha > Gal ≈ GalA > GlcA > Glc > Xyl > Man (**Table 4**). The high uronic acid content reveals that the gum carries ionizable groups (-COOH/-COO^-) making it an anionic polyelectrolyte. It is worth mentioning that arabinose was detected at trace levels in two different sample replicates, while trace amounts of fucose were detected in one sample replicate.

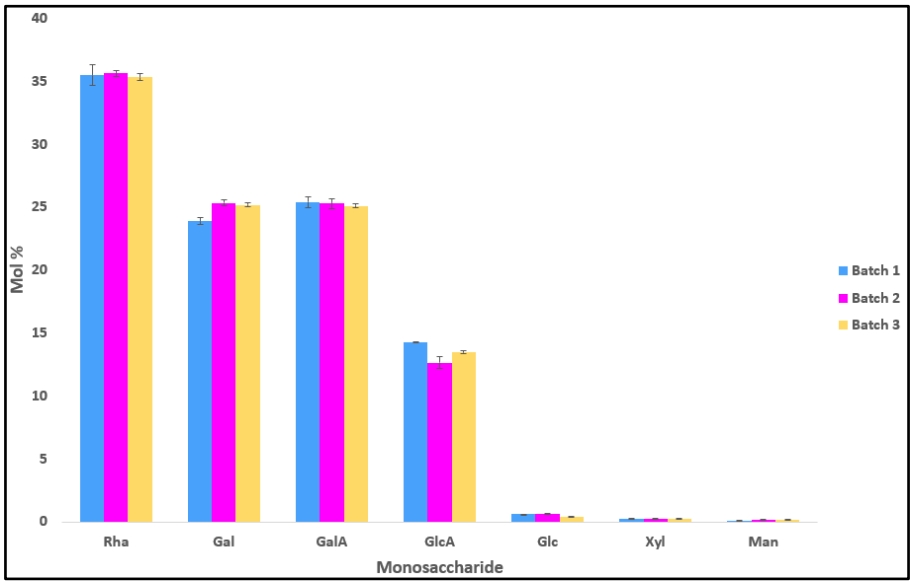


Figure 2. Relative molar percentages of monosaccharides in *T. cordifolia* gum.

As shown in **Table 4**, the monosaccharide profile obtained in this study is very close to the composition reported by **Woguia *et al.* (2012)** for another sample of *T. cordifolia*

gum, showing as before the predominance of Rha (41%), followed by Gal (24%), GalA (17.5%) and GlcA (10%); the remainder being shared between Glc, Man, Ara and Xyl.

Table 4. Comparison of the monosaccharide composition of *T. cordifolia* gum from different sources.

Monosaccharide	Rha	Gal	GalA	GlcA	Glc	Xyl	Man	Ara	Reference
	35.5 ± 0.4	24.9 ± 0.7	25.3 ± 0.3	13.4 ± 0.7	0.6 ± 0.1	0.26 ± 0.01	0.15 ± 0.04	n.d.	**This study***
Mol %	41	24	17.5	10	3	1	2	1.5	**Woguia *et al.*, 2012**

* Average of 3 batches

It is difficult to compare these results to data reported by **Saidou (2012)** since he did not characterize the whole gum, but rather separate extracts obtained from 5 successive extractions of the gum from *T. cordifolia* stem bark. However, looking at the composition of these extracts, it appears that the composition of Saidou's sample is close to that analyzed in this study and that reported by **woguia *et al.* (2012)** from a qualitative point of view, but differs significantly from a quantitative point of view since all his extracts showed a predominance of glucose (which is very low in the other samples), followed by GalA and GlcA respectively. The discrepancy may result from the difference in the place of harvest for example, since Woguia collected the gum in the same city as this study (Yaoundé, Centre region of Cameroon) while Saidou collected it in Nagoundéré (Adamaoua region, North-Cameroon). Indeed, plant materials are often subject to a certain variability due to the influence of several factors such as the season and the place of harvest, the soil composition...

Overall, all these studies agree on the high uronic acid content of *T. cordifolia* gum, particularly galacturonic acid which is reminiscent of pectins, but the relatively high glucuronic acid content rules out this hypothesis, as pectins generally contain little or no glucuronic acid (**Belkheiri *et al.*, 2021; Burana-osot, Soonthornchareonnon, Chaidedgumjorn, & Hosoyama, 2010; Lara-Espinoza *et al.*, 2021; Marcon, Vriesmann, Wosiacki, Beleski-Carneiro, & Petkowicz, 2005; Méndez, Martínez-Abad, Martinez-Sanz, López-Rubio, & Fabra, 2022; Van Audenhove *et al.*, 2021; Vidal, Williams, O'Neill, & Pellerin, 2001; Zhang, Waterhouse, Cui, Sun-**

Waterhouse, & Wu, 2023). *T. cordifolia* gum can therefore be considered as a conventional polyelectrolyte gum.

On the other hand, the low dispersion of values around the mean of the three gum batches of this study (which is characterized by the standard deviation as shown in **Table 4**), reveals very good reproducibility, suggesting that variation in harvesting period had no impact on gum composition.

3.3. *Physico-chemical and thermal properties of T. cordifolia gum*

FT-IR spectroscopy was used to highlight the main functional groups and chemical bonds of *T. cordifolia* gum. The spectra of different batches are superimposed, as shown in **Figure A1** (**Appendix A**). Peak assignments are shown in **Table 5**. (**Balan *et al.*, 2019; Espinosa-Andrews, Sandoval-Castilla, Vázquez-Torres, Vernon-Carter, & Lobato-Calleros, 2010; Kora & Arunachalam, 2012; Liu *et al.*, 2021; Moravej, Alavi, Azin, & Salmanian, 2020; Singh, Sharma, & Pal, 2011; Zhu & Zheng, 2021**).

Table 5. Assignments of FT-IR adsorption frequencies of *T. cordifolia* gum in comparison with those of some natural gums.

Gum	Assignments							
	ν(O-H)s	**ν(C-H)s**	**ν(C=O)s/b**	**COO^- assym/sym (uronic acids)**	**Ring-s (Gal and Man)**	**ν(C-H)b**	**C-O-C (pyranose and glycosidic linkage)**	**References**
T. cordifolia	3340	2940	1724, 1246	1604, 1418		1374	1149, 1039	This study
Xanthan	3421	2933	1735, 1252	1611, 1404			1160, 1076	Moravej *et al.*, 2020
	3444	2928	1728	1624, 1416			1034	Zhu & Zheng, 2021
Karaya	3442	2935	1741, 1256	1620, 1429		1379	1153, 1041	Singh *et al.*, 2011
Acacia	3330	2925	/	1600, 1420			1150, 1020	Espinosa-Andrews *et al.*, 2010
Guar	3431	2924	/	/	1647	1381	~ 1150, 1024	Balan *et al.*, 2019
Locust bean	3352	2940	/	/	1648	1379	1140, 1076	Liu *et al.*, 2021
Tragacanth	3435	2926	1740, 1258	1626, 1429		1379	1153, 1076, 1040	Kora & Arunachalam, 2012

The broad band at 3339 cm^{-1}, characteristic of the hydroxyl (O-H) stretching vibration involved in intermolecular hydrogen bonding, is frequently observed in polymeric structures. There are three bands characteristic of acetyl group vibrations including 1724 cm^{-1} (carbonyl C=O stretching vibration), 1246 cm^{-1} (C-O stretching of acetyl) and 1374 cm^{-1} (C-H bending in -O(C=O)CH_3) which suggest the presence of acetylated moieties in the gum. This agrees with the results of NMR analyses reported by **Saidou (2012)** showing peaks of acetyl groups. Similar vibrational bands are found in the spectra of karaya and tragacanth which also include acetylated groups in their structures (**Hasnain & Nayak, 2021**).

Peaks at 1603 and 1417 cm^{-1}, attributable to carboxylic groups (COO^-), indicate the presence of uronic acids (**Zhang, Du, Xu, & Zhang, 2009**) which is consistent with the monosaccharide profiles of the gum reported by **Saidou (2012)** and **Woguia *et al.* (2012)** including high amounts of glucuronic and galacturonic acids. Theses peaks are also found in the spectra of xanthan, acacia, karaya and tragacanth which are all anionic polyelectrolyte gums. The spectra of galactomannans do not show such bands, but rather a characteristic peak of galactose and mannose ring stretching that appears at 1647 and 1648 cm^{-1} for guar and locust bean gum respectively. Finally, the region between 1200 and 900 cm^{-1} constitutes the fingerprint, including the characteristic bands of pyranose and glycosidic linkages that are common to all polysaccharides (**Table 5**).

Data from the ATG and DTG thermograms of *T. cordifolia* gum are shown in **Tables 6a** (under nitrogen atmosphere) and **6b** (under oxygen). The thermal degradation of *T. cordifolia* gum powder shows 3 weight losses under inert nitrogen atmosphere (**Table 6a**), and 5 weight losses under oxidizing air atmosphere (**Table 6b**). In both cases, the thermal behavior is similar up to around 400°C. The initial stage with maximum around 105 °C corresponds to the desorption of water molecules (**Akbar, Iqbal, Massey, & Masih, 2012**) with a moisture content of 15%. The second stage, starting at around 215 °C with a maximum at 312°C under nitrogen and 299 °C under air

atmosphere, displays 64-68% weight loss which corresponds to the decomposition of the *T. cordifolia* gum backbone. This stage includes the loss of combined or structural water, the depolymerization of the gum through chain scission and cleavage of glycosidic bonds, as well as the release of carboxylic groups from uronic acids (**Soares, Lima, Oliveira, Pires, & Soldi, 2005; Zohuriaan & Shokrolahi, 2004**). Under nitrogen, this occurs as a single broad peak on the DTG curve while under air atmosphere, some of these phenomena seem to stand out, with the appearance of shoulders on the DTG curve, as shown in **Figure A2b (Appendix A)**. After backbone fragmentation, a final stage occurs under nitrogen atmosphere at around 702°C, with 6% weight loss corresponding to further degradation of the gum fragments which produce at the end around 14% of a black residue consisting of pyrolytic carbon and minerals. The two intermediate peaks observed in air (3rd and 4th peaks at 442 and 475 °C with 9% weight loss), but absent in a nitrogen atmosphere, correspond to oxidation phenomena such as combustion which led to gaseous products and residual carbonaceous material such as graphitic carbon (**Singh *et al.*, 2011**). Finally, the last stage occurring under air atmosphere at around 600 °C (maximum around 675 °C) with a mass loss of 2.5% corresponds to the burning off of the graphitic carbon. As an illustration, ATG and DTG of graphene display a single graphitic burn stage occurring in the same range between 550 °C and 750 °C (**Chabot, Kim, Sloper, Tzoganakis, & Yu, 2013**). The final stage of *T. cordifiolia* gum under air atmosphere produced around 5% light-grey ash residue consisting of minerals.

Tables 6a (Gupta *et al.*, 2018; Kaur, Ghildiyal, & Soni, 2020; Kumar, Srivastava, & Behari, 2007; Patra, Vojtová, & Martinová, 2015; Sharma, Bhushette, & Annapure, 2021; Thombare *et al.*, 2018) and **Table 6b (Cunha, Paula, & Feitosa, 2007; Kasperski, 2013; Patra *et al.*, 2015; Qiu *et al.*, 2016; Simões, Maricato, Nunes, Domingues, & Coimbra, 2014; Singh *et al.*, 2011; Singh et Sharma, 2014)** compare the thermal behavior of *T. cordifolia* gum with those of other natural gums. These tables show that the different stages during the thermal degradation of *T. cordifolia*

gum are common to many polysaccharides. The temperature at the maximum (T_{max}) of the first stage is higher for *T. cordifolia* gum, reflecting a greater propensity of the hydrophilic moieties of *T. cordifolia* gum to establish hydrogen bonds with absorbed water molecules. For all the listed gums, the major degradation (40-73%) occurs at the second stage with an initial decomposition temperature (IDT) between 150 and 254 °C. Further decomposition takes place as a third stage under nitrogen atmosphere (**Table 6a**). This last step is sometimes absent depending on the experimental conditions and the sensitivity of equipment. Under air atmosphere (**Table 6b**), the final decomposition stage of guar and locust bean gums which are galactomannans occurs with a maximum around 500 °C, while for xanthan, acacia, karaya and tragacanth which are all polyelectrolyte gums like *T. cordifolia* gum, there is an additional step with a maximum between 611 and 710°C attributed to the combustion of carbonaceous material. The absence of this stage in the thermal profile of galactomannans may be due to the fact that their combustion would essentially generate gaseous materials and ashes, with no residual carbonaceous material.

Table 6. Effect of harvesting period variation on the thermal behavior of *T. cordifolia* gum and comparison of TGA/DTG decomposition stages with those of some natural gums in nitrogen (a) and air (b) atmospheres

(a)

Gum		T range (°C)	1st peak		2nd peak			3rd peak		Residue (%)	References
			Δm (%)	T_{max} (°C)	Δm (%)	IDT	T_{max} (°C)	Δm (%)	T_{max} (°C)		
T. cordifolia	Batch 1	20-900	14.5±0.2	107.7±0.2	66.0±2.1	214.7±0.5	313.3±0.7	7.5±0.3	711.9±2.7	12.0±2.1	This study
	Batch 2		14.5	103.3	63.6	214.7	310.3	4.3	689.0	17.6	
	Batch 3		16.0±0.3	105.1±1.7	63.5±0.9	216.6±5.1	311.8±0.8	6.8±1.9	704.9±7.1	13.7±3.0	
	Average		15.0±0.7	105.4±1.8	64.4±1.2	215.3±0.9	311.8±1.3	6.2±1.4	702.0±9.6	14.4±2.3	
xanthan		-900	~ 10	~ 75	~ 56	232	290	~ 10	~ 770	24	Kumar *et al.*, 2007
Karaya		30-900	13	55	52	160	279	30	463/655	5	Patra *et al.*, 2015
Guar		30-800	9.94	30-252	58.26	252	252-346	23.0	346-800	8.79	Thombare *et al.*, 2018
A. Senegal		30-900	19	84	~ 62	230	313	~ 6	~700-750	12.78	Sharma *et al.*, 2021
Locust bean		25-900	12.6	~ 75	54.1	200	291	24.2	596/611	9.1	Kaur *et al.*, 2020
Tragacanth		-800	18.3	69.4	54.0	242.9	308.0	24.3	442.5	1.5	Gupta *et al.*, 2018

(b)

Gums		T range (°C)	1st peak		2nd peak			3rd and 4th peaks		5th peak		Residue (%)	References
			Δm (%)	T_{max} (°C)	Δm (%)	IDT (°C)	T_{max} (°C)	Δm (%)	T_{max} (°C)	Δm (%)	T_{max} (°C)		
T. cordifolia	Batch 1	20-900	13.6±0.6	110.0±0.6	70.0±1.9	212.8±1.5	301.4±0.3	9.5±1.4	454.8±7.2/481.6±1.4	2.4±0.2	678.6±2.4	4.6±1.6	This study
	Batch 2		15.4±0.2	103.4±0.2	69.0±1.9	216.8±0.4	295.2±0.9	7.9±1.9	425.5±1.1/461.5±2.1	2.7±0.2	669.4±3.7	5.0±0.4	
	Batch 3		14.9±0.4	102.5±0.7	65.3±3.1	212.3±3.0	299.7±0.6	10.7±3.4	445.5±2.9/481.5±7.4	2.4±0.1	677.6±2.2	6.7±1.1	
	Average		14.7±0.8	105.3±3.4	68.1±2.0	213.9±2.0	298.8±2.6	9.4±1.2	441.9±12.2/474.9±9.5	2.5±0.1	675.2±4.1	5.4±0.9	
xanthan		40-800	~ 15	~ 92	~ 40	~ 210	288	32.3	~ 450/-525	~ 11	~ 685	~ 3	Qiu *et al.*, 2016
Karaya		30-700	~ 18	58	53	170	275	25	498/560	~ 1	632	~ 3	Patra *et al.*, 2015
Guar *		25-900	14.9	69	72.6	250	317	9.6	503	/	/	2.9	Cunha *et al.*, 2007
Acacia		-800	~ 14	~ 51	~ 52	~ 150	251	~ 22	415	~ 4	611	~ 8	Kasperski, 2013
Locust bean		-600	~ 10	~ 60	72	~ 250	317		~ 500	/	/		Simões *et al.*, 2014
Tragacanth		-700	10.75	~ 80	54.5	227	288	24	422/~ 510	~ 2	~ 675	4.79	Singh et Sharma, 2014

* The sample GG2 purified with successive dissolution and precipitation was considered.

From the above considerations, it is clear that *T. cordifolia* gum is an available bio-resource which can be extracted with a good yield and high purity. It is a polyelectrolyte gum, with a high mineral filler, with good thermal stability and physicochemical properties similar to those of other natural gums. The gum extracts from three harvests were remarkably homogeneous, with no significant divergence in their characteristics. To have a better knowledge of this gum, it is necessary to characterize its properties in solution.

The data discussed in the rest of this study are those obtained from batch 1, with the exception of intrinsic viscosity, which is the average obtained over the 3 gum batches.

3.4. Rheological properties and delineation of concentration regimes of T. cordifolia gum solutions

The results of FT-IR analyses in section 3.2. confirmed the presence of charged carboxylic moieties from uronic acids as previously reported by **Saidou (2012)** and **Woguia *et al.* (2012)**. Such ionizable entities make *T. cordifolia* gum a polyelectrolyte. Polyelectrolytes are polymers bearing ionizable groups which, in polar solvents, dissociate into a macro-ions or poly-ions surrounded by small ions of opposite charge called counter-ions (**Barrat & Joanny, 1996**). Polyelectrolyte solutions are the site of important electrostatic interactions. In particular, the repulsion between like-charged monomers causes a significant expansion of the polymer, resulting in an extended rod-like conformation (**Lefebvre & Doublier, 2005; Odijk, 1982; Staňo, Nova, Uhlık, & Košovan., 2020**). To minimize this effect, polyelectrolyte solutions are usually studied in the presence of added electrolytes acting as counter-ions. The addition of a monovalent salt induces a screening of the charge effects of the polyelectrolyte, which becomes less extended and adopts its true conformation, similar to that of a neutral polymer. For these reasons, solutions of *T. cordifolia* gum were characterized in the presence of NaCl, in order to study the gum in its true conformation, free from tensions due to the polyelectrolyte effect. The first step consisted in determining the salt concentration required to ensure a total screening of the charge effects of the

polyelectrolyte gum. By plotting the relative viscosity of a *T. cordifolia* gum solution as a function of NaCl concentration, 0.2 M was defined as the optimum screening concentration for subsequent measurements (curve not shown).

Due to its polymeric nature, the rheological properties of *T. cordifolia* gum solutions depend very much on concentration. Therefore, both low-concentration (0.008% w/w – 0.04% w/w) and high-concentration solutions (0.06%–0.8% w/w) were distinctly studied.

For low-concentration solutions, the reduced viscosity was plotted as a function of gum concentration according to the Huggins equation (Eq. 2). By extrapolation to zero concentration or infinite dilution, the ordinate intercept gave the intrinsic viscosity ([η]), while the slope was used to calculate the Huggins coefficient k' (**Figure A3, appendix A**), which reflects the quality of the solvent and predicts polymer conformation. For *T. cordifolia* gum, these values were found to be 24.3 ± 2.3 $dL \cdot g^{-1}$ and 0.4 ± 0.1 respectively. The intrinsic viscosity is consistent with the value of 18.3 $dL \cdot g^{-1}$ obtained by **Saidou (2012)** at 30°C using size exclusion chromatography in 0.1 M $NaNO_3$ electrolyte, since viscosity is supposed to decrease when temperature is reduced. Mark-Houwink-Sakurada equation establishes a proportionality relationship between intrinsic viscosity and molecular weight of polymers. Based on this relationship, **Morris (1990)** reported that random coil polysaccharides with high molecular weight have intrinsic viscosities in the range 5-25 $dL \cdot g^{-1}$. This is consistent with the high molecular weight value of 4.07×10^6 Da reported by **Saidou (2012)** for *T. cordifolia* gum. The Huggins coefficient of 0.4 ± 0.1 reveals good solvent conditions (polymer-solvent interactions are favored over polymer-polymer self-interactions), with a flexible and extended conformation. Indeed, flexible polymer chains have k' values between 0.2 and 0.8, and exhibit good solvation when this value is close to 0.3 and more generally when it is between 0.25 and 0.5 (**Marani *et al.*, 2013; Pamies, Hernández Cifre, del Carmen López Martínez, & García de la Torre, 2008**).

For high-concentration solutions, the viscosity curves of *T. cordifolia* gum solutions were plotted as a function of gum concentration (**Figure 3**). All these curves show a Newtonian plateau at the beginning followed by a decrease in viscosity as the shear rate increases. Although the shear-thinning region does not appear in totality (since the plots were limited to shear rates of 10^2 s^{-1} as the interest was in the Newtonian viscosity), it is clear that rheo-fluidification is very limited at lower concentrations and becomes gradually pronounced as concentration increases, slopes becoming steeper as highlighted by the square on the figure.

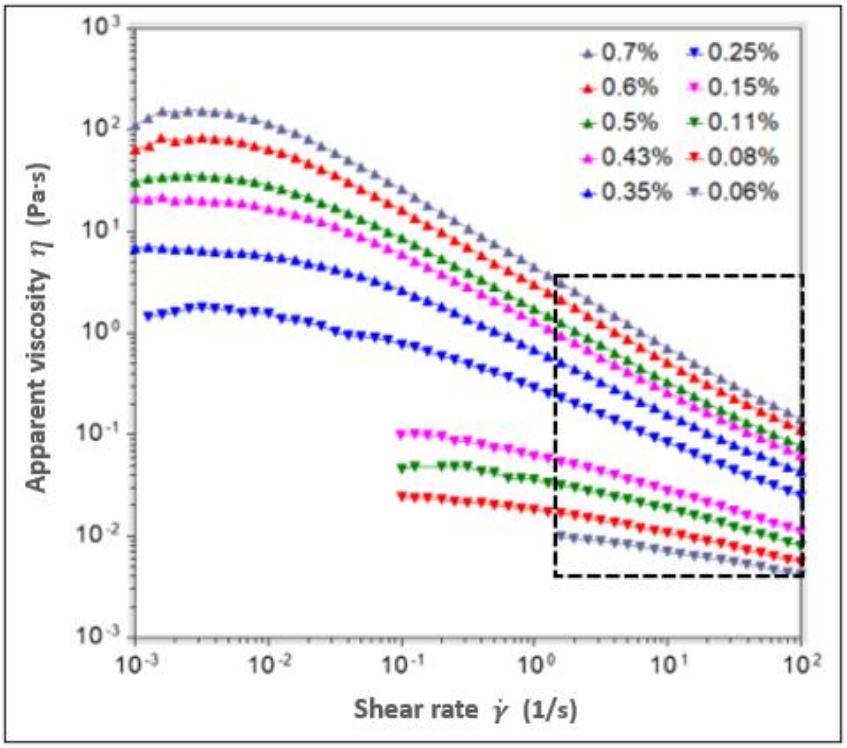


Figure 3. Apparent viscosity curves of *T. cordifolia* gum solutions at different concentrations: solutions are shear-thinning and the power low index decreases with gum concentration.

Analyses of these rheograms using the Carreau-Yasuda model (the best fit model given by the TRIOS™ software) gave access to the rate index or power law index n which measures the degree of shear thinning of the samples ($n < 1$ for shear-thinning, $n = 1$ for Newtonian and $n > 1$ for shear-thickening fluids). The rate index decreased from 0.9 ± 0.01 for the 0.06% gum solution to 0.2 ± 0.001 for 0.7% gum solution. Such a decrease of the power law index reflects an intensification of the shear-thinning behavior as the gum concentration increased. The relative viscosity of these solutions

was calculated, using as a reference, the dynamic viscosity value η_0 = 1.0120 mPa·s obtained by **Yan-Sheng *et al.*, (2009)** for a 0.208 mol/kg NaCl solution at 293.15 K (20 °C).

Combining the data for low-concentration solutions (characterized by capillary viscometry) and high-concentration solutions (characterized by rheometry) enabled the bi-logarithmic plot, over a wide concentration range, of specific viscosity as a function of the dimensionless coil overlap parameter **C[*η*]** which characterizes the space-occupancy, C being proportional to the number of coils present and [*η*] being proportional to the volume occupied by each coil (**Goycoolea, Morris, Richardson, & Bell, 1995**). Such a Utracki and Simha diagram led to the delineation of concentration regimes of *T. cordifolia* gum as shown in **Figure 4**.

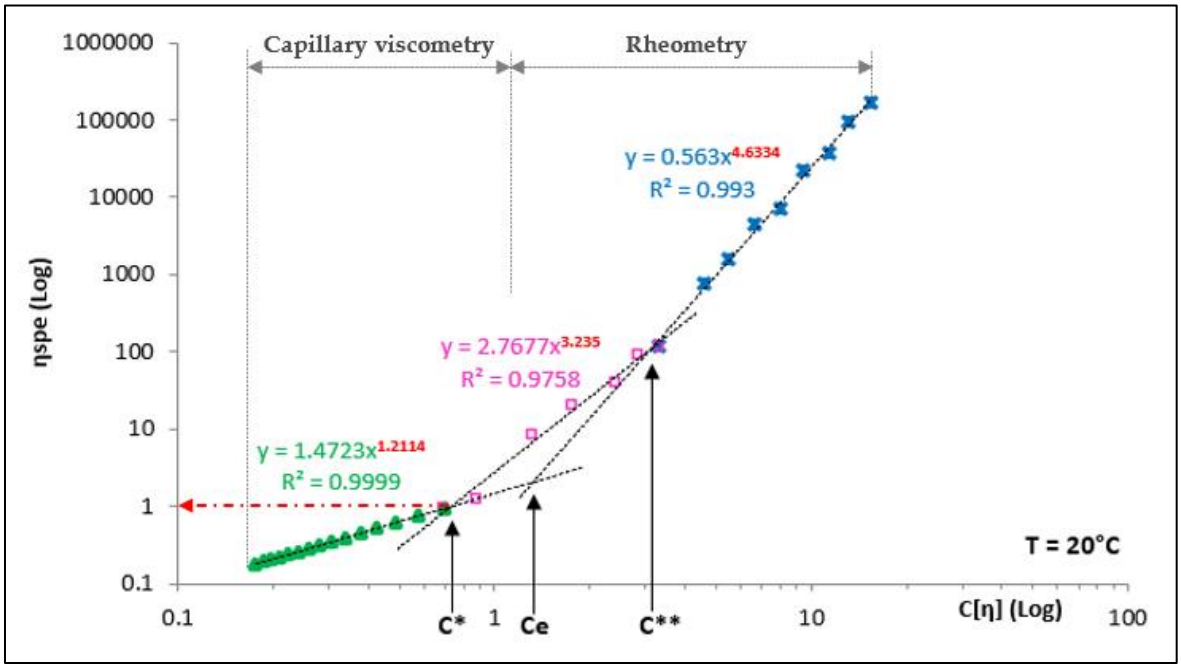


Figure 4. Concentration regimes of *T. cordifolia* gum solutions: dilute, semi-dilute and concentrated regimes are characterized by different slopes and are delimited by the critical concentrations C* and C** respectively, while the critical concentration Ce marks the onset of entanglement.

The log-log plot of η_{sp} = f(C[η]) for *T. cordifolia* gum solutions highlights two breaks in slopes at C* and C** separating three concentrations regimes appearing as straight lines with very good correlation coefficients, namely: the dilute regime (C < C*) with a slope of 1.2; the semi-dilute regime (C* < C < C**) for which the slope was equal 3.2

and the concentrated regime (C > C**) with a slope of 4.6. These concentration regimes are typical for polymer solutions as clearly illustrated by (**Nabilah, Sitanggang, & Purnomo, 2022**).

Graessley (1980) showed the importance of distinguishing between entanglements of chains and simple chain overlap, bringing into play a third critical concentration C_e, such as $C^* < C_e < C^{**}$ delimiting the semi-dilute unentangled regime and the semi-diluted entangled regime. The concentration C_e can be determined by extrapolating the two extreme straight lines of the Utracki-Simha plot linking the dilute and concentrated regimes as shown by (**Launay, Cuvelier, & Martinez-Reyes, 1997**; **Ross-murphy, 1994**).

Then, the concentration $C^* = 0.34\ g{\cdot}L^{-1}$ marks the transition from the dilute to the semi-dilute regime. This means that for $C < 0.34\ g{\cdot}L^{-1}$, *T. cordifolia* chains are isolated from each other and free to move independently in all directions. Above this concentration, they begin to interact with each other. The break in slope marks the transition to the semi-dilute regime, in which the chains overlap more as the concentration increases, until they begin to entangle at $C_e = 0.61\ g{\cdot}L^{-1}$ which marks the transition from the semi-dilute unentangled regime to the semi-dilute entangled regime (**Graessley, 1980**). As the concentration increases, the polymer chains become more interpenetrated and, above $C^{**} = 1.43\ g{\cdot}L^{-1}$, they form a network that tends towards a solid state, characteristic of the concentrated regime.

It is worth mentioning that the overlap concentration of *T. cordifolia* gum is such that $C^*[\eta] = 0.74$, suggesting a random coil conformation. In agreement with the Flory-Fox theory, Graessley showed that for random coil polymers, the critical overlap concentration C* satisfies Eq. 4.

$$C^* = \frac{0.77}{[\eta]} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

Moreover, from **Figure 4**, the value of the specific viscosity at concentration C* is such that $\eta_{sp} \approx 1$. This trend is common for both neutrals and polyelectrolytes in which

overlapping generally occurs when the viscosity of the solution is roughly twice the solvent viscosity (**Colby, 2010; Dodero, Vicini, Alloisio, & Castellano, 2019**).

Considering the simplified extrapolation limiting unentangled and entangled regimes, it could be deduced that the behavior of *T. cordifolia* gum solutions is such as the slope changes from 1.2 before entanglement to 4.6 after entanglement occurred, which is consistent with the prediction for neutral polymers in good solvents and θ solvents respectively. Indeed, several authors have reported that the dynamics of neutral polymers in semi-dilute unentangled solutions is such that $\eta_{sp} \sim C^{1.3}$ or $\eta_{sp} \sim C^{2}$ when dealing with good solvents and θ solvents respectively while their dynamics in entangled solutions is such that $\eta_{sp} \sim C^{4.7}$ or $\eta_{sp} \sim C^{3.9}$ for θ solvents and good solvents respectively (**Colby, 2010; O'Connell *et al.*, 2023**). The dynamics of polyelectrolyte solutions without salt is such that $\eta_{sp} \sim C^{0.5}$ in semi-dilute unentangled regime and $\eta_{sp} \sim C^{1.5}$ in entangled regimes (**Colby, 2010**). This confirms that the addition of NaCl salt in *T. cordifolia* gum solutions effectively changed the polyelectrolyte conformation to a less extended conformation close to those of neutral polymers.

The critical concentrations and slopes as well as general intrinsic characteristics of *T. cordifolia* gum were compared with those of other natural gums under similar conditions, as shown in **Table 7 (Chauhan, Verma, Doley, & Ojha, 2019; Cuvelier, & Launay, 1986; Doublier, & Wood, 1995; Goycoolea *et al.*, 1995; Launay *et al.*, 1997; Mohammadifar, Musavi, Kiumarsi, & Williams, 2006; O'Connell *et al.*, 2023; Richardson, Willmer, & Foster, 1998; Saidou, 2012).**

Table 7. Comparison of some intrinsic parameters and critical concentrations of *T. cordifolia* gum with those of some natural gums.

Gum (experimental conditions)	Variable								References
	[η] (dL·g^{-1})	k'	C* (g·dL^{-1})	C*[η]	C** (g·dL^{-1})	C**/C*	Slope	M_w (Da)	
T. cordifolia (NaCl 0.2 M; 20 °C)	24.3 ± 2.3	0.4 ± 0.1	0.03	0.74	0.14	4.3	1.2-3.2-4.6		This study
T. cordifolia ($NaNO_3$ 0.1 M; 30°C[a]/ H_2O; 22°C[b])	18.3[a]		0.01[b]					4.07×10^6	Saidou, 2012
Xanthan (NaCl 0.1 M; 25°C)	49.3		0.03	1.4	0.11	3.9	1.25-2.1-4.2	2×10^6	Cuvelier & Launay, 1986
Karaya (KCl, 0.2%)			0.1		0.42	4.2		0.95×10^6	Cauhan *et al.*, 2019
Guar (Eau 25°C H_2O, 25°C)	 11.1 12.7	 0.8 0.45	 0.063 0.06	 0.7 0.76	 0.23 0.28	 3.6 4.7	 1.1-1.8-3.9 1.2-1.9-4.0	 1.3×10^6 1.8×10^6	Doublier & Wood, 1995 Launay *et al.*, 1997
Arabic (NaCl 0.1 M; 20°C)	0.19		5.26	1			1.4-/-/	$\sim 4\times10^5$	Goycoolea *et al.*, 1995
LB (H_2O, 25°C H_2O, 25°C H_2O, 25°C)	 13.79 16.6±0.3 14.1	 0.41 0.64	 0.1 0.03 0.05	 1.38 0.52 0.76	 0.13 0.25	 4.0 4.7	 1.16-2.28 1.0-1.7-3.0 1.2-1.9-4.0	 8.12×10^5 1.5×10^{10} 2.3×10^6	Richardson *et al.*, 1998 O' Connell *et al.*, 2023 Launay *et al.*, 1997
Tragacanth (NaCl 0.1 M, 25°C)	19.2	0.3						8.4×10^5	Mohammadifar *et al.*, 2006

The intrinsic viscosity of *T. cordifolia* gum is lower than that of xanthan gum, close to that of tragacanth gum and higher than that of other natural gums. The C* obtained in this study for *T. cordifolia* gum (0.34 g·dL^{-1}) is three times higher than the value obtained by **Saidou (2012)** for the same gum (0.12 g·dL^{-1}). Although its determination was made on the basis of a limited number of experimental points, it is logical to have such discrepancy as Saidou's measurements were carried out in water, without added salt. Indeed, since the polyelectrolyte chains adopt an extended conformation in salt-free solutions, they will reach a total space-occupancy earlier than compacted chains found in polyelectrolyte solutions with added salt.

The C* and C** values for *T. cordifolia* gum obtained in this study are of the same order of magnitude as those observed for xanthan under similar conditions, and lower than those observed for other gums. This could be explained by the fact that *T. cordifolia* and xanthan gums have relatively higher molecular weights than the others. Indeed, **Knoll & Prud'homme (1987)** showed that as molecular weight increases, polymer chains in solution occupy a larger volume and consequently entanglement occurs earlier, i.e. at lower concentrations. As an illustration, **O'Connell *et al.* (2023)** obtained characteristic concentrations very close to those of *T. cordifolia* and xanthan gums for a locust bean gum sample with a very high molecular weight, but discarded from the value obtained by **Richardson *et al.* (1998)** for a low-molecular weight sample of the same gum (**Table 7**).

In addition to the lower C* values, the third slope characteristic of the concentrated regime is higher for *T. cordifolia* gum (4.6) and xanthan gum (4.2) than for the other gums. Such a high slope in the concentrated regime suggests a propensity for hyper-entanglements as evoked by **Morris, Cutler, Ross-Murphy, Rees, & Price (1981)** and supported by other authors **(Andrade, Azero, Luciano, & Gonçalves, 1999)** who obtained a slope of 4.8 for a study on galactomannans. Such a hyper-entanglement hypothesis could justify the self-pouring character as well as the Weissenberg effect which are very pronounced on concentrated solutions of *T. cordifolia* gum. Further

studies are needed to verify the extent of these hyper-entanglements and the nature of the specific associations that would govern them.

The C**/C* ratio gives an idea of the extent of the semi-dilute regime. Generally, the gums listed in **Table 7** have an average C**/C* ratio close to 4, showing that all these gums have approximately the same extension of the semi-dilute regime. However, this extent is sharp compared to predictions of Ce/C* ≈ 10, stated for neutral polymers in good solvents, assuming an extent of one decade only for the semi-dilute unentangled regime (**Colby, 2010**). Such a discrepancy means that, in reality, the dynamics of the semi-diluted regime would be faster than expected. As the system has already reached a total space-occupancy (at C*), the tightening of polymer chains (similar to cooked noodles) in the medium following the increase in concentration would rapidly lead to entanglements that would evolve towards the formation of a concentrated system, hence the compression observed for the semi-diluted regime. It's worth mentioning that the introduction of the third critical concentration C_e, has led to some confusion in the literature where it is sometimes used instead of C** (**Czarnecka *et al.*, 2021; O' Connell *et al.*, 2023; Zhang, Dai, Dong, Qiu, & Ji, 2016**) or sometimes substituted by C* (**Andrade *et al.*, 1999; Ganter, Milas, Correa, & Rinaudo, 1992; Kapoor, Milas, Taravel, & Rinaudo, 1994; Morris *et al.*, 1981**)

The behavior of Arabic gum is very particular. It showed the lowest intrinsic viscosity value and the highest C*, and neither C_e nor C** could be found for this gum due to its resistance to entanglements. Indeed, the log-log plot of η_{sp} vs C[η] for this gum provided identification of C* at C[η] ≈ 1 with a slope of 1.4 in the dilute region, but above this point, there was a steady increase in slope rather than the sharp break and subsequent linearity expected for entangled coils. The absence of entanglements was confirmed by the viscosity curve of concentrated solutions of this gum which showed a very limited shear-thinning behavior as the shear rate increased (even a very high concentrations of the order of 50%) rather than the pronounced rheo-fluidification usually observed for interpenetrated coils as the result of shear-induced

disentanglements. It was concluded that the individual molecules of Arabic gum in concentrated solutions are squashed together like balls of foam rubber crammed into a jar, rather than inter-penetrating like coils **(Goycoolea *et al.*, 1995)**. Unlike Arabic gum, macromolecular chains in *T. cordifolia* gum solutions become more interpenetrated as the concentration increases, resulting in the shear-thinning behavior shown in **Figure 2**. Indeed, shear-thinning behavior occurs when shear-induced disentanglements become predominant over the re-entanglements. The more a system is interpenetrated, the more it will exhibit an accentuated shear-thinning behavior when sufficient shear rates are applied to it. Moreover, the power law index n = 0.9 obtained for the 0.06% gum solution (close to the critical concentration C_e) is very close to the value n = 1 expected for Newtonian fluids. This means that *T. cordifolia* gum solutions are quasi-newtonian before the onset of entanglements and become non-Newtonian (shear-thinning) when the system is sufficiently interpenetrated.

From the above considerations, the characteristics of *T. cordifolia* gum are interesting in view of the potential properties in formulation, like its thickening capacity. The parameters discussed in this section give an idea of the conformation of this gum, but further tests are needed to confirm its true conformation. All the critical parameters obtained in this study are in line with the main theories and predictions reported in literature, attesting to their accuracy. Such a delineation of concentration regimes of *T. cordifolia* gum has never been reported before.

4. Conclusion

In this work, we were able to develop an efficient, robust and reproducible method for extracting gum from *T cordifolia* stem bark. Apart from the strong variation in sodium and potassium levels that is most probably a result of farming practices, we were able to observe the constancy in the overall mineral and elemental composition, thermal behavior, and intrinsic viscosity of the gum. The concentration regimes were delineated for the first time, with a transition from dilute to semi-dilute at 0.34 $g \cdot L^{-1}$

and a transition from semi-dilute to concentrated at 1.45 g·L^{-1}. Such a delineation revealed interesting mechanisms that govern the mechanics of *T. cordifolia* gum solutions under different conditions. Compared to other natural gums, *T. cordifolia* belongs to the class of gums with high viscosity and strong entanglement capacity, which can lead to a relatively structured network at moderate concentrations. These unique properties open the way to a wide range of applications. Such outcomes confirm our initial research hypothesis.

Further studies would include structural, linkage and conformational characterizations to elucidate the primary to tertiary structures of *T. cordifolia* gum. Rheological measurements to assess the viscoelastic properties of *T. cordifolia* gum solutions are also under consideration.

Appendix A

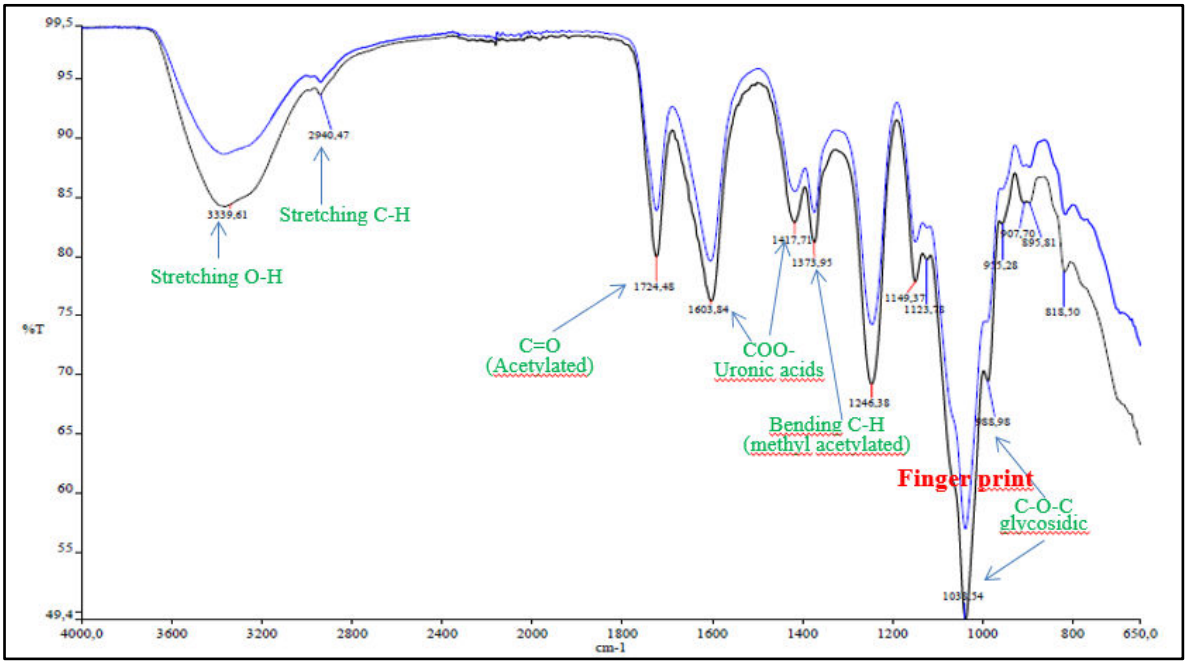


Figure A1. FT-IR spectra of *T. cordifolia* gum (overlaying two batches)

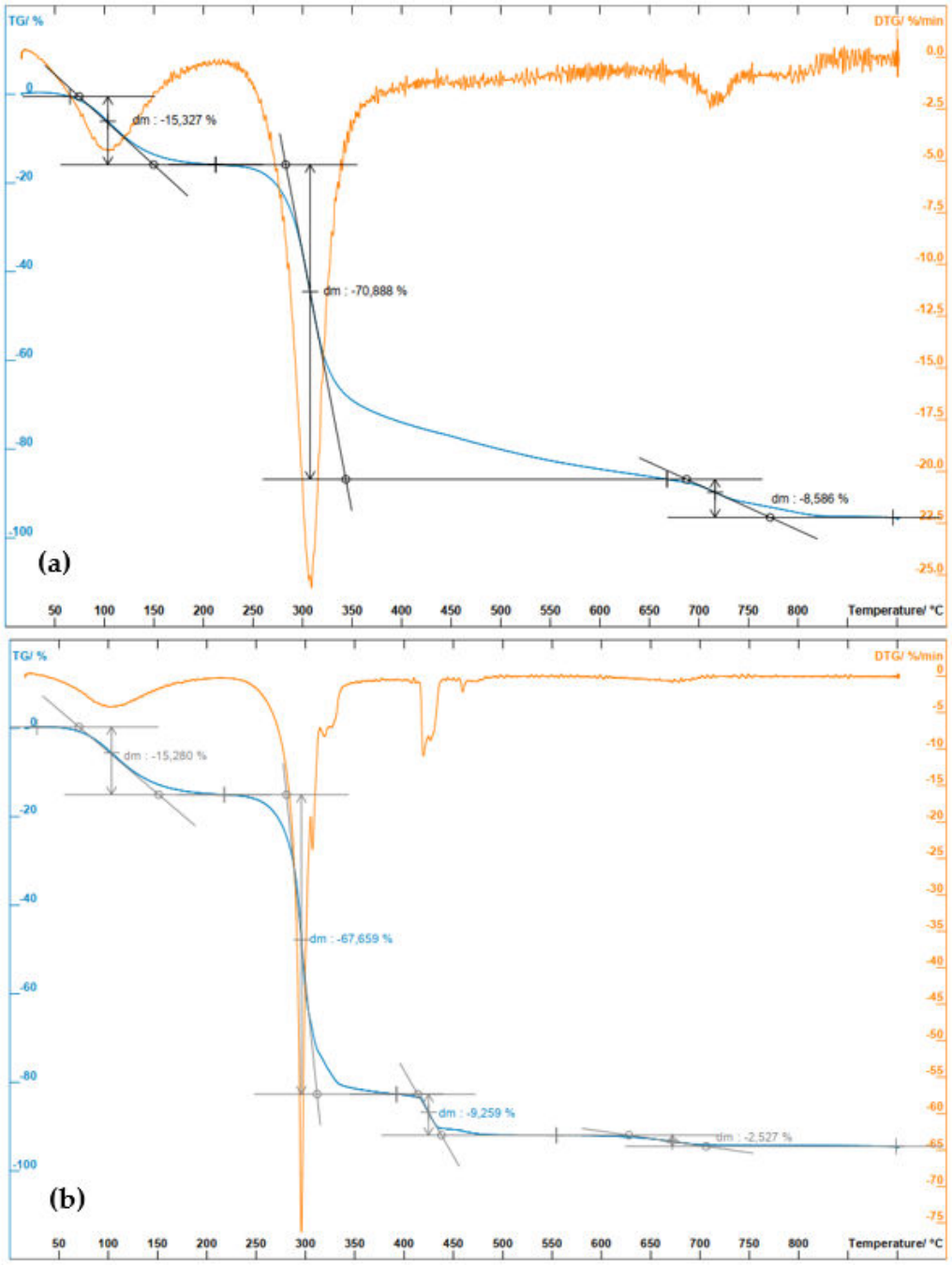


Figure A2. Examples of TG and DTG curves of *T. cordifolia* gum under nitrogent (a) and air (b) atmospheres

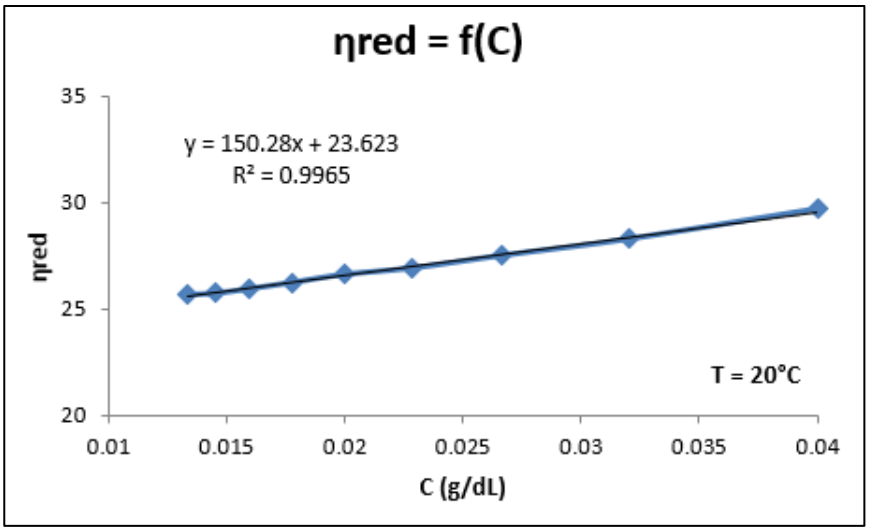


Figure A3. Illustration of the evolution of the reduced viscosity of *T. cordifolia* gum as a function of gum concentration

Funding

This research was partially funded by the SCAC (Service de Coopération et d'Action Culturelle), a French government scholarship. The author Michèle N. FANWA thanks the SCAC for the total financial coverage of her stay in France.

CRediT author statement

Michèle N. Fanwa: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Visualization, Funding acquisition

Arnaud M. Y. Cheumani: Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration

Bruno Gügi: Conceptualization and supervision of the monosaccharide composition analysis

Nicolas Hucher: Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision

Catherine Malhiac: Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision

Maurice K. Ndikontar: Writing - Review & Editing, Supervision, Funding acquisition

Michel Grisel: Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition

Declaration of competing interests

The authors have no competing interests to declare.

Data availability

Data will be made available on request.

References

Akbar, J., Iqbal, M. S., Massey, S., & Masih, R. (2012). Kinetics and mechanism of thermal degradation of pentose- and hexose-based carbohydrate polymers. *Carbohydrate Polymers, 90,* 1386–1393. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.008

Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Amar, V. (2009). Gum Ghatti. In G. O. Phillips, & P. A. Williams (Eds.). *Handbook of hydrocolloids* (pp. 477–494). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Andrade, C. T., Azero, E. G., Luciano, L., & Gonçalves, M. P. (1999). Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica*: comparison with locust bean gum. *International journal of biological macromolecules*, *26*, 181–185. https://doi.org/10.1016/s0141-8130(99)00075-6

APG II. (2003). An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG II. *Botanical Journal of the Linnean Society, 141*, 399–436. https://doi.org/10.1046/j.1095-8339.2003.t01-1-00158.x

Balaghi, S., Mohammadifar, M.A. & Zargaraan, A. (2010). Physicochemical and Rheological Characterization of Gum Tragacanth Exudates from Six Species of Iranian *Astragalus*. *Food Biophysics, 5,* 59–71. https://doi.org/10.1007/s11483-009-9144-5

Balan, V., Mihai, C. T., Cojocaru, F. D., Uritu, C. M., Dodi, G., Botezat, D., & Gardikiotis, I. (2019). Vibrational Spectroscopy Fingerprinting in Medicine: from Molecular to Clinical Practice. *Materials*, *12*, 2884–2923. https://doi.org/10.3390/ma12182884

Barrat, J. L., & Joanny, J. F., 1996. Theory of polyelectrolyte solutions. In I. Prigogine, & S. A. Rice (Eds.), *Advances in Chemical Physics, Polymeric Systems* (pp. 1–66). New York: John Wiley & Sons.

Belkheiri, A., Forouhar, A., Ursu, A., Dubessay, P., Pierre, G., Delattre, C., Djelveh, G., Abdelkafi, S., Hamdami, N., & Michaud, P. (2021). Extraction, Characterization, and Applications of Pectins from Plant By-Products. *Applied Sciences, 11,* 6596. https://doi.org/10.3390/app11146596

Bhatia, S. (2016). Natural Polymers vs Synthetic Polymer. In: *Natural Polymer Drug Delivery Systems* (pp. 95–118). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-41129-3_3

Burana-osot, J., Soonthornchareonnon, N., Chaidedgumjorn, A., & Hosoyama, S. (2010). Determination of galacturonic acid from pomelo pectin in term of galactose by HPAEC with fluorescence detection. *Carbohydrate Polymers, 81,* 461–465. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.001

Chabot, V., Kim, B., Sloper, B., Tzoganakis, C., & Yu, A. (2013). High yield production and purification of few layer graphene by gum arabic assisted physical sonication. *Scientific reports*, *3*, 1378. https://doi.org/10.1038/srep01378

Chauhan, G., Verma, A., Doley, A., & Ojha, K. (2019). Rheological and breaking characteristics of Zr-crosslinked gum karaya gels for high-temperature hydraulic fracturing application. *Journal of Petroleum Science and Engineering, 172,* 327–339. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.09.043

Chevassus-Agnes, S., Favier, J. C., & Joseph, A. (1975). Technologie traditionnelle et valeur nutritive des « bières » de sorgho du Cameroun. Yaoundé: ONAREST.

Colby, R. H. (2010). Structure and linear viscoelasticity of flexible polymer solutions: Comparison of polyelectrolyte and neutral polymer solutions. *Rheologica Acta, 49*, 425–442. https://doi.org/10.1007/s00397-009-0413-5

Cunha, P. L., Paula, R. C., & Feitosa, J. P. (2007). Purification of guar gum for biological applications. *International journal of biological macromolecules, 41*, 324–331. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2007.04.003

Cuvelier, G., & Launay, B. (1986). Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydrate Polymers, 6,* 321–333. https://doi.org/10.1016/0144-8617(86)90023-8

Czarnecka, K, Wojasiński, M, Ciach, T, & Sajkiewicz, P (2021). Solution Blow Spinning of Polycaprolactone—Rheological Determination of Spinnability and the Effect of Processing Conditions on Fiber Diameter and Alignment. *Materials, 14,* 1463. https://doi.org/10.3390/ma14061463

Dardelle, F., Lehner, A., Ramdani, Y., Bardor, M., Lerouge, P., Driouich, A., & Mollet, J. C. (2010). Biochemical and immunocytological characterizations of Arabidopsis pollen tube cell wall. *Plant physiology*, *153*, 1563–1576. https://doi.org/10.1104/pp.110.158881

Dodero, A., Vicini, S., Alloisio, M., & Castellano, M. (2019). Sodium alginate solutions: correlation between rheological properties and spinnability. *Journal of Materials Science, 54*, 8034–8046. https://doi.org/10.1007/s10853-019-03446-3

Doublier, J. L., & Wood, P. J. (1995). Rheological Properties of Aqueous Solutions of (1→3) (1→4)-β-D-Glucan from Oats (*Avena sativa* L.). *Cereal Chemistry, 72,* 35–340.

Enev, V., Sedláček, P., Řihák, M., Kalina, M., & Pekař, M. (2022). IR-Supported Thermogravimetric Analysis of Water in Hydrogels. *Frontiers in Materials, 9*, Article 931303. https://doi.org/10.3389/fmats.2022.931303

Espinosa-Andrews, H., Báez-González, J. G.; Cruz-Sosa, F.; & Vernon-Carter E. J. (2007). Gum Arabic-Chitosan Complex Coacervation. *Biomacromolecules, 8,* 1313–1318.

Espinosa-Andrews, H., Sandoval-Castilla, O., Vázquez-Torres, H., Vernon-Carter, E. J., & Lobato-Calleros, C. (2010). Determination of the gum Arabic–chitosan interactions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and characterization of the microstructure and rheological features of their coacervates. *Carbohydrate Polymers, 79,* 541–546. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.040

Fanwa, M. N., Malhiac, C., Hucher, N., Cheumani, A. M. Y., Ndikontar, M. K., & Grisel, M. (2023). *Triumfetta cordifolia* Gum as a Promising Bio-Ingredient to Stabilize Emulsions with Potentials in Cosmetics. *Polymers*, *15*, 2828. https://doi.org/0.3390/polym15132828

Ganter, J. L. M. S., Milas, M., Correa, J. B. C. & Rinaudo, M. (1992). Study of solution properties of galactomannan from the seeds of *Mimosa scabrella*. *Carbohydrate Polymers, 17*, 171-175. https://doi.org/10.1016/0144-8617(92)90001-7

Goycoolea, F. M., Morris, E. R., Richardson, R. K., & Bell, A. E. (1995). Solution rheology of mesquite gum in comparison with gum Arabic. *Carbohydrate Polymers 27*, 37–45. https://doi.org/10.1016/0144-8617(95)00031-2

Graessley W.W., 1980. Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. *Polymers 21,* 258–262. https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90266-9

Gupta, D. K., Agarwal, D. K., Tyagi, S., Sharma, P. P., Sharma, R. D., & Chaudhary, A. (2013). Pharmaceutical significance of natural gums: a review. *International Journal of Pharmacy&Technology, 5,* 2594–2606.

Hasnain, M. S., & Nayak, A. K. (2019). *Natural Polysaccharides in Drug Delivery and Biomedical Applications*. Cambridge: Academic Press.

Idris, O. M., Williams, P. A., & Phillips, G. O. (1998). Characterisation of gum from Acacia senegal trees of different age and location using multidetection gel permeation chromatography. *Food Hydrocoll, 12*, 379–388. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00058-7

Inegbedion, F., Okojie, V. U., & Egharevba, F. (2020). Physicochemical Properties of Gum Arabic. *Organic Polymer Material Research, 2,* 2592–2594. https://doi.org/10.30564/opmr.v2i2.2592

Janaki, B., & Sashidhar, R. B. (1998). Physico-chemical analysis of gum kondagogu (Cochlospermum gossypium): a potential food additive. *Food Chemistry*, *61*, 231–236. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(97)00089-7

Jiofack, R. B. T. (2012). *Triumfetta cordifolia*. In M. Brink, & E. G. Achigan-Dako, (Eds.), *Plant Resources of Tropical Africa 16. Fibres* (pp. 440–443). Wageningen: PROTA Foundation/CTA ISBN 978-92-9081-482-5

Jouquand, C., Aguni, Y., Malhiac, C., & Grisel, M. (2008). Influence of chemical composition of polysaccharides on aroma retention. *Food Hydrocolloids*, *22*, 1097–1104. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.06.001

Kaity, S., & Ghosh, A. (2013). Carboxymethylation of Locust Bean Gum: Application in Interpenetrating Polymer Network Microspheres for Controlled Drug Delivery. *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, *52*, 10033–10045. https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1021/ie400445h

Kapoor, V. P., Milas, M., Taravel, F. R., & Rinaudo, M. (1994). Rheological properties of seed galactomannan from *Cassia nodosa* buch.-hem. *Carbohydrate Polymers*, *25*, 79-84. https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)90142-2

Kasperski, (2013). *Nanocomposites nanotubes de carbone–céramique à microstructure contrôlée : préparation et propriétés*. Doctoral thesis, Université de Toulouse, Toulouse, France. Retrieved from http://thesesups.ups-tlse.fr/2187/. Accessed January 22, 2022.

Kaur, P., Ghildiyal, S., & Soni, S. (2020). Development and Evaluation of Hydrodynamically Balanced System of Tramadol Hydrochloride by Using Chitosan and Locust Bean Gum. *Journal of Internal Medicine and Emergency Research*, *1*, 1–20. https://doi.org/10.37191/Mapsci-2582-7367-1(2)-012

Khvostov, M. V., Tolstikova, T. G., Borisov, S. A., & Dushkin A. V. (2019). Application of Natural Polysaccharides in Pharmaceutics. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, *45*, 438–450. https://doi.org/10.1134/S1068162019060219

Klaic, P. M., Nunes, A. M., Moreira, A. D., Vendruscolo, C. T., & Ribeiro, A. S. (2011). Determination of Na, K, Ca and Mg in xanthan gum: Sample treatment by acid digestion. *Carbohydrate Polymers*, *83*, 1895–1900.

Knoll, S. K., & Prud'homme, R. K. (1987, February 4-6). *Interpretation of dynamic oscillatory measurements for characterization of well completion fluids* [Paper Presentation]. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, USA. https://doi.org/10.2118/16283-MS

Kora, A. J., & Arunachalam, J. (2012). Green Fabrication of Silver Nanoparticles by Gum Tragacanth (*Astragalus gummifer*): A Dual Functional Reductant and Stabilizer. *Journal of Nanomaterials*, *2012*, 869765–869772. https://doi.org/10.1155/2012/869765

Kumar, R., Srivastava, A. & Behari, K. (2007). Graft copolymerization of methacrylic add onto xanthan gum by Fe^{2+}/H_2O_2 redox initiator. *Journal of Applied Polymer Science*, *105*, 1922–1929. https://doi.org/10.1002/app.26245

Lapasin, R. & Pricl, S. (1995). *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications* (1st ed.). New York: Springer (Chapter 2). https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2185-3_2

Lara-Espinoza, C., Sanchez-Villegas, J. A., Lopez-Franco, Y., Carvajal-Millan, E., Troncoso-Rojas, R., Carvallo-Ruiz, T., Rascon-Chu, A. (2021). Composition, Physicochemical Features, and Covalent Gelling Properties of Ferulated Pectin Extracted from Three Sugar Beet (*Beta vulgaris* L.) Cultivars Grown under Desertic Conditions. *Agronomy*, *11*, 40. https://doi.org/10.3390/agronomy11010040

Launay, B., Cuvelier, G., & Martinez-Reyes, S. (1997). Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the log $(\eta_{sp})_0$ – logC $[\eta]_0$ master curves. *Carbohydrate Polymers*, *34*, 385–395. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(97)00104-5

Lay, K. (1950). The American species of *Triumfetta* L. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, *37*, 317–318.

Lefebvre, J., & Doublier, J.-L. (2005). Rheological Behavior of Polysaccharides Aqueous Systems. In S. Dimitriu (Ed.), *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility* (pp. 357–394). New York: Marcel Dekker.

Liu, B., Huang, Y., Wang, J., Li, Z., Yang, G., Jin, S., Iranmanesh, E., Hiralal, P., & Zhou, H. (2021). Highly conductive locust bean gum bio-electrolyte for superior long-life quasi-solid-state zinc-ion batteries. *RSC advances*, *11*, 24862–24871. https://doi.org/10.1039/d1ra04294g

Lu, X., Li, N., Qiao, X., Qiu, Z., & Liu, P. (2018). Effects of thermal treatment on polysaccharide degradation during black garlic processing. *LWT - Food Science and Technology*, *95*, 223–229. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.04.059

Marani, D., Hjelm, J., & Wandel, M. (2013). Use of Intrinsic Viscosity for Evaluation of Polymer-Solvent Affinity. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, *21*, 255–262.

Marcon, M. V., Vriesmann, L. C., Wosiacki, G., Beleski-Carneiro, E., & Petkowicz, C. L. O. (2005). Pectins from apple pomace. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, *15*, 127–129.

Mendes, A. C., Baran, E. T., Nunes, C., Coimbra, M. A., Azevedo, H. S., & Reis, R. L. (2011). Supporting Online Material for "Palmitoylation of xanthan polysaccharide for self-assembly microcapsule formation and encapsulation of cells in physiological conditions" *Soft Matter*, *7*, 9647–9658. https://doi-org /10.1039/C1SM05594A

Méndez, D., Martínez-Abad, A., Martinez-Sanz, M., López-Rubio, A., & Fabra, M. (2022). Tailoring structural, rheological and gelling properties of watermelon rind pectin by enzymatic treatments. *Food Hydrocolloids*, *135*, 108119. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108119

Mohammadifar, M. A., Musavi, S. M., Kiumarsi, A., & Williams, P. A. (2006). Solution properties of targacanthin (water-soluble part of gum tragacanth exudate from *Astragalus gossypinus*). *International Journal of Biological Macromolecules*, *38*, 31–39. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2005.12.015

Mohammed, A. S. A., Naveed, M., & Jost, N. (2021). Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities). *Journal of polymers and the environment*, *29*, 2359–2371. https://doi.org/10.1007/s10924-021-02052-2

Moravej, R., Alavi, S. M., Azin, M., & Salmanian, A. H. (2020). Production and physicochemical characterization of xanthan gum by native lactose consuming isolates of Xanthomonas citri subsp. citri. *Ukrainian Biochemical Journal*, *92*, 92–102. https://doi.org/10.15407/ubj92.01.092

Morris, E. R. (1990). Industrial Hydrocolloids. In D. M. Bloor, & E. Wyn-Jones (Eds.), *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems* (pp. 449–470). Dordrecht: Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3746-1_30

Morris, E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., Rees, D. A., & Price, J. (1981). Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, *1*, 5-21. https://doi.org/10.1016/0144-8617(81)90011-4

Nabilah, U. U., Sitanggang, A. B., & Purnomo, E. H. (2022). Rheological method for determination of critical concentration of pectin dispersion – A review. *The Annals of the University Dunarea De Jos of Galati. Fascicle VI - Food Technology*, *45*, 180–202. https://doi.org/10.35219/foodtechnology.2021.2.12

Neves, A. R., Faria, R., Biswas, S., Costa, D. (2023). Plant polysaccharides in formulation coating. In Nayak A. K., Hasnain M. S., Pal D. (Eds.), *Plant Polysaccharides as Pharmaceutical Excipients*. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, pp. 391-413, https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90780-4.00010-3.

O'Connell, A., Goycoolea, F. M., Gulotta, A., Holmqvist, P., Schuetz, P., & Mattsson, J. (2023). The structure and dynamics of locust bean gum in aqueous solution. *Food Hydrocolloids 138*, 108446. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108446

Odijk, T. (1982). Theory of polyelectrolyte conformations. In K. H. Bennemann, F. Brouers, & D. Quitmann, (Eds.), *Ionic Liquids, Molten Salts and Polyelectrolytes. Lecture Notes in Physics* (pp. 184–198). Heidelberg: Springer Berlin. https://doi.org/10.1007/3-540-11952-3_23

Pal, S. Mal, D., Singh, R. P. (2007). Synthesis and Characterization of Cationic Guar Gum: A High Performance Flocculating Agent. *Journal of Applied Polymer Science, 105,* 3240–3245. https://doi.org/10.1002/app.26440

Pamies, R., Hernández Cifre, J.G., del Carmen López Martínez, M., & García de la Torre, J. (2008). Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures. *Colloid and Polymer Science, 286*, 1223-1231. https://doi.org/10.1007/s00396-008-1902-2

Patra, N., Vojtová, L., & Martinová, L. (2015). Deacetylation-induced changes in thermal properties of *Sterculia urens* gum. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 122,* 235–240. https://doi.org/10.1007/s10973-015-4680-3

Picton, L., Bataille, I., & Muller, G. (2000). Analysis of a complex polysaccharide (gum arabic) by multi-angle laser light scattering coupled on-line to size exclusion chromatography and flow field flow fractionation. *Carbohydrate Polymers, 42*, 23–31. https://doi-org /10.1016/S0144-8617(99)00139-3

Qiu, H., Yan, J., Lan, G, Liu, Y., Song, X., Peng, W. & Cuib, Y. (2016). Removal of Cu^{2+} from wastewater by modified xanthan gum (XG) with ethylenediamine (EDA). *RSC Advances, 6*, 83226–83233. https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1039/C6RA11423G

Richardson, P. H., Willmer, J. S., & Foster, T. J. (1998). Dilute Solution Properties Of Guar And Locust Bean Gum In Sucrose Solutions. *Food Hydrocolloids, 12*, 339–348. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00025-3

Ross-Murphy, S. B. (1994). Rheological Methods. In S. B. Ross-Murphy (Ed.), *Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers* (pp. 343–392). Boston: Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2101-3_7

Rye, B. L. (1994). A contribution to the taxonomy of the Tiliaceae of Western Australia. *Nuytsia, 9*, 415–420.

Saha, A., Tyagi, S., Gupta, R. K., & Tyagi, Y. K. (2017). Natural gums of plant origin as edible coatings for food industry applications. *Critical Reviews in Biotechnology, 37*, 959–973. https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1286449

Saidou, C. (2012). *Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de Triumfetta cordifolia (Tiliacée) et de Bridelia thermifolia (Euphorbiacée).* Doctoral thesis, Université de Grenoble, France. Retrieved from https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00870761. Accessed September 11, 2014

Saidou, C., Ndjouenkeu, R., Roux, D., Tchatchueng, J., Heyraud, A., & Kissi, N. (2013). Effect of Drying Conditions on Rheological Properties of Hydrocolloids Gums from *Triumfetta cordifolia* and *Bridelia thermifolia* Barks. *Food and Nutrition Sciences, 4,* 626–631. https://doi.org/10.4236/fns.2013.46080

Savary, G., Grisel, M., & Picard, C. (2016). Cosmetics and Personal Care Products. In O. Olatunji (Ed.), *Natural polymers: Industry Techniques and Applications* (pp. 219-260). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26414-1_8

Savary, G., Hucher, N., Bernadi, E., Grisel, M., & Malhiac, C. (2010). Relationship between the emulsifying properties of Acacia gums and the retention and diffusion of aroma compounds. *Food Hydrocolloids*, *24*, 178–183. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.09.003

Sharma, A., Bhushette, P., & Annapure, U. (2021). Physicochemical and rheological properties of Acacia Catechu exudate gum. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, *2*, 100127. https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100127

Simões, J., Maricato, E., Nunes, F. M., Domingues, M. R., & Coimbra, M. A. (2014). Thermal stability of spent coffee ground polysaccharides: galactomannans and arabinogalactans. *Carbohydrate polymers*, *101*, 256–264. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.042

Singh B., Sharma V., 2014. Influence of polymer network parameters of tragacanth gum-based pH responsive hydrogels on drug delivery. Carbohydrate Polymers 101 : 928–940

Singh, B., Sharma, V., & Pal, L. (2011). Formation of sterculia polysaccharide networks by gamma rays induced graft copolymerization for biomedical applications. *Carbohydrate Polymers*, *86*, 1371–1380. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.041

Soares, R. M., Lima, A. M., Oliveira, R., Pires, A. T., & Soldi, V. (2005). Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources. *Polymer Degradation and Stability*, *90*, 449–454. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.007

Staňo, R., Nova, L., Uhlık, F., & Košovan, P. (2020). Multivalent counterions accumulate in star-like polyelectrolytes and collapse the polymer in spite of increasing its ionization. *Soft Matter*, *16*, 1047–1055. https://doi.org/10.1039/C9SM02318F

Thombare, N., Mishra, S., Siddiqui, M. Z., Jha, U., Singh, D., & Mahajan, G. R. (2018). Design and development of guar gum based novel, superabsorbent and moisture retaining hydrogels for agricultural applications. *Carbohydrate polymers*, *185*, 169–178. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.018

Utracki, L., & Simha, R. (1963). Corresponding State Relations for the Viscosity of Moderately Concentrated Polymer Solutions. *Journal of Polymer Science: Part A*, *1*, 1089-1098.

Van Audenhove, J., Bernaerts, T., De Smet, V., Delbaere, S., Van Loey, A. M., & Hendrickx, M. E. (2021). The Structure and Composition of Extracted Pectin and Residual Cell Wall Material from Processing Tomato: The Role of a Stepwise Approach versus High-Pressure Homogenization-Facilitated Acid Extraction. *Foods*, *10*, 1064. https://doi.org/10.3390/foods10051064

Vidal, S., Williams, P., O'Neill, M. A, & Pellerin, P. (2001). Polysaccharides from grape berry cell walls. Part I: Tissue distribution and structural characterization of the pectic polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, *45*, 315–323. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00285-X

Vievard, J., Amoikon, T. L., Coulibaly, N. A., Devouge-Boyer, C., Arellano-Sánchez, M. G., Aké, M. F. D., Djeni, N. T., & Mignot, M. (2022). Extraction and quantification of pesticides and metals in palm wines by HS-SPME/GC-MS and ICP-AES/MS. *Food chemistry*, *393*, Article 133352. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133352

Williams, P. A. & Phillips, G. O. (2003). GUMS | Properties of Individual Gums. In B. Caballero, L. C. Trugo, & P. M. Finglas (Eds.), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (pp. 2992–3001). Amsterdam: Academic Press. https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00573-3

Woguia, A. L., Ngondi, J. L., Boudjeko, T., Rihouey, C., & Oben, E. J. (2012). Hypolipidemic and antioxidative effects of Dika Nut (*Irvingia gabonensis*) seeds and Nkui (*Trimphetta cordifolia*) stem bark mucilages in Triton WR-1339 induced hyperlipidemic Rats. *Food Science and Biotechnology*, *21*, 1715–1721. https://doi.org/10.1007/s10068-012-0228-5

Yan-Sheng, L., Yu-Feng, H., Qing-Cheng, H., Xian-Ming, Z., Zhi-Chang, L., & Ji-Guang, L. (2009). Viscosity and density of the system NaCl + LaCl3 + H2O and its binary subsystems at different

temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data, 54,* 739–744. https://doi.org/10.1021/je8004062

Yebeyen, D., Lemenih, M., & Feleke, S. (2009). Characteristics and quality of gum arabic from naturally grown *Acacia senegal* (Linne) Willd. trees in the Central Rift Valley of Ethiopia. *Food Hydrocolloid, 23*, 175–180. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.12.008

Zhang, E, Dai, X., Dong, Z., Qiu, X., & Ji, X. (2016). Critical concentration and scaling exponents of one soluble polyimide—from dilute to semidilute entangled solutions. *Polymer, 84,* 275-285. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.001

Zhang, J., Du, Z., Xu, S., & Zhang, S. (2009). Synthesis and Characterization of Karaya Gum/Chitosan Composite Microspheres. *Iranian Polymer Journal*, *18*, 307–313.

Zhang, S., Waterhouse, G. I. N., Cui, T., Sun-Waterhouse, D., & Wu, P. (2023). Pectin fractions extracted sequentially from Cerasus humilis: their compositions, structures, functional properties and antioxidant activities. *Food Science and Human Wellness, 12,* 564–574. https://doi.org/10.1016/j.fshw.2022.07.059

Zhu W. & Zheng X. (2021). Effective Modified Xanthan Gum Fluid Loss Agent for High-Temperature Water-Based Drilling Fluid and the Filtration Control Mechanism. *ACS Omega, 6,* 23788–23801 https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02617

Zohuriaan, M.J., & Shokrolahi, F. (2004). Thermal Studies on Natural and Modified Gums. *Polymer Testing, 23*, 575–579. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.11.001

Récapitulatif de la Publication n°1

Il ressort en première vue de ce manuscrit que le protocole d'extraction et de purification développé au cours de ces travaux est fiable et optimal puisqu'il permet d'extraire la quasi-totalité de la gomme contenue dans l'écorce et ce, avec une très bonne pureté, ce qui constitue un atout indéniable qui rend également fiable l'interprétation des résultats, les éventuelles confusions liées aux artefacts dus aux impuretés, étant écartées.

Le **Tableau 5** récapitule les principales caractéristiques physico-chimiques de la gomme de *T. cordifolia* traitées dans la Publication n° 1.

Tableau 5 : Quelques propriétés et caractéristiques physico-chimiques de la gomme de *T. cordifolia*

Caractéristique	Résultat
Composition élémentaire	**C** (37,0 ± 0,46%); **H** (5,79±0,07%); **N** (< 0,4%*); **S** (< 0,4%*); **Ca** (23,21 ± 1,23 mg/g) **Mg** (10,55 ± 0,22 mg/g); **K** (2,08 ± 0,95 mg/g); **Na** (1,64 ± 2,23 mg/g); **Mn** (0,51 ± 0,06 mg/g); **Zn** (0,06 ± 0,01 mg/g); **Fe** (0,05 ± 0,03 mg/g)
Composition monosaccharidique	**Rha** (35,5 ± 0,4%) **Gal** (24,9 ± 0,7%) **GalA** (25,3 ± 0,3 %) **GlcA** (13,4 ± 0,7%) **Glc** (0.,6 ± 0,1%) **Xyl** (0,26 ± 0,01%) **Man** (0,15 ± 0,04%)
Température initiale de décomposition	215,3 ± 0,9 °C (sous azote) 213,9 ± 2,0 °C (sous air)
Viscosité intrinsèque	$[\eta]_{20°C}$ = 24,3 ± 2,3 dL/g; **k'** = 0,4 ± 0,1 (conditions de bon solvant)
Concentrations critiques (régimes de concentration)	**C*** = 0,34 g/L ; C_e = 0,61 g/L ; **C**** = 1,43 g/L
Indice de loi de puissance sur la gamme de concentrations de 0,06 à 0,7%	**n < 1** sur toute la gamme de concentrations étudiée (0,06-0,7%), caractéristique d'un comportement **rhéofluidifiant**.

	n décroit de 0,9 ± 0,01 (0,06 %) à 0,2 ± 0,001 (0,7 %), traduisant une **intensification du comportement rhéofluidifiant avec la concentration de gomme.**

* Seuil de détection

De manière globale, la gomme de *T. cordifolia* est un polysaccharide constitué d'oses neutres (**Rhamnose, galactose, glucose, xylose, mannose**) et marqué par une teneur élevée en acides uroniques (**acide galacturonique et acide glucuronique**) qui font d'elle un **polyélectrolyte anionique**, dont les charges négatives sont compensées par une importante charge minérale (cations métalliques) marquée par la prédominance de cations divalents (notamment Ca^{2+} et Mg^{2+}). L'azote et le soufre y sont absents ou alors présents à des quantités inférieures au seuil de détection de l'instrument de quantification (0,4%) ; ce qui signifie que les composés azotés (à l'exemple des protéines) et soufrés y sont quasiment absents. La viscosité intrinsèque obtenue en présence de NaCl assurant l'écrantage des répulsions électrostatiques (**$[\eta] = 24,3 \pm 2,3$ $g \cdot dL^{-1}$**) est caractéristique d'un polymère à haut poids moléculaire, avec un coefficient de Huggins (**$k' = 0,4 \pm 0,1$**) correspondant à un bon solvant, ce que confirme la valeur du produit **$C^*[\eta] = 0,7$**, suggérant une conformation de pelote statistique d'après Graessley. Par ailleurs, la délimitation des régimes de concentrations a révélé l'existence de 3 régimes (dilué, semi-dilué et concentré), délimités par les concentrations critiques **$C^* = 0,34$ $g \cdot L^{-1}$** et **$C^{**} = 1,43$ $g \cdot L^{-1}$**. De plus, les enchevêtrements surviennent au sein des solutions de gomme à des concentrations relativement faibles, autour d'une concentration critique **$Ce = 0,6$ $g \cdot L^{-1}$,** avec une tendance à l'hyper-enchevêtrement dans le régime concentré qui se traduit par la valeur élevée de la pente dans ce domaine (4,6). Ces enchevêtrements, responsables d'une viscosité élevée pour la gomme en solution aqueuse, sont perturbés sous l'effet du cisaillement, ce qui se traduit par une zone de rhéofluidification; à noter que la pente devient de plus en plus abrupte à mesure que la concentration de gomme augmente (l'indice de loi de puissance devenant de plus en plus petit).

Par ailleurs, la variation des périodes de récoltes n'a pas présenté d'impact significatif sur les propriétés de la gomme qui sont plutôt homogènes dans l'ensemble pour les 3 lots de gomme étudiés, ce qui atteste de la **bonne répétabilité du procédé d'extraction** mis en œuvre dans ce travail.

Complément de discussion

Ce complément de discussion aborde deux points principaux :

(1) Les compositions en monosaccharides de la gomme de *T. cordifolia* provenant de 3 études différentes (cette étude, celle de **Saidou, 2012** et celle de **Woguia *et al.*, 2012**) ont été comparées. Il en est ressorti que les profils sont quasiment identiques du point de vue qualitatif dans l'ensemble de ces études. Quant à l'aspect quantitatif, on note une très bonne concordance entre les données de cette étude (obtenues séparément de 3 récoltes différentes) et celles de l'étude de Woguia et collaborateurs qui présentent une prédominance en rhamnose, suivi du galactose et des acides uroniques, le glucose n'étant présent qu'en faible proportion, dans les deux cas (**Tableau 4, publication n° 1**). Ces résultats ne sont cependant pas en accord avec ceux obtenus par **Saidou (2012)** qui révèlent la présence de glucose en quantité très significative. En effet, bien qu'il ait caractérisé séparément les produits de plusieurs extractions successives (ce qui rend difficile la comparaison quantitative), la prédominance du glucose apparaît clairement dans chacun de ces extraits (23,75% de l'extrait 1 ; 20,52% de l'extrait 2 ; 18,59% de l'extrait 3 ; 18,04% de l'extrait 4 et 22,45% de l'extrait 5). Difficile de comprendre une telle divergence ; une explication possible serait la présence de sucres libres dans les extraits analysés par Saidou, en raison d'un protocole de préparation différent de celui que nous avons développé.

En effet, les principales différences relevées dans le **Tableau 1 de la publication n°1** sur les gommes extraites de ces 3 études sont principalement liées aux températures d'extraction et à la nature des écorces de départ (~25 °C sur écorce fraîche, 50 °C sur écorce sèche et 80 °C sur écorce sèche délipidée), ainsi qu'au mode d'extraction aqueuse (pressage, agitation mécanique et infusion). Il existe cependant d'autres différences dans la suite du traitement, qui pourraient justifier les différences remarquables dans la composition en monosaccharide de certains extraits, en plus des raisons déjà évoquées telles que le lieu de récolte par exemple. En effet, l'analyse des sucres de cette étude tout comme dans celle de **Woguia *et al.* (2012)** a été menée sur

des extraits précipités à l'éthanol tandis que celle de l'étude de **Saidou (2012)** a été menée sur des extraits aqueux lyophilisés tels quels. Une analyse chimique de l'écorce précédemment menée par ce dernier avait pourtant révélé une teneur élevée en **sucres libres (19,15 g par 100 g de matière sèche)**. Il est donc fort probable que les extraits lyophilisés analysés contenaient des sucres libres (notamment le glucose) qui auraient été quantifiés en même temps que les monosaccharides ''liés'' libérés par hydrolyse ; lesquels sucres libres auraient été éliminés lors de la précipitation à l'éthanol dans les 2 autres études, justifiant ainsi d'une part la concordance observée dans ces 2 cas et d'autre part les différences observées avec la 3ème étude. L'attribution de la forte prédominance en glucose à la présence de sucres libres dans les extraits de l'étude de **Saidou (2012)** est d'autant plus vraie que l'ultrafiltration sur membranes de l'extrait 1 a révélé l'absence de glucose dans la fraction des tailles supérieures ou égales à 10^4 Da, la présence de 30% de glucose dans la fraction des tailles comprises entre 10^4 et 10^3 Da, la fraction des tailles inférieures à 10^3 Da ayant révélé uniquement du glucose avec une proportion de 44%, cette dernière fraction étant celle susceptible de renfermer le plus de sucres libres.

(2) La viscosité intrinsèque de la gomme de *T. cordifolia* a été déterminée par le tracé des courbes de Huggins à partir de données obtenues par viscosimétrie capillaire. Il a été relevé en section 2 du chapitre 1 qu'il était possible d'obtenir la viscosité intrinsèque par simple calcul à partir de la formule de **Solomon et Cuita (1962)** donnée par l'équation 4 ci-dessous :

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{C}\sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}} \qquad (Eq.\,4)$$

la concentration **C** étant exprimée en g/100 mL

En appliquant cette formule aux données obtenues avec la gomme de *T. cordifolia* par viscosimétrie capillaire dans la limite des faibles concentrations (≤ 0,04%), et en faisant une moyenne sur les 3 lots de gomme comme dans le cas précédent, on obtient une viscosité intrinsèque $\mathbf{[\eta]_{Solomon\&Cuita} = 24,1 \pm 1,8\ g \cdot dL^{-1}}$ très proche de celle obtenue à

partir du tracé de Huggins (**24,3 ± 2,3 g·dL^{-1}**) ; ce qui suggère que la viscosité intrinsèque des solutions de gomme de *T. cordifolia* peut très bien être estimée par simple calcul à partir de quelques points expérimentaux.

Conclusion du chapitre 7

Au terme de ce chapitre qui traite de la caractérisation chimique et physico-chimique de la gomme préalablement extraite de l'écorce de *T. cordifolia*, il ressort que c'est un carbohydrate au sens propre du terme puis qu'elle est **constituée principalement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, avec un profil monosaccharidique riche en acides uroniques qui en font un polyélectrolyte**. Diverses propriétés de la gomme obtenues à partir d'échantillons collectés sur différentes périodes (années) ont révélé une très bonne concordance, démontrant ainsi la **bonne reproductibilité du protocole d'extraction** d'une part, et d'autre part, que **les propriétés de la gomme ne sont pas affectées par la variation des périodes de récolte** ; ce qui suggère que les futures récoltes de la gomme sur le même site ne requièrent pas systématiquement une caractérisation minutieuse avant d'être exploitées.

Par comparaison à celles des gommes commerciales plus conventionnelles, les propriétés en solution aqueuse de la gomme de *T. cordifolia* incluant la viscosité intrinsèque et les concentrations transitionnelles des régimes de concentration la situent parmi les **gommes de haut poids moléculaire ayant de très bonnes propriétés viscosifiantes.** Il est cependant impératif d'approfondir la caractérisation de la gomme en solution y compris l'effet des sels (vue sa nature de polyélectrolyte) afin de mieux en comprendre les propriétés. Avec un C** relativement faible (1,4 g/L i.e. 0,14% w/w), le régime concentré peut être rapidement atteint. C'est un régime pourtant très peu exploré du fait de sa complexité et de la difficulté de manipulation. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, nous nous sommes appesantis sur la caractérisation des solutions de gomme de *T. cordifolia* **en régime concentré**.

Par ailleurs, il serait intéressant dans les perspectives à venir, d'approfondir également la caractérisation de la gomme au niveau structural, afin de mieux étayer les relations structure-propriétés.

Chapitre 8 : Propriétés de la gomme de *T. cordifolia* en solutions concentrées (C > C**)

8.1. Propriétés rhéologiques de la gomme en solutions concentrées

L'étude approfondie des propriétés rhéologiques des solutions de la gomme de *T. cordifolia* en régime concentré a été menée à travers divers tests rhéométriques, en prenant en compte différents facteurs notamment l'effet de la concentration de gomme, l'effet de la température, celui du pH et celui des sels ajoutés (monovalent à trivalent) avec étude de l'impact de la concentration saline. Dans ce dernier cas, l'ajout de sel s'est opéré de deux manières : par introduction directe et par dialyse.

Globalement, les tests suivants ont été réalisés :

- des tests d'écoulement en contrôle de vitesse de cisaillement en mode continu (montée du gradient de cisaillement pendant un temps défini, identique pour tous les essais) et en régime d'écoulement à l'équilibre (*steady state*) pour caractériser le comportement de la gomme en solution.
- Etude de la réversibilité de ces mêmes propriétés en suivant la récupération de la structure après application d'un fort cisaillement ;
- des tests oscillatoires en contrôle d'amplitude de déformation permettant de circonscrire le domaine linéaire de viscoélasticité (DLVE) et d'évaluer les paramètres viscoélastiques de la gomme sur ce domaine ;
- des tests oscillatoires en balayage de fréquence permettant d'accéder entre autres au temps de relaxation de la gomme ;
- des études du comportement des solutions de gomme lors de rampes croissantes et décroissantes de température afin de comprendre l'effet de la température sur les propriétés de la gomme ;

- des tests combinés oscillation-écoulement-oscillation permettant d'évaluer la réversibilité des propriétés des solutions après application d'un cisaillement à la gomme.

Notons que deux plages de concentrations du régime concentré ont été étudiées : le régime concentré proche du C** (solution de gomme à 0,2% w/w) et le régime concentré bien au-delà du C** (solution de gomme à 0,7% w/w). Les différents tests décrits ci-dessus ont fourni un grand nombre d'informations importantes qui sont détaillées et discutées dans l'article qui suit, publié dans *International Journal of Biological Macromolecules* (*International Journal of Biological Macromolecules* 2024, vol 279, 135335. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135335).

Publication n° 2

Rheological properties of *Triumfetta cordifolia* gum solutions in the concentrated regime

International Journal of Biological Macromolecules 279 (2024) 135335

Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

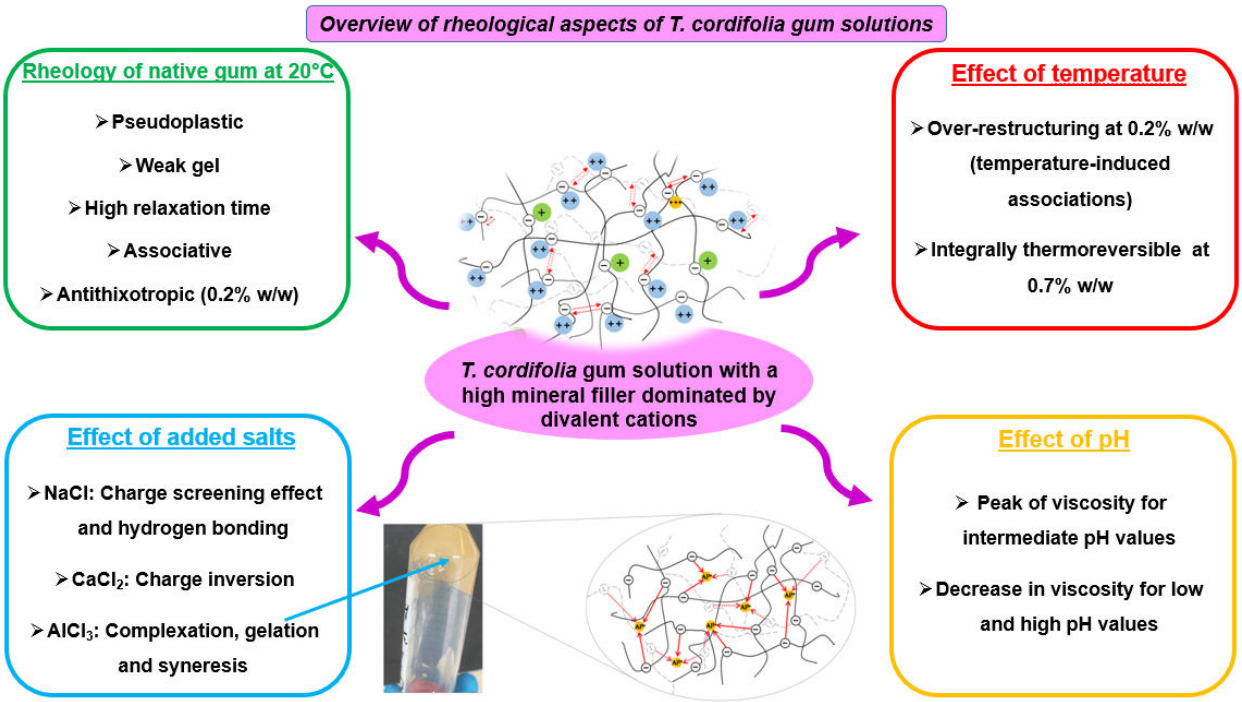
journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijbiomac

Rheological properties of *Triumfetta cordifolia* gum solutions in the concentrated regime

Michèle N. Fanwa [a,b,*], Nicolas Hucher [a], Arnaud M.Y. Cheumani [b], Maurice K. Ndikontar [b], Catherine Malhiac [a], Michel Grisel [a,**]

[a] Université Le Havre Normandie, Normandie Univ, URCOM UR 3221, F-76600 Le Havre, France
[b] Research Unit for Macromolecular Chemistry, Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

Graphical abstract



Highlights

- Concentrated solutions (C > C**) of the anionic *T. cordifolia* gum were studied
- In aqueous media, *T. cordifolia* gum forms pseudoplastic solutions with weak gel behavior
- *T. cordifolia* gum solutions exhibit both shear-and temperature-induced associations
- Gelation and syneresis occur on direct addition of the trivalent salt $AlCl_3$
- Under dialysis, the addition of salts (NaCl, $CaCl_2$ or $AlCl_3$) causes salting-out

Abstract

The polyelectrolyte gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark has recently come to the fore for its remarkable potential as an emulsifier and stabilizer for aqueous formulations. This paper presents the rheological study of *T. cordifolia* gum aqueous solutions in the concentrated regime (C > C** = 0.14% w/w). To this end, both flow and oscillation tests were performed on *T. cordifolia* gum solutions at two distinct concentrations belonging to the concentrated regime: at 0.2% w/w (close to C**) and at 0.7% w/w (far above C**). The effect of temperature, pH and added salts (NaCl, $CaCl_2$ and $AlCl_3$) on gum viscoelastic parameters were investigated, revealing associative interactions. Under specific conditions, several remarkable and complex phenomena were observed, such as over-structuring induced by temperature, anti-thixotropy, gelation, syneresis and salting-out induced by salt addition. The charged structure of *T. cordifolia* gum (weak polyelectrolyte), the high divalent metal content and the presence of associative groups in its network were demonstrated as the major factors responsible for these phenomena. These findings form the basis for the structure-property relationships of *T. cordifolia* gum and may open up to further investigations for this gum of great potential in many fields of applications.

Keywords: *Triumfetta cordifolia* gum, Rheology, Salt and pH effects

1. Introduction

T. cordifolia is a shrub belonging to the *Malvaceae* family (**APG, 2003**) that is mainly found in humid parts of tropical Africa (**Jiofack, 2012**). Several species of the same genus are also found in America, Asia and Oceania (**Carney, 2003; Lay, 1950; Rye, 1994**). *T. cordifolia* grows fast, up to 2.5 m tall. It is cultivated either by cutting or by seed germination with a germination rate of 80 to 90% (**Jiofack, 2012**). The fruits with hooked hairs, are sometimes dispersed by animal fur, favoring its spread; interestingly, the shrub can be harvested several times during the year.

The gum, extracted from stem bark, is a polyelectrolyte made up of galacturonic and glucuronic acids, rhamnose and galactose (which are predominant), glucose, mannose, arabinose and xylose (in small proportions), with some carboxyl groups in the form of acetates (**Fanwa *et al.*, 2024; Saidou, 2012; Woguia, Ngondi, Boudjeko, Rihouey, & Oben, 2012**). It has a high mineral content, with a predominance of divalent metals (calcium and magnesium), followed by potassium (**Fanwa *et al.*, 2024; Saidou, 2012**). *T. cordifolia* gum aqueous solutions have shown three main concentration regimes, with a propensity to form entanglements and relatively structured networks at moderate concentrations (**Fanwa *et al.*, 2024**).

The leaves and mucilage from the stem bark are edible and used in traditional dishes and drinks, either as a main ingredient or as a thickener (**Chevassus-Agnes, Favier, & Joseph, 1975; Ruffo, Birnie, & Tengnäs, 2002; Schippers, 2004**). Moreover, *T. cordifolia* gum presents interesting properties as bio-emulsifier and stabilizer in oil-in-water emulsions, with a viscosifying contribution (**Fanwa *et al.*, 2023**). It also acts as a dough swelling enhancer in corn and sorghum doughnuts (**Saidou, 2012**). Such functional properties open up new prospects for the use of *T. cordifolia* gum in several industries such as food, cosmetics or pharmaceutics. As these industries are demanding and delicate, the introduction of a new ingredient requires meticulous analysis and mastery of its properties. The bio-sourced, biocompatible and biodegradable nature of

T. cordifolia gum, its availability, the possibility of obtaining a high-purity gum and its good thermal stability (**Fanwa *et al.*, 2024**) are all assets that meet the requirements of these industries. However, rheological properties are very important aspects to take into account and to study, since the quality and sensory response of formulated products depend on them. Furthermore, knowledge of the mechanisms governing the flow properties and viscoelastic response of relatively structured systems is always an asset for scientific advancement.

This work aimed at studying the rheological properties, namely flow and viscoelastic characteristics of *T. cordifolia* gum solutions in the concentrated regime, including the effect of pH, temperature and added salts. It should be mentioned that the effect of these variables on the viscosity of *T. cordifolia* gum had already been examined in a previous study, but this was limited to the case of dilute solutions and monovalent to divalent salts (**Saidou, 2012**). The present study goes a step further, focusing on the concentrated regime and evaluating not only viscosity, but all the gum's viscoelastic parameters, thus enabling a better appreciation of the influence of the variables studied. The choice to study the concentrated regime was motivated by the fact that, on the one hand, the interest to document such properties is of primary importance to implement the knowledge of the gum's properties; and on the other, the relatively low threshold of the concentrated regime of *T. cordifolia* gum with C** = 0.14% w/w (**Fanwa *et al.*, 2024**) makes this gum very interesting for industrial applications and suggests that most of these applications will involve the concentrated regime, hence the importance of studying it. In addition, it enriches the literature on polymer rheology in general, as the concentrated regime is an under-researched regime due to the difficulty of its implementation and handling. Another special feature of this work was to evaluate the effect of different harvesting periods on the rheological properties of the gum. To this end, both flow and oscillation tests were performed on a 0.7% w/w *T. cordifolia* gum solution from three different batches as specified in **Fanwa *et al.* (2024)** in order to assess the reproducibility of the rheological properties of the gum from different harvests. Then, the effects of pH, temperature and added salts including

monovalent (NaCl), divalent ($CaCl_2$) and trivalent ($AlCl_3$) were investigated. In the first instance, salt addition was carried out while maintaining in the reaction medium the structural metals initially present in the gum. To assess the effect of added salt alone without the structural minerals, dialysis-controlled salt addition experiments were carried out on 0.2% w/w gum solutions. For this second stage, the concentration was reduced to make the medium less viscous and ensure efficient ion exchange through the dialysis membrane. Thus, this work provides some rheological characteristics of both a near-C** concentrated regime (0.2% w/w) and a far-C** concentrated regime (0.7% w/w) of *T. cordifolia* gum, and establishes some relationships between the properties it exhibits in solutions and its structure.

2. Experimental

2.1. Materials and chemicals

T. cordifolia stems were collected in Yaoundé in the Centre region of Cameroon. The plant was identified by a botanist at the Cameroon National Herbarium using voucher specimen number 41920/HNC. Ultrapure water (R > 18 MΩ-cm, TOC < 1 ppb, bacteria < 1 CFU/mL) was obtained from a Barnstead Easypure UV compact ultrapure water system (Thermo Scientific, Illkirch, France). Sodium chloride, anhydrous calcium chloride, and anhydrous aluminum chloride were purchased from Carlo Erba (Val-de-Reuil, France), Merck (Darmstadt, Germany) and Alfa Aesar (Kandel, Germany) respectively, while sodium hydroxide and hydrochloric acid were purchased from Fisher Scientific (Loughborough, United Kingdom). All chemicals were of reagent-grade and were used without further purification.

2.2. Sample preparation

The samples used in this study were prepared according to the method previously described in **Fanwa *et al.* (2024)**. Briefly, *T. cordifolia* gum was extracted from fresh stem bark using cold distilled water at room temperature (25-30 ◦C). Stems were collected in a series of batches to assess the effect of variation in harvesting period on gum properties. In total, 3 series of collections were carried out over different periods:

from January to April 2019 (batch 1), from December 2019 to January 2020 (batch 2) and from February to April 2022 (batch 3). For each collection, the stems were immediately transported to the laboratory, where they were subjected to a very rigorous and repeatable extraction protocol to obtain the crude extract, including washing, scraping and debarking followed by soaking in distilled water, kneading and pressing, vacuum filtration and gum precipitation using ethanol. Extracts obtained from a series of extractions during each harvesting season as defined above were pooled to form a single batch. Subsequently, each batch was dried, finely ground in a porcelain crucible, packaged in hermetically sealed polypropylene bottles and stored at 4 ◦C for further use.

On the other hand, gum stock solutions were prepared by first dissolving 400 ppm sodium azide (preservative) in ultra-pure water; the required amount of gum powder was then gradually added by sprinkling under mechanical agitation for 12 h to achieve complete dissolution, thus ensuring an efficient solubilization process. The solution was then centrifuged to remove insolubles and the true concentration was determined by calculating the dry matter content using thermal gravimetric analysis, as described in **Fanwa *et al.* (2024)**.

2.3. Salt addition

NaCl and $CaCl_2$ salts were added to a 0.7% w/w *T. cordifolia* gum solution by introducing all the reagents (gum solution + salt solution) into a conical tube and vigorously vortexing the mixture. The case of the $AlCl_3$ salt was more complex, as rapid gel setting was observed at certain concentrations, giving rise to a heterogeneous mixture containing very elastic gel blocks, since the reaction with $AlCl_3$ took place only with the first polymer molecules with which it came into contact as gel setting was instantaneous. For this reason, a protocol allowing gradual addition of $AlCl_3$ solutions and a more turbulent agitation of the system was adapted (**Figure A.1 in Appendix A**). Schematically, the gum solution was introduced into a flask containing magnetic bars, the stopper of which was pierced by a circular opening through which the saline

solution was gradually added using a syringe, while the whole solution was being vortexed.

Prior to rheological analyses, all these solutions with added salts were degassed by low-speed centrifugation (at 100 g during 5 min for solutions containing NaCl or $CaCl_2$; 2 cycles at 2500 g during 5 min for gelled solutions containing $AlCl_3$) to avoid the concentration variations that vacuum degassing could cause. In the case of solutions/gels containing $AlCl_3$, analyses were carried out at least 48 h after preparation.

For dialysis-controlled salt addition, a 0.2% *T. cordifolia* gum solution was introduced into a Spectrum™ 131057 cellulose ester dialysis membrane with a MWCO (molecular weight cut-off) of 500 Da and a diameter of 24 mm. The gum solutions thus conditioned (~ 30 mL) were each introduced into a large volume (2000 mL) of dialyzing solution containing the salts at different concentrations (NaCl or $CaCl_2$ at 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} and 2×10^{-1} M or $AlCl_3$ at 10^{-4}, 5×10^{-4}, 10^{-3} and 5×10^{-3} M). The dialysis systems thus formed were kept under agitation in a room conditioned at 20 °C, while the conductivity of the medium was monitored. The dialysis process was stopped when the conductivity of the dialyzing solutions remained unchanged (and almost equal to the conductivity of the salts' stock solutions). In total, 2 cycles (dialyzing solutions being replaced once) lasting around 30 h were required.

2.4. Rheological characterization

Rheological measurements were carried out on *T. cordifolia* gum solutions using a DHR rheometer (TA instruments, New Castle, DE, USA), equipped with an aluminum cone–plate geometry (diameter 60 mm; angle 2.006; truncation gap 53 μm) and piloted by TRIOS software. Amplitude sweep tests were carried out at 1 Hz from 0.01 to 100% while frequency sweep measurements were performed from 10^{2} to 10^{-5} Hz at 1% strain (belonging to the linear viscoelastic domain). Flow ramp tests were performed from 10^{-3} up to 10^{3} s^{-1}, during 300 s while flow sweep tests were conducted with a steady state sensing on the same shear rates range. All these tests were performed at 20°C. Oscillation temperature ramps were carried out reversibly from 20 to 80°C, then from

80 to 20°C at the rate of 2°C·min^{-1}. Temperature was controlled using a Peltier system with an accuracy of ± 0.1°C. Once loaded, the sample was kept at rest for 300 s (conditioning) before starting the experiment. A solvent trap was set up to prevent evaporation of the water contained in the sample, and also to ensure homogeneity of the sample temperature during measurements. For temperature ramps, the solvent trap was filled with low viscosity silicone oil. To ensure accurate results, a minimum of two replicates was carried out for each sampling.

3. Results and discussion

3.1. Flow and viscoelastic properties of concentrated T. cordifolia gum solutions

After delimiting the concentration regimes of *T. cordifolia* gum, which led to the identification of two critical concentrations C* = 0.03% w/w and C** = 0.14% w/w separating the dilute, semi-dilute and concentrated regimes (**Fanwa *et al.*, 2024**), an in-depth rheological study of the concentrated regime was carried out. Indeed, the transition to the concentrated regime takes place at fairly low concentrations, and the concentrations used for various applications fall within this regime (**Fanwa *et al.*, 2023**). For this purpose, two concentrations of gum solutions, namely 0.2% w/w (in the near-C** concentrated regime) and 0.7% w/w (in the far-C** concentrated regime), were studied.

3.1.1. Flow behavior

T. cordifolia gum samples from different batches, collected during three different campaigns as specified in **Fanwa *et al.*** (**2024**), were subjected to flow measurements. In all cases, viscosity curves exhibited a Newtonian plateau at low shear rates, followed by a shear-thinning or pseudoplastic domain as the shear rate increased (**Figure 1**).

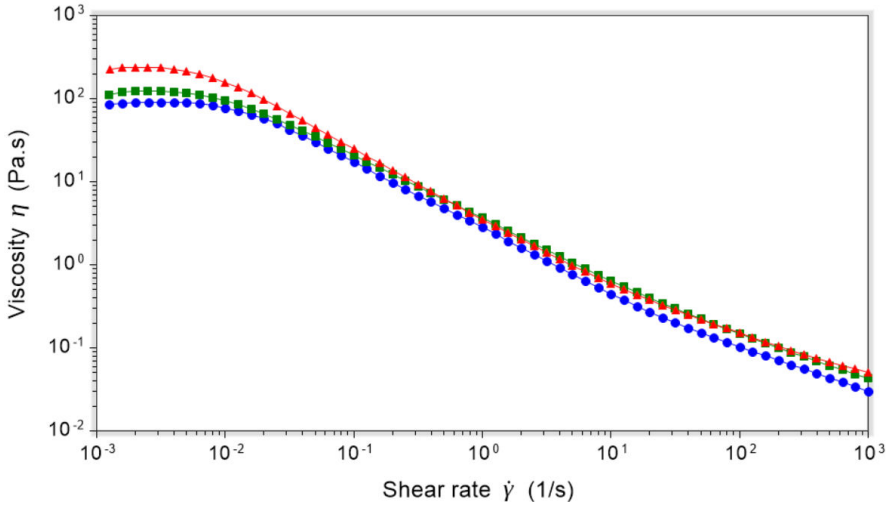


Figure 1: Flow sweep curves of 0.7% w/w *T. cordifolia* gum solutions at 20°C: batch 1 (■green squares), batch 2 (●blue circles) and batch 3 (▲red triangles).

However, there are discrepancies between the different batches. As an illustration, the zero-shear viscosity η_0 values (calculated using the Carreau-Yasuda model which is the best fit among others for viscosity vs shear rate curves as given by the TRIOS™ software) for 0.7% w/w gum solutions subjected to flow sweep tests are 124.6 ± 1.1; 91.3 ± 0.6 and 232.6 ± 5.3 Pa·s for batches 1, 2 and 3 respectively. In order to provide a reliable explanation for such discrepancies, a series of investigations was envisaged. The characterization of these three batches of *T. cordifolia* gum revealed a remarkable reproducibility in their properties (elemental composition, thermal properties, FT-IR spectra, intrinsic viscosity…) except marked discrepancies in some metal contents as indicated in **Table 1** (**Fanwa *et al.*, 2024**).

Table 1: Mineral content of different batches of *T. cordifolia* gum.

Batch	Mineral content (mg/g)						
	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Zn
Batch 1	23.44 ± 1.77	0.03 ± 0.01	1.20 ± 0.08	10.65 ± 0.83	0.56 ± 0.04	0.08 ± 0.02	0.06 ± 0.01
Batch 2	21.61 ± 1.70	0.03 ± 0.01	**3.39 ± 0.17**	10.24 ± 0.84	0.53 ± 0.03	**4.79 ± 0.17**	0.05 ± 0.01
Batch 3	24.59 ± 1.42	**0.10 ± 0.01**	1.64 ± 0.02	10.75 ± 0.57	0.43 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.01

It is obvious that batch 2 contains considerably higher content of monovalent cations, namely potassium and sodium, the latter being more than fifty times higher than the others. As a consequence, excess sodium and potassium in solution, should markedly screen the polyelectrolyte charge effects in batch 2, which would adopt a less extended

conformation, resulting in lower viscosity as the polymer chains align more easily with the flow direction. Batch 3 contains three times more iron than batches 1 and 2. Further tests are needed to determine whether this is divalent or trivalent iron, but in view of the very high viscosity of batch 3, it would more probably appear as trivalent iron, which forms inter-chain bridges by association with the carboxylate groups of uronic acids in which one iron atom can mobilize 3 carboxylates (**Li, Yang, Zhao, Long & Zheng, 2017**). In such a case, it may involve more intermolecular interactions between polymer chains thus considerably enhancing the solution viscosity.

From the above considerations, as an anionic polyelectrolyte, the rheological properties of *T. cordifolia* gum solutions are dependent on metal ion content.

The effect of gum concentration on the flow properties of *T. cordifolia* gum solutions was also investigated. There is a significant gap between the viscosity curves obtained at 0.2 and 0.7% w/w over the entire shear-rate range (**Figure 2**).

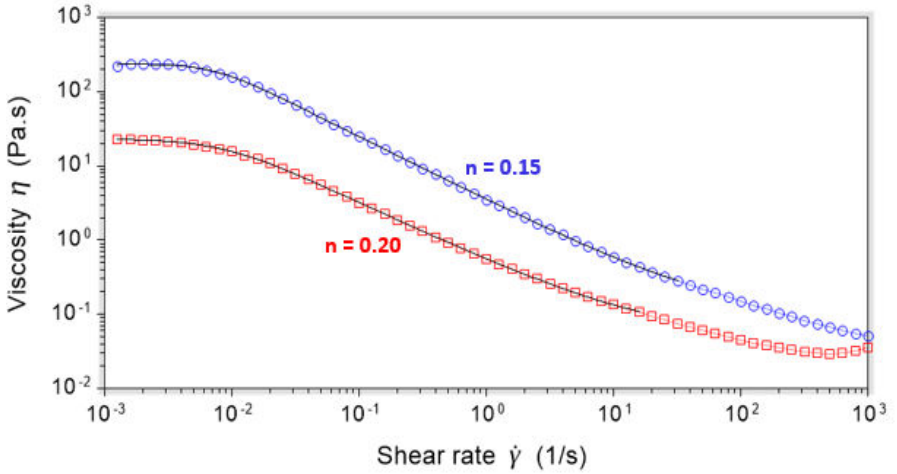


Figure 2: Flow sweep curves of 0.2% w/w (□red squares) and 0.7% w/w (○blue circles) *T. cordifolia* gum solutions at 20°C (batch 3). Black lines represent modeling curves.

These curves fit the Carreau-Yasuda model (**Eq. 1**), the best fit among others for viscosity vs shear rate curves as given by the TRIOS software

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (\lambda\gamma)^a]^{\frac{n-1}{a}} \qquad \boldsymbol{Eq.1}$$

where η_0 is the zero-shear viscosity, η_∞ the infinite viscosity, λ the consistency (characteristic time), n the rate index or power law index which measures the shear dependance (n < 1 for shear-thinning, n = 1 for Newtonian and n > 1 for shear-

thickening fluids), and *a* reflects the transition index describing the transition between Newtonian plateau and power law region.

The Newtonian viscosity sharply increases from 22.3 ± 0.7 to 232.6 ± 5.3 Pa·s when the gum concentration is increased from 0.2 to 0.7% (w/w). Such an increase in viscosity with gum concentration is evidence of increased entanglements in the system. The more entanglements there are within the system, the more pronounced the disentanglement during shearing as confirmed by the power law index measuring the degree of shear-thinning which decreases from 0.21±0.01 for the 0.2% w/w gum solution to 0.13 ± 0.02 for the 0.7% w/w solution.

At a later stage, *T. cordifolia* gum solutions were subjected to different shear modes to assess the effect of the nature of the shear on the flow properties. There are significant differences between zero-shear viscosities obtained when the gum samples were subjected to a continuous flow ramp (in which the sample acquires an instantaneous viscosity at each applied shear rate) and when they were subjected to a steady-state flow sweep (in which the sample is sheared at a constant rate until equilibrium is reached, before moving on to the next shear rate). As an illustration, the zero-shear viscosity of 0.7% w/w *T. cordifolia* gum solutions under increasing shearing (from low to high shear rates) changes from 31.8 ± 0.2 Pa·s and 63.9 ± 1.9 Pa·s under continuous flow ramp to 91.3 ± 0.6 Pa·s and 232.6 ± 5.3 Pa·s under steady-state flow (maximum equilibrium time: 100 s; sample period: 10 s) for batches 2 and 3 respectively.

Moreover, in the case of steady-state flow, the viscosity obtained is highly dependent on the pre-defined steady-state parameters. For example, increasing steady-state parameter values from A (maximum equilibrium time: 100 s; sample period: 10 s) to B (maximum equilibrium time: 500 s; sample period: 100 s) on a 0.7% w/w gum solution (batch 3) induced a sharp increase in viscosity from 232.6 Pa·s to 523.8 Pa·s; suggesting that the flow behavior of *T. cordifolia* gum solutions is strongly dependent on their shear history. **Table 2** clearly summarizes the effects of gum concentration and shear mode /shear history on batch 3.

Table 2: Newtonian viscosity of *T. cordifolia* gum solutions (batch 3) at 20°C as a function of concentration and shear mode.

Test	C (% w/w)	Batch 3
Flow ramp (10^{-3} s^{-1} to 10^{3} s^{-1}; 300 s)	0.2	5.1 ± 0.4
	0.7	63.9 ± 1.9
Flow sweep (10^{-3} s^{-1} to 10^{3} s^{-1}; steady state sensing- max. eq. time: 100 s; sample period: 10 s)	0.2	22.3 ± 0.7
	0.7	232.6 ± 5.3
Flow sweep (10^{-3} s^{-1} to 10^{3} s^{-1}; steady state sensing- max. eq. time: 500 s; sample period: 100 s)	0.2	43.4 ± 1.3
	0.7	523.8

To better assess this shear history dependence, reversible flow sweep measurements were carried out on both 0.2 and 0.7% *T. cordifolia* gum solutions by applying increasing shear rates from 10^{-3} to 10^{3} s^{-1}, then decreasing shear rates from 10^{3} to 10^{-3} s^{-1}. Results are shown in **Figure 3**.

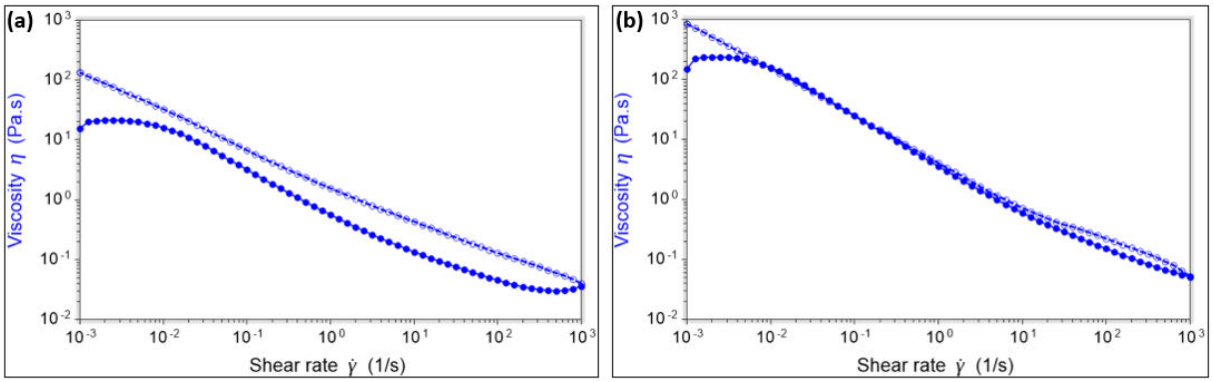


Figure 3: Hysteresis between up (●filled symbol) and down (○empty symbols) flow sweep curves (maximum equilibrium time: 100 s; sample period: 10 s) of 0.2% w/w **(a)** and 0.7% w/w **(b)** *T. cordifolia* gum solutions at 20°C

Unlike the Newtonian plateau that characterizes the upward curves at low shear rates, the downward curves are rather characterized by an ever-increasing viscosity as the shear rate approaches zero. Once again, there is an effect of gum concentration: for 0.7% solutions, the shift between up and down curves is only pronounced at low shear rates (~ 10^{-3} - 10^{-2} s^{-1}), then disappears at intermediate shear rates, and again forms a less pronounced loop at high shear rates (~ 10 - 10^{3} s^{-1}) (**Figure 3b**), while for 0.2% solutions, an anticlockwise hysteresis loop forms over the entire range of applied shear rates as shown in **Figure 3a**, suggesting a structuring under shear. However, further analysis is needed to better understand and explain such behavior.

3.1.2. *Viscoelastic response to amplitude and frequency sweep tests*

First, amplitude sweep measurements were carried out on *T. cordifolia* gum solutions to determine the linear viscoelastic region (LVER) and assess the viscoelastic parameters of the gum on this linear domain. The three batches were tested at the concentration of 0.7% w/w and the effect of gum concentration was assessed on batch 3 by additionally testing a 0.2% w/w solution. **Figure 4** shows an example of amplitude sweep curve, while the viscoelastic parameters obtained from different samples are summarized in **Table 3** (the LVER limit was calculated with a tolerance of 5% ie ~5% drop in the storage modulus from the average of the plateau).

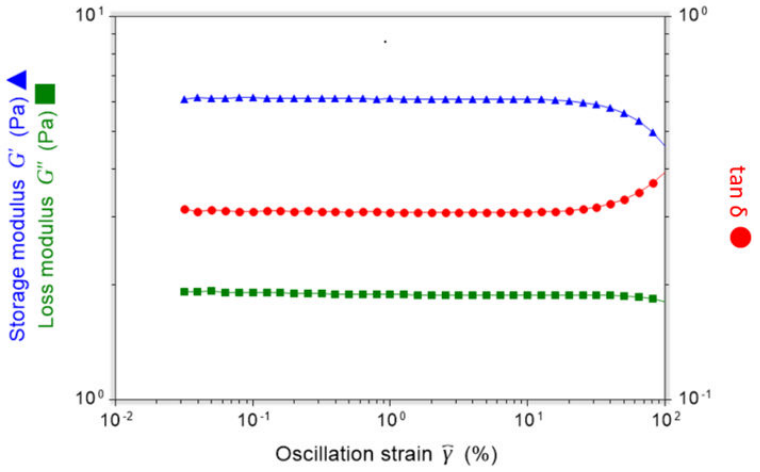


Figure 4: Amplitude sweep curve of a 0.7% w/w *T. cordifolia* gum solution at 20°C.

Table 3: Viscoelastic parameters of *T. cordifolia* gum solutions from different batches at 20°C.

C (% w/w)	Parameter	Batch 1	Batch 2	Batch 3
0.2	G′ (Pa)	n.t.	n.t.	0.86 ± 0.06
	G′′ (Pa)			0.39 ± 0.02
	tan δ			0.45 ± 0.01
0.7	G′ (Pa)	6.08 ±0.02	4.5± 0.2	7.22± 0.03
	G′′ (Pa)	1.88 ±0.01	1.24 ± 0.03	1.64± 0.01
	tan δ	0.309 ±0.001	0.274± 0.008	0.228± 0.001
	LVER limit (%)	~40	~45	~33

n.t. = not tested

Overall, *T. cordifolia* gum solutions exhibit an extended LVER (> 30%), with the elastic modulus G' much greater than the viscous modulus G'', showing a weak gel behavior (tan δ = 0.2 - 0.5). As previously observed with flow measurements, batch 3 is more

structured than the two others, with a higher G' and a lower tan δ, suggesting that the elastic network in batch 3 is a little stiffer than in other batches.

Further, the frequency-dependence of the viscoelastic properties was investigated through frequency sweep measurements. Results showed that the viscoelastic response of *T. cordifolia* gum solutions towards frequency is concentration-dependent (**Figure 5**).

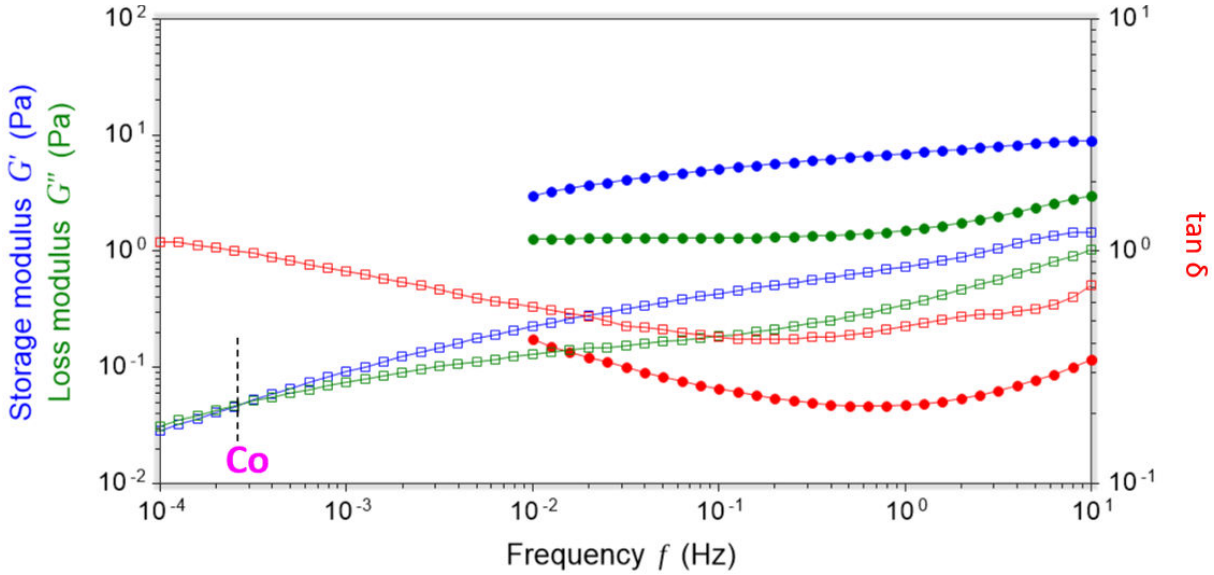


Figure 5: Frequency dependence of the viscoelastic parameters of a 0.2% w/w (□empty squares) and a 0.7% w/w (●filled circles) *T. cordifolia* gum solutions.

For 0.2% w/w solutions, both moduli are very close and highly dependent on frequency as usually found for lightly entangled polymers (**Callies *et al.*, 2015; Susa, Bose, Grande, van der Zwaag, & Garcia, 2016; Susa, Mordvinkin, Saalwächter, van der Zwaag, & García, 2018**). The curves display a modulus crossover **Co**, delimiting the viscous regime (G'' > G') from the elastic regime (G' > G''). In contrast, for 0.7% w/w *T. cordifolia* gum solutions in the elastic regime, the elastic modulus is much greater than the viscous modulus. G' becomes less frequency-dependent and tends to form a plateau, evidence that there are more entanglements within the system (**Teng et al., 2012; Vega, Rastogi, Peters, & Meijer, 2004**) which is confirmed by a lower tan δ.

The inverse of the frequency at the crossover **Co** (0.048 ± 0.001 Pa; $2.6\times10^{-4} \pm 5.8\times10^{-6}$ Hz) between the elastic and viscous regimes is the relaxation time (**Lefebvre, &**

Doublier, 2005; Ramli *et al.*, 2022; Wee, 2015). As this crossover occurs at very low frequencies (f_{Co} = 2.6×10^{-4} ± 5.8×10^{-6} Hz), it implies high relaxation times (τ = 3922 ± 89 s). Such a long relaxation time explains the formation of the anti-thixotropic hysteresis loop between the upward and downward flow curves observed in the previous section (**Figure 3**).

3.1.3. Impact of shear on the viscoelastic behavior

Previous subsections have revealed, on the one hand shear-induced structuring of *T. cordifolia* gum, particularly for the 0.2% w/w solution, marked by the formation of an anticlockwise hysteresis loop when a reversible flow sweep is applied (**section 3.1.1**.) and long relaxation times for these solutions on the other hand (**section 3.1.2.**). To better assess the magnitude of such structuring phenomenon, a 4-step test combining both flow and oscillation measurements was carried out as follows: (1) oscillation amplitude sweep on the gum solution at rest; (2) upward and downward flow sweep (maximum equilibrium time: 500 s; sample period: 100 s); (3) 300 s conditioning; (4) oscillation amplitude sweep on the sheared gum. Results are presented in **Figure 6**.

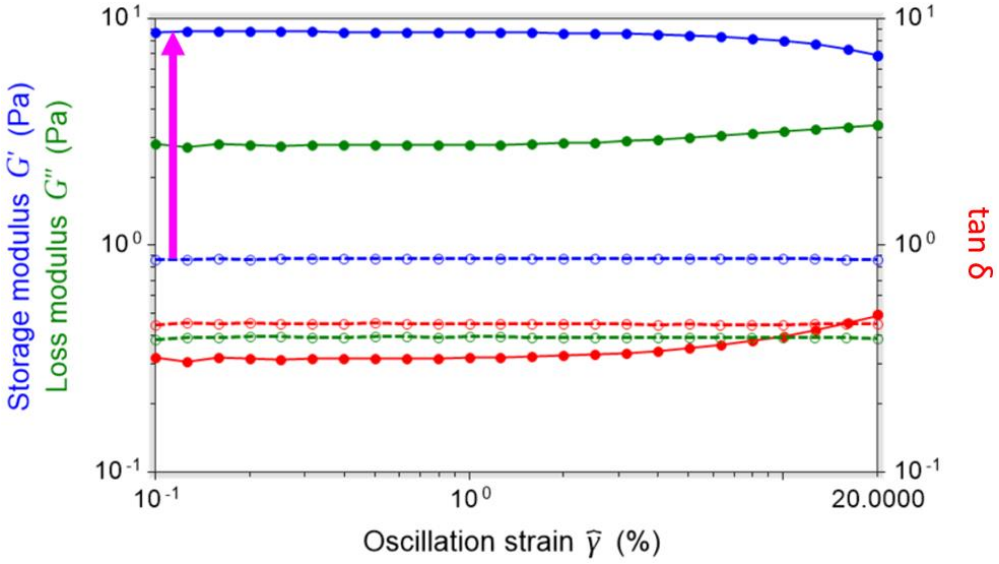


Figure 6: Illustration of shear-induced structuring of a 0.2% w/w *T. cordifolia* gum solution (at 20°C) with a tenfold increase in elastic modulus: initial moduli in open symbols○ and broken lines--; moduli after reversible flow sweep (from 10^{-3} to 10^{3} s^{-1} then from 10^{3} to 10^{3} s^{-1}; maximum equilibrium time: 500 s; sample period: 100 s) and 5 min conditioning in filled symbols● and solid lines —.

The comparison of the viscoelastic parameters before and after the reversible sweep revealed a 10-fold increase in the elastic modulus under shear, despite a relaxation time of 5 min, clearly too short to recover the original structure; confirming the structure build-up of the gum under shear.

Overall, the above considerations suggest that *T. cordifolia* gum probably exhibits an anti-thixotropic behavior. Such anti-thixotropy can be explained by the following mechanism: shear induces a reorganization of the polyelectrolyte chains, which align themselves in the direction of flow (**Mezger, 2020**), while unfolding their associative groups [-OH; $-COO^-$; $-O(C=O)CH_3$…] which then form intermolecular associations, possibly through the formation of hydrogen bonding or ionic bridges (between oppositely charged groups), or through hydrophobic interactions (if there are sufficient hydrophobic acetate groups in the system). These intermolecular associations give rise to a more structured network whose resistance to creep leads to an increase in viscosity, as observed. **Wee, Matia-Merino, & Goh** (**2015a**) also found an anti-thixotropic behavior at certain shear rates in 5% w/w solutions of the mucilage from *Cyathea medullaris* (known as mamaku gum) which they attributed to the formation of shear-induced intermolecular association structures most likely through hydrogen bonding as observed in other polymers (**Jin *et al.*, 2013; Kjøniksen, Hiorth, Roots, & Nyström, 2003**; **Maleki, Kjøniksen, & Nyström, 2007**).

As reversibility (recovery of the original viscosity at rest) is a condition for the anti-thixotropy phenomenon (**De Couarraze, Grossiord, & Huang, 2014; IUPAC, 2014; Ponton & Ovarlez, 2013)**, this aspect was verified in the case of 0.7% solutions by carrying out several series of peak-hold measurements alternating with rest periods. This involved subjecting the sample to constant shear, namely at 10^{-2} and 10^3 s^{-1} (shear rates included in the antithixotropic zones observed in **Figure 3**), while following the evolution of viscosity as a function of time, then leaving the sample at rest to appreciate relaxation before putting it back under constant shear again. The rheograms obtained

from these alternating measurements were grouped together on a continuous time scale (**Figure 7**).

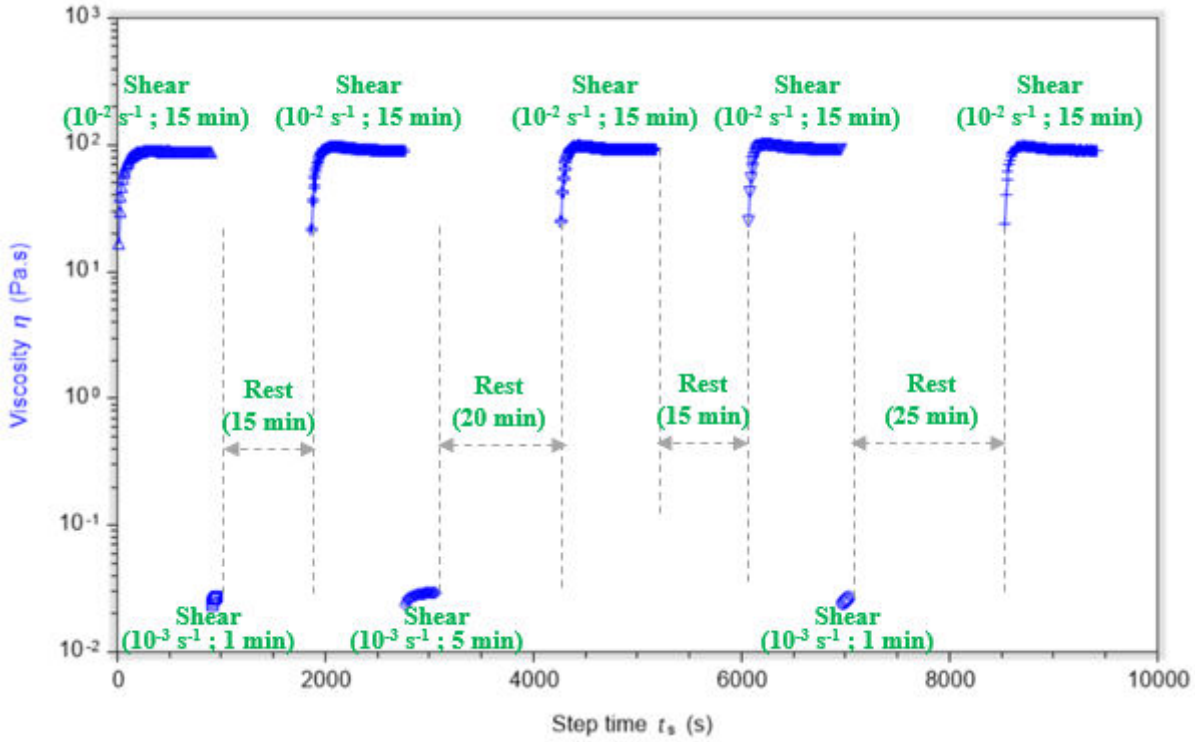


Figure 7: Viscosity vs. time curves for a 0.7% aqueous solution of *T. cordifolia* (batch 2) preconditioned at 20°C for 5 min and subjected to peak-hold tests alternating with rest phases.

It appears that the viscosity of *T. cordifolia* gum solution under constant shear increases as a function of time, which means that shear causes a progressive structuring of the gum over time. This effect is more pronounced at a shear rate of 10^{-2} s^{-1} and begins to stabilize at around 300 s. When shear is removed, the sample at rest undergoes perfect relaxation and returns to its initial viscosity. This cycle is repeated as many times as the test is repeated, which tends to confirm antithixotropy. This test also suggests that 0.7% *T. cordifolia* gum solutions would have much shorter relaxation times than 0.2% solutions.

However, as antithixotropy is a complex and poorly documented phenomenon, it would be important to carry out additional analyses, in particular the measurement of relaxation times for 0.7% gum solutions and the combination of peak-hold and oscillation time sweep tests, in order to confirm and better understand this phenomenon in *T. cordifolia* gum solutions.

3.2. Behavior of T. cordifolia gum solutions subjected to different external conditions

3.2.1. Effect of temperature

Both 0.2 and 0.7% w/w *T. cordifolia* gum solutions were subjected to an oscillation temperature ramp from 20 to 80°C and from 80 to 20°C while their mechanical properties were recorded. It follows that the viscoelastic response of concentrated *T. cordifolia* gum solutions to temperature varies with concentration (**Figure 8**).

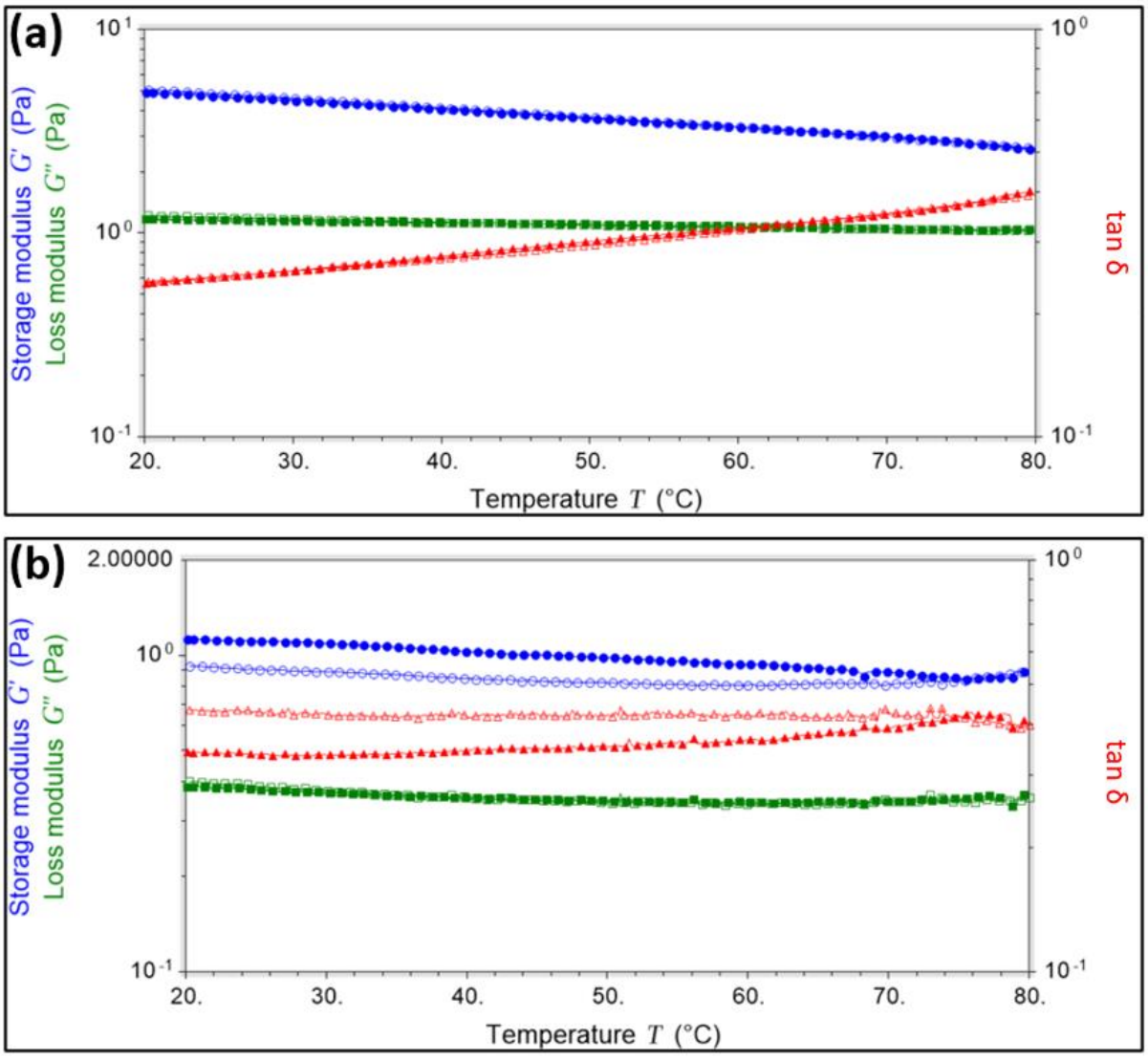


Figure 8: Temperature-dependence of the viscoelastic moduli of 0.7% w/w **(a)** and 0.2% w/w **(b)** *T. cordifolia* gum solutions: upward curves in open symbols○△□ and downward curves in filled symbols●▲■.

In both cases, no phase transition occurs and the weak-gel character is maintained over the entire temperature range, as the storage modulus remains higher than the loss modulus (tan δ = 0.24 - 0.46), and there is no modulus crossover during ramps.

At 0.7% w/w gum concentration, solutions exhibit an integral thermo-reversible behavior. As the temperature varies, there is a little change in viscoelastic parameters, with a slight de-structuring on heating and perfect recovery on cooling (**Figure 8a**). In this case, the entropic contribution governs the stiffness of the system which is highly entangled and behaves like rubber bands in which cross-links provide a network which is stretched upon stress (increase in temperature), but entropic forces favor the retraction of the system which return to its original state as the temperature is decreased (stress removed) (**Holzapfel, 2000; Veld and Rutledge, 2003**). Here, the space occupancy expressed as the coil overlap parameter C[η] is important and chains are very tightly packed, which limits Brownian motion.

On the other hand, at 0.2% w/w gum concentration, solutions exhibit thermal stability on heating, with the viscoelastic parameters G', G'' and tan δ remaining almost temperature-independent during the ramp; while on cooling, there is an over-structuring of the system, in particular, a strengthening of the elastic properties (increase in the elastic contribution G'), the viscous parameter remaining unchanged (**Figure 8b**). Although the concentrations are different, the perfect reversibility of the viscous modulus is in agreement with the work of **Saidou (2012)**, who demonstrated perfect reversibility of the absolute viscosity of a 0.012% (w/w) *T. cordifolia* gum solution subjected to heating from 10 to 80°C and then cooling from 80 to 10°C. Averaging the first 10 points of the heating curve and the last 10 points of the cooling curve over three replicates clearly shows that the system has moved from an initial state A (G' = 0.9 ± 0.02 Pa; G'' = 0.4 ± 0.002 Pa; tan δ = 0.44 ± 0.01) to a more structured state B (G' = 1.2 ± 0.05 Pa; G'' = 0.4 ± 0.02 Pa; tan δ = 0.34 ± 0.002). These observations suggest that *T. cordifolia* gum has a pronounced associative character. Indeed, as the chains are weakly entangled and the space occupancy is relatively low, increasing temperature induces thermal agitation of the molecules in the gum solutions, expressed as Brownian motion which, despite its low magnitude due to entanglements, allows random unfolding of associative groups (**Mikulásek,**

Wakeman, & Marchant, 1997). Subsequently, the unfolded associative groups establish intermolecular bridges during cooling, giving rise to a more structured system than the initial one as shown in **Figure 8b**. This associative behavior seems to confirm the anti-thixotropy phenomenon mentioned earlier for 0.2% w/w gum solutions, as shown in **Figures 3 and 7**, in which the unfolding of associative groups is rather induced by shear. Thus, 0.2% w/w *T. cordifolia* gum solutions exhibit both shear- and temperature-induced associations. It would be interesting to carry out complementary measurements using the time-temperature superposition (TTS) principle, in order to better assess the temperature-dependence of the mechanical properties of *T. cordifolia* gum.

3.2.2. Effect of pH

As *T. cordifolia* gum is a weak acidic polyelectrolyte bearing carboxylic acid functions of uronic acids, which are probably present both in acid and base forms, it is conceivable that its properties in solution are highly dependent on the pH of the medium (since a pH change modify the balance between acid and base forms). Hence, rheological properties of a 0.7% *T. cordifolia* gum solution with an acidic initial pH of 5.9 were monitored as a function of pH (**Figure 9a**), the pH being controlled by increments of HCl or NaOH solutions (from stock solutions of 10^{-1} M HCl; 1.6×10^{-2} M and 1 M NaOH).

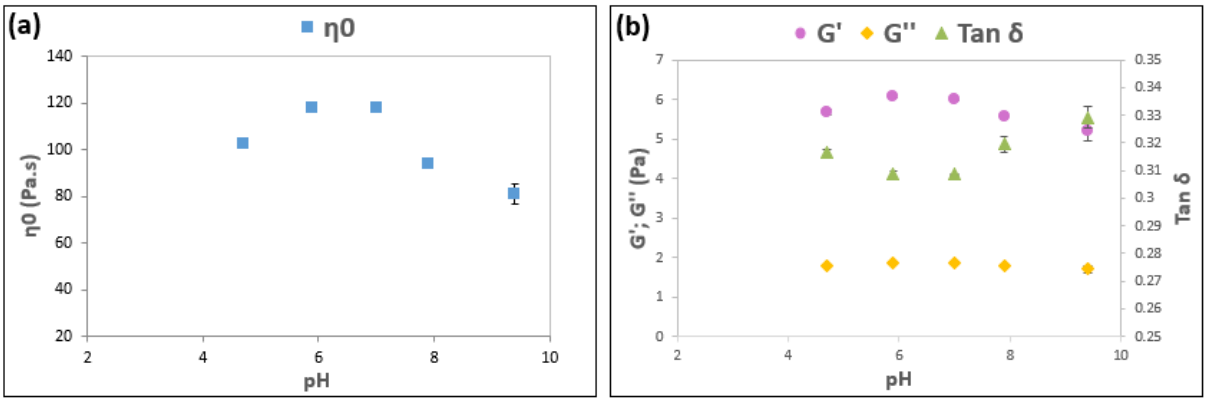


Figure 9: Newtonian viscosity **(a)** and viscoelastic moduli **(b)** of a 0.7% w/w *T. cordifolia* gum solution as a function of pH.

Figure 9a shows that viscosity peaks at intermediate pH values and decreases on both sides, i.e. at lower and higher pH values. The same trend was reported by **Saidou (2012)** for a very dilute gum solution (0.012%) investigated over a more complete pH range (from 2 to 12). The drop in viscosity for lower and higher pH could be explained by polymer collapse due to fluctuations in the acid-base equilibrium of the carboxylic acid groups. Indeed, weak polyacids are uncharged at low pH and fully charged at high pH (**de Vos & Lindhoud, 2019**). On the one hand, as the polyelectrolyte is no longer charged at low pH, electrostatic repulsion ceases, and intra- and intermolecular hydrogen bonding are established, causing the polymer to collapse, hence the observed drop in viscosity. On the other hand, when the polyelectrolyte becomes fully charged at higher pH values, the predominant divalent cations (**Table 1)** condense in priority on certain charged sites, inducing a charge inversion. Similarly, Na^+ ions from the added base (NaOH) condense on other sites and neutralize them, thus reducing part of the electrostatic tension within the system. Subsequently, electrostatic attraction between the positively- and negatively-charged sites will further accentuate the collapse of the polymer, leading to a decrease in viscosity. Furthermore, **Figure 9b** shows that viscous modulus is virtually unaffected by pH variation over the entire measurement range; only elastic modulus and tan d are affected, but as with viscosity, the effect tends to be significant only towards the extremes.

Overall, the fact that viscoelastic parameters of *T. cordifolia* gum solutions hardly varies in the intermediate pH range is an advantage for potential applications in the food, cosmetics or pharmaceutical industries, since corresponding formulations are generally found in this intermediate pH range (**Lukić, Pantelić, & Savić, 2021; Vázquez-Blanco, González-Freire, Dávila-Pousa, & Crespo-Diz, 2018**). As an illustration, the 80/20 (w/w) oil-in-water emulsions formulated in a previous study with cocoglyceride oil using 0.2% (w/w) *T. cordifolia* gum as emulsifier, texturizer and stabilizer, without the need for pH adjustment, showed a constant viscosity throughout the 31-day monitoring period (**Fanwa *et al.*, 2023**); pH varying only

slightly between 4.4 and 4.8, a pH range that respects the acid-base balance of the skin which is moderately acidic (**Anderson, 1951; Du Plessis, Stefaniak, & Wilhelm, 2018**).

3.2.3. Effect of added salts

It is known that the dissociation of weak acids is partial, and both acid and base forms coexist in the medium. The pK_a values obtained by **Kohn & Kovac (1978)** for glucuronic and galacturonic acids at 20°C are 3.28 and 3.51 respectively. As the pH of *T. cordifolia* gum solutions is close to 6 (i.e. $pH > pK_a+2$), the basic form is preponderant (about 100 times more than the acid form), meaning that most structural units bearing uronic acid groups are dissociated in the form of uronates associated with the minerals found in the gum. Unlike the dilute regime, in which counter-ions would be mobile in solution, the decrease in entropy in the concentrated regime gives rise to counter-ion condensation. There is therefore a high proportion of counter-ions which are condensed on the polyelectrolyte and some counter-ions free to move in solution, as predicted by the Oosawa-Manning model (**Dobrynina & Rubinsteinb, 2005**). Thus, the nature and density of charges in the condensation sphere, and hence the behavior of the polyelectrolyte, are likely to be strongly impacted in the presence of other ionic species, hence the interest in studying the effect of salts, in particular the effects of the nature and the concentration of salts.

To this end, three types of salts of different valencies, namely monovalent (NaCl), divalent ($CaCl_2$) and trivalent ($AlCl_3$), were added to the polyelectrolyte at different concentrations. In a first step, the salt solutions were directly introduced into the gum solutions, while in a second step, gum solutions were dialyzed against salt solutions.

3.2.3.1. Direct salt addition

The various salts were added directly to a 0.7% *T. cordifolia* gum solution at different concentrations (10^{-1}, 2×10^{-1}, 3×10^{-1} & 4×10^{-1} M for NaCl; 10^{-1}, 2×10^{-1}, 3×10^{-1}, 4×10^{-1} & 6×10^{-1} M for $CaCl_2$; 10^{-3}, 2×10^{-3}, 3×10^{-3}, 3.5×10^{-3}, 4×10^{-3} & 5×10^{-3} M for $AlCl_3$) and the

rheological properties were evaluated. **Figure 10** shows the evolution of the gum's viscoelastic parameters as a function of salt concentration.

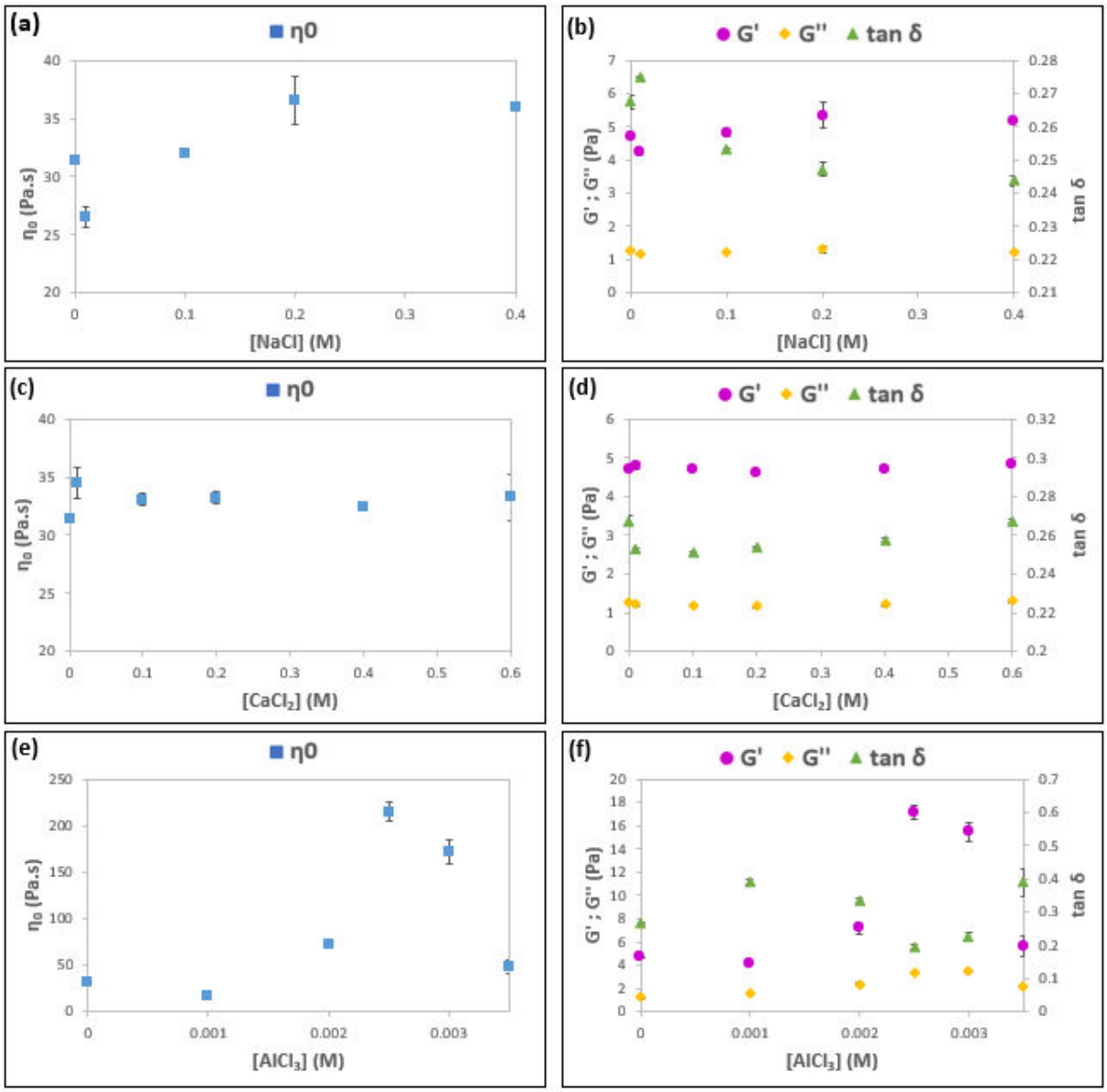


Figure 10: Evolution of Newtonian viscosity and viscoelastic moduli of a 0.7% *T. cordifolia* gum solution as a function of NaCl (**a & b**), $CaCl_2$ (**c & d**) and $AlCl_3$ (**e & f**) concentrations.

In the case of the monovalent salt, viscosity and storage modulus initially decrease, then increase again when sufficient salt is added (**Figures 10a & 10b**) while with the divalent salt, there is only a moderate increase in viscosity, which then stabilizes and stops changing at around 0.1 M $CaCl_2$ (**Figure 10c**). The case of the trivalent salt is more complex. First, there is a drop in viscosity at very low concentrations (10^{-3} M); then, an exponential increase in viscosity and elastic modulus is observed (**Figures 10e & 10f**),

with gel formation around 2.5×10^{-3} M (tan δ = 0.19 ± 0.009). Subsequently, a drastic drop in viscosity occurs, followed by phase separation (precipitation) as the salt concentration is further increased. Re-solubilization was not observed when excess $AlCl_3$ was added. These variations in the behavior of the polyelectrolyte *T. cordifolia* gum result from the fluctuations in the condensation sphere as different cations are added. **Figure 11** summarizes the main phenomena occurring in each case.

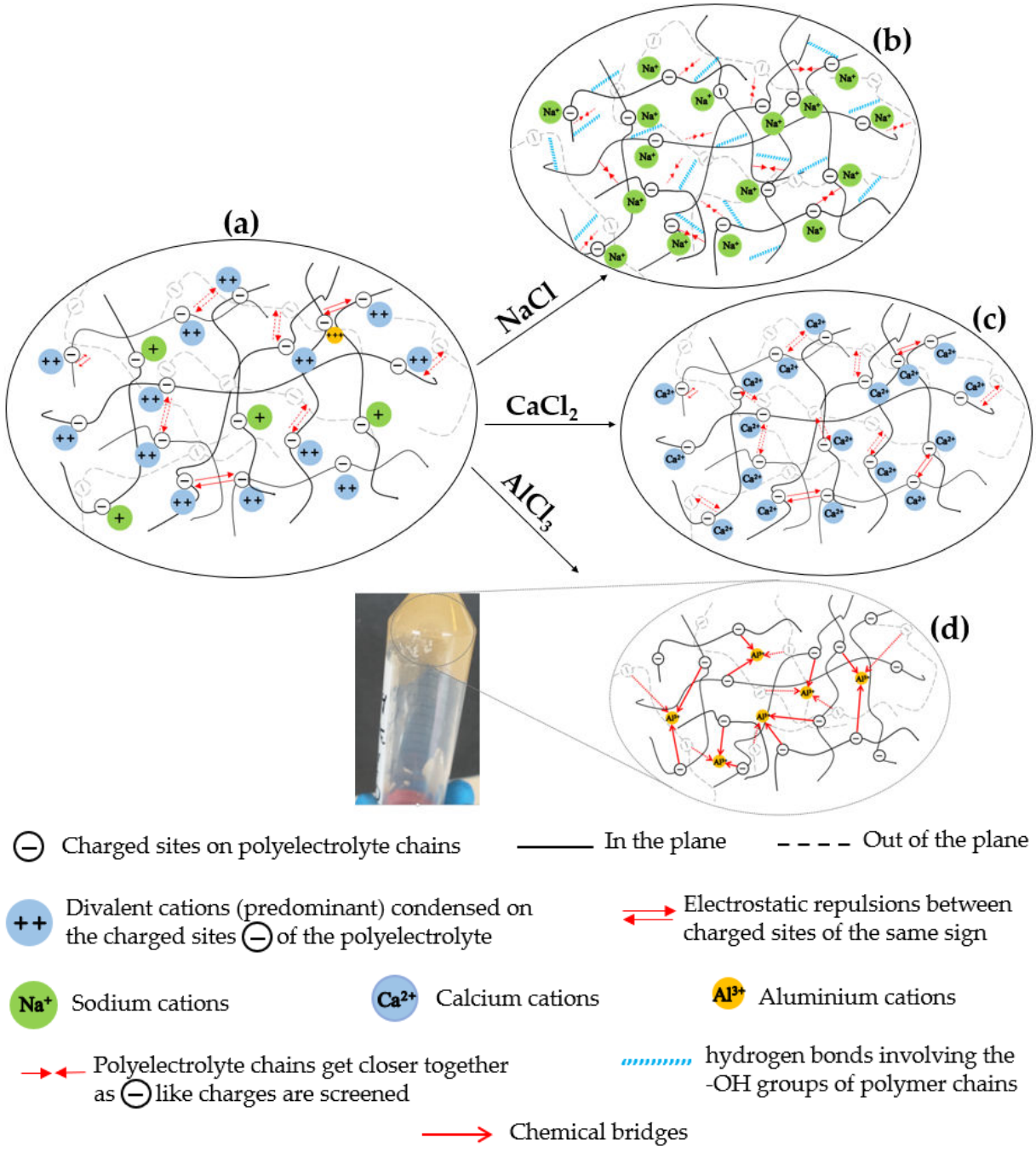


Figure 11: Illustration of the mechanism governing the phenomena occurring in concentrated solutions of *T. cordifolia* gum (0.7% w/w) when salts of different valences are added.

The mechanisms governing these phenomena can be explained as follows:

(a) The initial state, without added salt (Figure 11a): it was shown in section 3.1.1. that divalent cations, in particular calcium and magnesium are predominant and account for about 80-95% of the metals identified in *T. cordifolia* gum (**Table 1**). The condensation of these divalent cations on the anionic sites of the polyelectrolyte can lead either to the formation of inter- and intra-chain bridges through di-complexation (which would then lead to the collapse of the polyelectrolyte), or to a charge inversion. Charge inversion is the more likely scenario, given the excellent solubility of the gum in aqueous solution. The first scenario would be prevented by the large size of the divalent cations (atomic radii of Ca^{2+} and Mg^{2+} are 100 pm and 72 pm respectively as shown in **Table A.1 in Appendix A**) which would be greater than the distance between neighboring charges of the polyelectrolyte, preventing them from being inserted between two chains. This is all the more logical as the system has a high space occupancy with highly inter-penetrated and tightly packed chains (as solutions are in the far-C** concentrated regime). Following charge inversion (with the exception of a few sites where monovalent cations are condensed), the polyelectrolyte behaves like a polycation in which repulsive interactions between charged groups of the same sign persist as illustrated in **Figure 11a**.

(b) In the presence of NaCl (Figure 11b): competitive adsorption occurs between the added monovalent counter-ions and the divalent counter-ions initially present in the polyelectrolyte. According to **Ermoshkin & de la Cruz (2003)** and **Belloni, Drifford & Turq (1984)**, electrostatic attractions favor the condensation of multivalent ions over monovalent ones, but an excess of monovalent ions is capable of reversing this trend by displacing multivalent ions. Therefore, it is likely that an excess of Na^+ ions led to the ejection of Ca^{2+} cations from the condensation sphere, giving rise to a succession of two effects: firstly, the addition of NaCl induces a screening of the electrostatic repulsions between the charged sites, and the system tends to collapse, with a consequent decrease in the viscosity of the solution as shown in **Figure 10a**.

Subsequently, as the polyelectrolyte shrinks, its chains move closer together, giving rise to associative interactions such as intermolecular hydrogen bonding (as illustrated in **Figure 11b**), which increases their resistance to creep and flow, hence the observed increase in viscosity. A similar mechanism was proposed by **Wyatt *et al.* (2011)** who also observed an increase in the zero-shear viscosity of concentrated solutions of several polyelectrolytes including xanthan, carrageenan and welan gums upon the addition of NaCl.

(c) In the presence of $CaCl_2$ (Figure 11c): the added Ca^{2+} cations displace and substitute all the other counter-ions that were condensed on charged sites of the macro-ion. The polyelectrolyte thus becomes an integral polycation due to the total inversion of charges, and the repulsive interactions initially present within the system become accentuated (**Figure 11c**), leading to the increase in viscosity. Above the threshold concentration of 0.1 M, the addition of $CaCl_2$ simply corresponds to the addition of free Ca^{2+} ions in the solution, with no significant impact on the condensation sphere. **Belloni (1982)** predicted such a mechanism in which, beyond a certain threshold concentration, the number of condensed counter-ions remains constant and only the number of free counter-ions continues to increase.

(d) In the presence of $AlCl_3$ (Figure 11d): divalent cations are ejected from the condensation sphere by trivalent Al^{3+} cations, whose interaction with the charged sites of the polyelectrolyte is stronger. Unlike Ca^{2+} cations which are quite bulky (ionic radius = 100 pm), the small ionic radius of Al^{3+} cations (r = 54 pm) makes them suitable for insertion between polyelectrolyte chains via a complexation mechanism (**Table A.1**). Indeed, according to **Ermoshkin & de la Cruz (2003)**, semi-dilute solutions of polyelectrolytes can form gels if the Bjerrum length and the distance between neighboring charged structural units along the chain are greater than the size of the ion. **Menakbi *et al.* (2016)** have further shown that alginate gelation in the presence of trivalent cations, namely aluminum, occurs preferentially by complexation with three alginate chains involving three carboxylates per aluminum atom. Between

neighboring charges in the same chain, di-complexation is possible but not tri-complexation, due to steric constraints. Tri-complexation therefore necessarily involves distant structural units, creating transverse intermolecular bridges that lead to a stiffer, more elastic three-dimensional network (high G'), resulting in gel formation as described in **Figure 11d.** On the other hand, the syneresis and precipitation observed at higher concentrations of $AlCl_3$ could be linked to the hydrophobicity of the complexed sites due to dehydration of cations and polyelectrolyte as previously demonstrated by **Sabbagh (1997)** and **Sabbagh & Delsanti (2000)** with polyacrylate in the presence of multivalent cations. Furthermore, the non-redissolution of the precipitate (*T. cordifolia* gum-aluminum complex) when excess $AlCl_3$ is added, confirms the chemical signature between the Al^{3+} cations and the charged structural units (uronates) of *T. cordifolia* gum. Indeed, in the case of purely electrostatic associations, re-dissolution of the precipitate occurs at high concentrations of multivalent cations due to charge inversion and polyelectrolyte re-expansion (**Esquenet, 2003; Wittmer, Johner, & Joanny, 1995**).

3.2.3.2. Salt addition through dialysis

The interactions of the gum with added salts were further studied by using dialysis. To this end, a 0.2% w/w *T. cordifolia* gum solution was dialyzed against several saline solutions at different concentrations namely 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} & 2×10^{-1} M for NaCl and $CaCl_2$; 10^{-4}, 5×10^{-4}, 10^{-3} & 5×10^{-3} M for $AlCl_3$ (the gum concentration was reduced to make the medium less viscous and ensure efficient ion exchange through the dialysis membrane). Under these conditions, at low salt concentrations (up to 10^{-3} M), the volume of solution inside the membranes remained visibly the same, whereas at higher concentrations (from 10^{-2} M for Na^+ and Ca^{2+} and from 5×10^{-3} M for Al^{3+}), the volume of solution inside the dialysis bags progressively decreased as the salt concentration increased, until complete dehydration for concentrations of the order of 10^{-1} M. These observations can be attributed to the salting-out phenomenon, during which the ions tend to strip the polyelectrolyte of solvent molecules (water). Initially,

ions migrate from the dialysis solution (hypertonic) to the polyelectrolyte solution (hypotonic), tending towards isotonic equilibrium. Within the polyelectrolyte solution, there may be competitive reactivity between cations-polyelectrolyte and cations-solvent interactions.

The fact that salting-out is observed with monovalent and divalent cations as well as trivalent ones suggests that water ejection from the polyelectrolyte does not occur as a result of syneresis following gel formation, as observed with $AlCl_3$ in the previous section (since the monovalent salt is unable to establish intermolecular bridges). Therefore, the following mechanism can be proposed to explain the observations made in the case of dialysis: H^+ ions from the dialyzing solution would neutralize the negative charges of the polyelectrolyte, which would then change from $-COO^-$ to -COOH, thus cancelling out electrostatic repulsions within the polyelectrolyte in favor of short-range attractive interactions such as hydrogen bonding, van der Waals interactions or even some hydrophobic interactions. These attractive polymer-polymer interactions would therefore be favored, while metal cations would preferentially interact with the solvent molecules (water), with which they would form small aqua complexes. Once transferred back into the dialysis solution through membrane exchange, as more water molecules are available, the small aqua complexes undergo successive complexations, and form large, fairly stable complexes of the type $M[H_2O]_n^{X+} \cdot mH_2O$, with $n + m = 5\text{-}8$, the octahedral $M[H_2O]_6^{X+}$ being favored (**Dragulet, Goyal, Ioannidou, Pellenq, & Del Gado, 2022; Grzybkowski, 2006**) which then become too large to pass back through the membrane, hence the salting-out observed. Indeed, **Ikeda, Boero, & Terakura (2007)** demonstrated that for cations such as Ca^{2+}, water exchange reactions occur through an associative mechanism. With NaCl, about 1/4 of the water volume of the polyelectrolyte solution was ejected at 10^{-2} M, compared with 3/4 at the same concentration in $CaCl_2$ and 2/3 in the presence of 5×10^{-3} M $AlCl_3$. Subsequently, dialysis led to total water ejection for higher concentrations in the range of 2×10^{-1} M NaCl and 10^{-1} M $CaCl_2$, and to very thorough desiccation in the presence of

2×10^{-1} M $CaCl_2$. Thus, although salting-out occurs independently of the valency of the added salt, the above considerations suggest that the magnitude of salting-out would evolve in the order $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$, which follows a Hofmeister-like series, Al^{3+} being more kosmotropic (strongly hydrated) than Ca^{2+} and Na^{+} (**Myrvold, 2013**). This is consistent with the findings of **Dragulet, Goyal, Ioannidou, Pellenq, & Del Gado (2022)** which revealed that the reactivity of these three metal cations with water follows the same order, sodium hydration shells being the least persistent.

For a better overview of the influence of the various parameters studied on the properties of *T. cordifolia* gum solutions, all the observations described above have been summarized in **Table 4** below:

Table 4: Comparative table of the influence of pH, temperature and added salts on the viscoelastic properties of *T. cordifolia* gum solutions.

Variables / Effect on viscoelastic parameters	Temperature (20-80 °C)	pH	Added salts		
			NaCl	$CaCl_2$	$AlCl_3$
0.2% (w/w)	**Observations** ● **Thermostability** on heating (G', G'' and tan δ unchanged) ● O**ver-structuring** of the elastic contribution on cooling ● No moduli crossover **Mechanism** Thermal agitation on heating — unfolding of associative groups — new intermolecular bridges on cooling— a more structured network.	/	**Observations** **Salting-out** (on dialysis) **Mechanism** Neutralization of COO^- by H^+ from dialysis solutions (electrostatic repulsion cancelled out) — attractive polymer-polymer interactions favored — cations-water molecules interactions favored — cation-aqua complexes outside the membrane and dehydrated polymer inside the membrane **Magnitude: Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+** (Hofmeister series)		
0.7% (w/w)	**Observations** ● **Perfect thermoreversibility** ● No moduli crossover **Mechanism** Highly entangled system behaving like a rubber band: decrease in gel strength on heating (tan δ increases from 0.2 to 0.4) — **recovery of the initial structure** on cooling due to entropic forces (Brownian motion virtually absent in this case)	**Observations** ● No significant change in viscosity for a moderate variation in pH (4.5-8); ● Decrease in viscosity outside the intermediate pH range **Mechanism** Fluctuations in the acid-base balance of the carboxylic acid groups (uncharged at low pH, fully charged at high pH) — polymer collapse	**Observations** ● **Decrease in viscosity** at low concentrations ● I**ncrease in viscosity** at high concentrations **Mechanism** Condensation of Na^+ on COO^- — screening of electrostatic repulsions — the chains move closer together — intermolecular associations	**Observations** ● M**oderate increase in viscosity** at low concentrations ● **No change** i**n viscosity** above a threshold concentration **Mechanism** Condensation of Ca^{2+} on COO^- — **total charge inversion** — strengthening of repulsive interactions — beyond a threshold concentration, added Ca^{2+} remain free in solution	**Observations** ● **Gel formation** ● **Exponential increase in viscosity** ● **Increase in gel strength** (**decrease in tan δ**) ● **Syneresis** and **precipitation** above a threshold concentration ● No redissolution with an excess salt **Mechanism** Tricomplexation (**Al^{3+}-Uronate complexes**) favored by the small Al^{3+} cationic radius — transverse bridges within the system

4. Conclusion

This work studied the rheological properties of aqueous *T cordifolia* gum solutions in the concentrated regime, including the effect of temperature, pH and added salts. Results revealed that the gum solution has a pseudoplastic fluid and weak-gel behavior. The gum solution is frequency-dependent and has a very long relaxation time. Both shear and temperature induce associative interactions under certain conditions. The viscosity of concentrated solutions of *T. cordifolia* gum is less pH-dependent at intermediate values, but decreases considerably for lower and higher pH values. When salts are added, the viscoelastic response of the polyelectrolyte is strongly dependent on the valency and size of the salt, undergoing a screening charge effect with the monovalent, a charge inversion with the divalent, complexation giving rise to gelation with the trivalent salt, followed by syneresis as the concentration increases. Conversely, when salts are added through dialysis, the polyelectrolyte undergoes a salting-out regardless of the valency of the added salt. These interesting and complex results shed light on the mechanisms governing interactions within concentrated systems (under-researched) under various conditions, thereby establishing the link between structure and properties exhibited. They also inspire further work, including a more in-depth study of the observed anti-thixotropy, as well as the effect of salts under other conditions. Advanced structural analyses of the gum could also be ideal to better understand the structure-property relationships of *T cordifolia* gum.

Appendix A

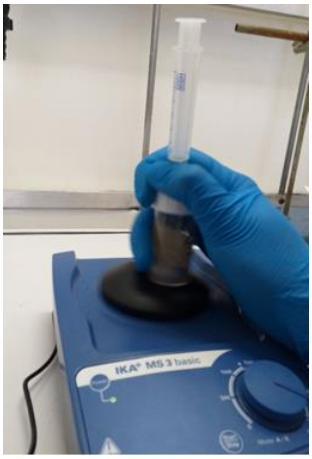


Figure A.1: Addition of $AlCl_3$ salt to the 0.7% *T. cordifolia gum* solution.

Table A.1: Ionic radii of cationic metals present in *T. cordifolia* gum (**Lide, 2001; Rollinson & Adetunji, 2018**).

Ion	Atomic radius (pm)
Na^{+}	102
Ca^{2+}	100
Mg^{2+}	72
Mn^{2+}	67
Fe^{2+}	61
Fe^{3+}	55
Al^{3+}	54
K^{+}	138
Zn^{2+}	74

CRediT authorship contribution statement

Michèle N. Fanwa: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Conceptualization. **Nicolas Hucher:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Methodology, Conceptualization. **Arnaud M.Y. Cheumani:** Writing – review & editing, Validation, Project administration, Methodology, Conceptualization. **Maurice K. Ndikontar:** Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition. **Catherine Malhiac:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Methodology, Conceptualization. **Michel Grisel:** Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Methodology, Funding acquisition, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by the SCAC (Service de Coopération et d'Action Culturelle), a French government scholarship. The author Michèle N. FANWA thanks the SCAC for the total financial coverage of her stay in France.

References

Anderson, D. S. (1951). The acid-base balance of the skin. *The British Journal of Dermatology*, *63*, 283–296. https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.1951.tb13728.x

APG II. (2003). An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG II. *Botanical Journal of the Linnean Society*, *141*, 399–436. https://doi.org/10.1046/j.1095-8339.2003.t01-1-00158.x

Belloni L. 1982. *Interactions électrostatiques dans les solutions aqueuses de polyélectrolytes*. Doctoral thesis, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, France. Retrieved from https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/085/45085827.pdf

Belloni, L., Drifford, M., & Turq, P. (1984). Counterion diffusion in polyelectrolyte solutions. *Chemical Physics*, *83*, 147–154. https://doi.org/10.1016/0301-0104(84)85229-5

Callies, X., Véchambre, C., Fonteneau, C., Pensec, S., Chenal, J., Chazeau, L., Bouteiller, L., Ducouret, G., & Creton, C. (2015). Linear Rheology of Supramolecular Polymers Center-Functionalized with Strong Stickers. *Macromolecules*, *48*, 7320–7326. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01583

Carney, J. A. (2003). African traditional plant knowledge in the Circum-Caribbean region. *Journal of Ethnobiology*, *23*, 167–185.

Chevassus-Agnes, S., Favier, J. C., & Joseph, A. (1975). Technologie traditionnelle et valeur nutritive des « bières » de sorgho du Cameroun. Yaoundé: ONAREST.

De Couarraze, G., Grossiord, J.-L., & Huang, N. (2014). *Initiation à la rhéologie : Bases théoriques et applications expérimentales* (4ème ed.). Paris : Lavoisier (Chapitre 3).

de Vos, W. M., Lindhoud, S. (2019). Overcharging and charge inversion: Finding the correct explanation(s). *Advances in Colloid and Interface Science*, *274*, 102040. https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102040

Dobrynin, A.V., & Rubinstein, M. (2005). Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. *Progress in Polymer Science*, *30*, 1049–1118. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.07.006

Dragulet, F., Goyal, A., Ioannidou, K., Pellenq, R. J.-M., & Del Gado, E. (2022). Ion Specificity of Confined Ion–Water Structuring and Nanoscale Surface Forces in Clays. *The Journal of Physical Chemistry* B, *126*, 4977-4989. 10.1021/acs.jpcb.2c01738

Du Plessis, J. L., Stefaniak, A. B., Wilhelm K. P. (2018). Measurement of Skin Surface pH. *Current Problems in Dermatology*, *54*, 19–25. https://doi.org/10.1159/000489514

Ermoshkin, A. V., de la Cruz, M. O. (2003). Polyelectrolytes in the presence of multivalent ions: gelation versus segregation. *Physical Review Letters*, *90*, 125504. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.125504

Esquenet, C. (2003). Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs. Doctoral thesis, Université Joseph Fourier, France. Retrieved from https://theses.hal.science/tel-00005468/document

Fanwa, M. N., Cheumani, A. M. Y., Gügi, B., Hucher, N., Malhiac, C., Ndikontar, M. K., & Grisel, M. (2024). Extraction, characterization and concentration regimes of the natural gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark. *Food Hydrocolloids*, *152*, 109862. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.109862

Fanwa, M. N., Malhiac, C., Hucher, N., Cheumani, A. M. Y., Ndikontar, M. K., & Grisel, M. (2023). *Triumfetta cordifolia* Gum as a Promising Bio-Ingredient to Stabilize Emulsions with Potentials in Cosmetics. *Polymers*, *15*, 2828. https://doi.org/0.3390/polym15132828

Grzybkowski, W. (2006). Nature and properties of metal cations in aqueous solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, *15*, 655–663.

Holzapfel, G. A. (2000). *Nonlinear Solid Mechanics: A Continuum Approach for Engineering Science*. West Sussex: John Wiley & Sons. P. 310.

Ikeda, T., Boero, M., & Terakura, K. (2007). Hydration properties of magnesium and calcium ions from constrained first principles molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, *127*, 074503. https://doi.org/10.1063/1.2768063

IUPAC (2014). IUPAC Compendium of Chemical Terminology Version 2.3.3 2014-02-24. Retrieved from https://goldbook.iupac.org/

Jin, L., Shangguan, Y., Ye, T., Yang, H., An, Q. & Zheng, Q. (2013). Shear induced self-thickening in chitosan-grafted polyacrylamide aqueous solution. *Soft Matter, 9,* 1835-1843. https://doi.org/10.1039/C2SM27404C

Jiofack, R. B. T. (2012). *Triumfetta cordifolia*. In M. Brink, & E. G. Achigan-Dako, (Eds.), *Plant Resources of Tropical Africa 16. Fibres* (pp. 440–443). Wageningen: PROTA Foundation/CTA

Kjøniksen, A.-L., Hiorth, M., Roots, J. & Nyström, B. (2003). Shear-Induced Association and Gelation of Aqueous Solutions of Pectin. *The Journal of Physical Chemistry B*, *107*, 6324-6328. https://doi.org/10.1021/jp0302358

Kohn, R. & Kovac, P. (1978). Dissociation constants of D-galacturonic and D-glucuronic acid and their O-methyl derivatives. *Chem. Zvesti, 32,* 478–485.

Lay, K. (1950). The American species of *Triumfetta* L. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, *37*, 317–318.

Lefebvre, J., & Doublier, J.-L. (2005). Rheological Behavior of Polysaccharides Aqueous Systems. In S. Dimitriu (Ed.), *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility* (pp. 357–394). New York: MarcelDekker.

Li X., Yang Q., Zhao Y., Long S., Zheng J. (2017). Dual physically crosslinked double network hydrogels with high toughness and self-healing properties. *Soft Matter, 13,* 911–920. https://doi.org/10.1039/c6sm02567f

Lide, D. R. (Ed.) (2001). *Handbook of Chemistry and Physics*, (82nd ed.). Boca Raton: CRC Press, (pp. 1377/1771)

Lukić, M., Pantelić, I., Savić, S. D. (2021). Towards Optimal pH of the Skin and Topical Formulations: From the Current State of the Art to Tailored Products. *Cosmetics*, *8*, 69. https://doi.org/10.3390/cosmetics8030069

Maleki, A., Kjøniksen, A.-L. & Nyström, B. (2007). Anomalous Viscosity Behavior in Aqueous Solutions of Hyaluronic Acid. *Polymer Bulletin* 59, 217–226. https://doi.org/10.1007/s00289-007-0760-2

Menakbi, C., Quignard, F., & Mineva, T. (2016). Complexation of Trivalent Metal Cations to Mannuronate Type Alginate Models from a Density Functional Study. *The journal of physical chemistry. B*, *120*, 3615–3623. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b00472

Mezger, T. G. (2020). *Rhéologie Appliquée : Sur la route de la Rhéologie avec Joe Flow*, 3rd ed.; Anton Paar GmbH: Graz, Autriche, pp.31–46

Mikulásek, P., Wakeman, R.J., & Marchant, J.Q. (1997). The influence of pH and temperature on the rheology and stability of aqueous titanium dioxide dispersions. *Chemical Engineering Journal*, *67*, 97–102. https://doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00026-0

Myrvold, B. O. (2013). Salting-out and salting-in experiments with lignosulfonates (LSs). *Holzforschung, 67*, 549–557. https://doi.org/10.1515/hf-2012-0163

Ponton, A., & Ovarlez, G. (2013). Systèmes évolutifs. In A. Ponton & J.-L. Grossiord (Eds.), *La mesure en rhéologie : Des avancées récentes aux perspectives* (pp. 159–204). Les Ulis : EDP Sciences. https://doi.org/10.1051/978-2-7598-1150-2.c010

Ramli, H., Zainal, N., Hess, M. & Chan, C. (2022). Basic principle and good practices of rheology for polymers for teachers and beginners. *Chemistry Teacher International*, *4*, 307–326. https://doi.org/10.1515/cti-2022-0010

Rollinson, H., & Adetunji, J. (2018). Ionic Radii. In: White, W.M. (eds) *Encyclopedia of Geochemistry. Encyclopedia of Earth Sciences Series*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_340

Ruffo, C. K., Birnie, A., & Tengnäs, B. (2002). *Edible wild plants of Tanzania*. RELMA (pp. 668–669).

Rye, B. L. (1994). A contribution to the taxonomy of the Tiliaceae of Western Australia. *Nuytsia, 9*, 415–420.

Sabbagh, I. (1997). Stabilité de polymères anioniques en présence de cations multivalents. Doctoral thesis, Université Denis Diderot Paris VII, France. Retrieved from https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/126/47126579.pdf

Sabbagh, I., & Delsanti, M. (2000). Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect. *European Physical Journal E* 1, 75–86. https://doi.org/10.1007/s101890050009

Saidou, C. (2012). *Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de Triumfetta cordifolia (Tiliacée) et de Bridelia thermifolia (Euphorbiacée).* Doctoral thesis, Université de Grenoble, France. Retrieved from https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00870761

Schippers, R. R. (2004). *Triumfetta annua* L. In: Grubben, G.J.H. & Denton, O.A. (Eds.). *Plant Resources of Tropical Africa 2. Vegetables* (pp. 535–537). Wageningen/Leiden/ Wageningen: PROTA Foundation/Backhuys Publishers/CTA.

Susa, A., Bose, R. K., Grande, A. M., van der Zwaag, S., & Garcia, S. J. (2016). Effect of the Dianhydride/ Branched Diamine Ratio on the Architecture and Room Temperature Healing Behavior of Polyetherimides. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *8*, 34068–34079. https://doi.org/10.1021/acsami.6b10433

Susa, A., Mordvinkin, A., Saalwächter, K., van der Zwaag, S., & García, S. J. (2018). Identifying the Role of Primary and Secondary Interactions on the Mechanical Properties and Healing of Densely Branched Polyimides. *Macromolecules, 51*, 8333–8345. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01396

Teng, C., Gao, Y., Wang, X., Jiang, W., Zhang, C., Wang, R., Zhou, D., & Xue, G. (2012). Reentanglement Kinetics of Freeze-Dried Polymers above the Glass Transition Temperature. *Macromolecules, 45*, 6648–6651. https://doi.org/10.1021/ma300885w

Vázquez-Blanco, S., González-Freire, L., Dávila-Pousa, M. C., & Crespo-Diz, C. (2018). pH determination as a quality standard for the elaboration of oral liquid compounding formula. *Farmacia Hospitalaria, 42,* 221–227. https://doi.org/10.7399/fh.10932

Vega, J. F., Rastogi, S., Peters, G. W. M., & Meijer, H. E. H. (2004). Rheology and reptation of linear polymers. Ultrahigh molecular weight chain dynamics in the melt. *Journal of Rheology*, *48*, 663–678. https://doi.org/10.1122/1.1718367

Veld, P. J., & Rutledge, G. C. (2003). Temperature-Dependent Elasticity of a Semicrystalline Interphase Composed of Freely Rotating Chains. *Macromolecules, 36*, 7358–7365. https://doi.org/10.1021/MA0346658

Wee, M. S. M, Matia-Merino, L., & Goh, K. T. K (2015). Time- and shear history-dependence of the rheological properties of a water-soluble extract from the fronds of the black tree fern, *Cyathea medullaris*. *Journal of Rheology, 59*, 365–376. https://doi.org/10.1122/1.4905006

Wee, M. S. M. (2015). Physico-chemical characterisation and functionality of the polysaccharide extracted from the New Zealand black tree fern, *Cyathea medullaris* (Mamaku). PhD. Thesis, New Zealand.

Wittmer, J., Johner, A., Joanny, J. (1995). Precipitation of Polyelectrolytes in the Presence of Multivalent Salts. *Journal de Physique II, 5*, 635–654.

Woguia, A. L., Ngondi, J. L., Boudjeko, T., Rihouey, C., & Oben, E. J. (2012). Hypolipidemic and antioxidative effects of Dika Nut (*Irvingia gabonensis*) seeds and Nkui (*Trimphetta cordifolia*) stem bark mucilages in Triton WR-1339 induced hyperlipidemic Rats. *Food Science and Biotechnology, 21*, 1715–1721. https://doi.org/10.1007/s10068-012-0228-5

Wyatt, N. B., Gunther, C. M., Liberatore, M. W. (2011). Increasing viscosity in entangled polyelectrolyte solutions by the addition of salt. *Polymer, 52*, 2437–2444. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.03.053

Récapitulatif de la publication n° 2

Il ressort de cette seconde publication que la gomme de *T. cordifolia* présente un **comportement Newtonien pseudo plastique** avec un caractère **de gel faible** (**tan δ = 0,2-0,3**), un temps de relaxation élevé (de l'ordre de **4000 s** pour la solution à 0,2%), des interactions associatives avec une **tendance à l'antithixotropie** révélée par la comparaison des courbes d'écoulement en rampes réversibles d'une part (hystérésis), et par le suivi de la structuration des solutions de gomme sous l'effet du cisaillement d'autre part, ceci en menant des tests combinés oscillation-écoulement-oscillation.

La variation réversible de la température de 20 à 80 °C et vice-versa indique une **thermo-réversibilité parfaite** pour la solution à 0,7% w/w et une **sur-structuration** marquée par un renforcement de la contribution élastique dans le cas de la solution à 0,2% w/w, avec maintien du caractère de gel faible sur toute la gamme de températures dans les deux cas (**G' > G'' et tan δ = 0,2-0,5**).

La variation du pH par ajout de solutions acides (HCl) ou basiques (NaOH) aux solutions de gomme de *T. cordifolia* dont le pH initial en solution aqueuse est voisin de 6, n'a induit qu'un impact peu significatif sur la viscosité des solutions dans la gamme de pH intermédiaires dont la viscosité ne varie que très peu. Par ailleurs cette variation de pH s'accompagne d'une baisse significative de viscosité de part et d'autre i.e. pour les faibles valeurs de pH d'une part, et les valeurs élevées de pH d'autre part. Ces baisses de viscosité seraient le résultat de l'effondrement du polyélectrolyte suite aux fluctuations de l'équilibre acido-basique des groupements acides carboxyliques tel qu'illustré dans l'article.

Par ailleurs, l'effet de l'ajout des sels (NaCl, $CaCl_2$ et $AlCl_3$) aux solutions aqueuses de gomme de *T. cordifolia* s'est distingué selon que cet ajout s'est fait de manière directe aux solutions de gomme à 0,7% w/w ou par dialyse des solutions plus diluées, à 0,2% w/w.

Dans le cas de l'ajout de sels par dialyse (10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} & 2×10^{-1} M pour NaCl et $CaCl_2$; 10^{-4}, 5×10^{-4}, 10^{-3} & 5×10^{-3} M pour $AlCl_3$), le transfert d'ions s'est initialement produit de la solution dialysante hypertonique (solutions salines) vers la solution dialysée hypotonique (solution de gomme). Au fur et à mesure que la concentration saline augmentait, la modification du système due à cet échange ionique a donné lieu dans les trois cas à un **relargage (*salting-out*)** au cours duquel le polyélectrolyte est dépouillé de son solvant (eau). Ce relargage observé aussi bien dans le cas monovalent, divalent que trivalent résulterait d'une part de la prédominance d'interactions attractives polymère-polymère de type pont hydrogène, van der Waals ou hydrophobe (suite à la protonation des groupements carboxylates qui aurait anéanti les répulsions électrostatiques au sein du polyélectrolyte) et de la réactivité préférentielle des cations métalliques (initialement liés au polyélectrolyte) avec le solvant (eau), donnant lieu à **des complexes entre ces entités métalliques et le ligand aqua**. Il convient de noter que cet effet de *salting-out* est survenu au sein des différents système selon un ordre qui obéit à la **série d'Hofmeister (Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+})**.

Par ailleurs, l'ajout des sels sans dialyse s'est fait en ajoutant directement les solutions salines (10^{-1}, 2×10^{-1}, 3×10^{-1} & 4×10^{-1} M pour NaCl ; 10^{-1}, 2×10^{-1}, 3×10^{-1}, 4×10^{-1} & 6×10^{-1} M pour $CaCl_2$; 10^{-3}, 2×10^{-3}, 3×10^{-3}, $3{,}5\times10^{-3}$, 4×10^{-3} & 5×10^{-3} M pour $AlCl_3$) aux solutions aqueuses de gomme à 0,7%. Dans ce cas, l'impact sur les propriétés de la gomme était fortement **dépendant de la valence du sel ajouté** :

(1) Dans le cas du **sel monovalent**, la condensation des cations Na^+ au macro ion chargé négativement a induit un écrantage des effets de charge du polyélectrolyte, anéantissant ainsi les répulsions électrostatiques et provoquant l'effondrement du polymère, ce qui s'est traduit par une **baisse de viscosité**. Par suite de l'effondrement du polysaccharide, le rapprochement des chaines macromoléculaires a favorisé la mise en place des **interactions associatives de type pont hydrogène** avec pour conséquence une plus grande résistance à la reptation, qui s'est traduite par une **augmentation de la viscosité**.

(2) Dans le cas du **sel divalent**, la condensation des cations Ca^{2+} sur l'ensemble des sites chargés du polyélectrolyte a conduit à une **inversion de charge**, le polyanion devenant un polycation dans lequel les répulsions électrostatiques sont accentuées (puisque les sites neutres qui portaient initialement des cations monovalents sont devenus chargés et prennent aussi activement part aux interactions répulsives). L'accentuation des interactions répulsives suite à l'inversion totale des charges s'est traduite par une **augmentation de la viscosité** qui par la suite a cessé de croître et est devenue constante à un moment donné, lorsqu'une certaine concentration seuil en sel divalent a été atteinte, concentration à laquelle l'ajout des cations n'avait plus d'impact sur la sphère de condensation du polyélectrolyte et correspondait simplement à l'ajout d'ions libres en solution.

(3) En présence du **sel trivalent**, le faible rayon ionique des cations Al^{3+} a favorisé leur insertion entre les sites chargés du macro ion, donnant lieu à une **tricomplexation** qui s'est matérialisée par la **gélification du système**, avec une **augmentation exponentielle de la viscosité** et une baisse du facteur de perte tan δ, caractéristique d'une augmentation de la force de gel. L'augmentation de la concentration en sel trivalent jusqu'à un certain seuil a induit une **synérèse** au sein du système, par suite de déshydratation du polyélectrolyte et des cations complexés. La **non resolubilisation du polyélectrolyte en présence d'un excès de sel trivalent** a confirmé la **nature chimique des associations** entre les sites chargés du polymère et les cations Al^{3+}.

Complément de discussion

Ce complément de discussion aborde deux aspects principaux :

(1) Dans l'ensemble, les tests réalisés dans cette étude et communs aux travaux de **Saidou (2012)** à l'exemple des mesures de viscosité intrinsèque, l'analyse des sucres, l'effet de la variation de pH sur la viscosité des solutions de gomme de *T. cordifolia* sont concordants. Il existe cependant un désaccord très prononcé au niveau des propriétés rhéologiques de la gomme pour lesquelles il a obtenu à seulement 0,8 g/L (0,08%) une viscosité Newtonienne de 100 Pa·s et un rapport G'/G'' = 3,42 ie tan δ = 0,3 ; des données qui par comparaison à celles d'autres gommes testées dans le même ordre de concentrations (xanthane, acacia, guar, caroube, karaya), permettent de conclure que la viscosité de la gomme de *T. cordifolia* est au moins 100 fois supérieure. Ces données sont pourtant du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la présente étude à la concentration de 0,7% (7 g/L).

(2) L'antithixotropie est généralement définie comme le phénomène opposé à la thixotropie, ce qui signifie en d'autres termes qu'il s'agit d'une augmentation de la viscosité sous cisaillement constant suivie de la récupération de la structure initiale au repos. L'un des critères d'identification de l'antithixotropie est la formation de boucles d'hystérésie dans le sens inverse des aiguilles d'une montre entre les courbes d'écoulement en rampes de cisaillement ascendante et descendante tel qu'observé à la **Figure 3 (publication n°2)**. A l'opposé de la **Figure 3a** qui présente une hystérésis sur l'ensemble de la plage de mesures, la **Figure 3b** obtenue pour la solution de gomme à 0,7% présente une hystérésis prononcée aux faibles cisaillements (~ 10^{-3} - 10^{-2} s^{-1}), qui disparaît ensuite aux cisaillements intermédiaires et forme de nouveau une boucle moins prononcée aux forts cisaillements (~ 10 – 10^{3} s^{-1}).

Afin de vérifier la récupération du système au repos et de confirmer l'antithixotropie des solutions de gomme aux faibles et forts cisaillements, plusieurs séries de tests de ''peak-hold'' ont été réalisés. Ils ont consisté à maintenir l'échantillon sous cisaillement

constant (notamment à 10^{-2} s^{-1} et à 10^{3} s^{-1}), et à suivre l'évolution de la viscosité, puis à laisser l'échantillon au repos afin d'apprécier la relaxation avant de le remettre à nouveau sous cisaillement constant, et ainsi de suite (**Figure 7, publication n°2**).

Une étude plus approfondie de ce caractère antithixotrope est cependant à envisager dans les prochains travaux, incluant entre autres la mesure des temps de relaxation pour des solutions de gomme à 0,7% m/m, et l'expérimentation des tests de ''peak-hold'' dans d'autres conditions et pour d'autres valeurs de cisaillement incluses dans le domaine antithixotrope.

8.2. Propriétés de surface de la gomme à 0,2% m/m

Les propriétés de surface de la gomme de *T. cordifolia* ont été évaluées par la mesure de la tension superficielle des solutions aqueuses de gomme à 0,2% w/w. Les résultats ont révélé une impressionnante capacité à abaisser la tension superficielle de l'eau **de 71,4 ± 0,3 mN·m^{-1} à 42,9 ± 1,1 mN·m^{-1} à 25 °C**. Cette propriété commune aux molécules tensioactives résulterait du caractère amphiphile de la gomme de *T. cordifolia* ; une amphiphilie qui résulterait de la présence simultanée d'entités hydrophiles telles que les fonctions hydroxyles (-OH), carboxyliques (-COOH) ou carboxylates (COO$^-$), et d'entités hydrophobes telles que les fractions acétylées (-OAc), tel que démontré dans les travaux précédents (**Fanwa *et al.*, 2024**) et confirmé par d'autres travaux de la littérature (**Saidou, 2012**). Le **Tableau 4** ci-dessous fait une comparaison de la tension superficielle de plusieurs gommes naturelles, mesurées par la même méthode (anneau Du Noüy) et dans les mêmes conditions de concentration et de température.

Tableau 4 : Tension superficielle des solutions aqueuses de la gomme de *T. cordifolia* et comparaison à celles d'autres polysaccharides naturels mesurées à l'aide de la méthode de l'anneau Du Nouy ring

Gum	Concentration (w/w)	Température (°C)	Teneur en protéines (%)	ϒ (mN·m^{-1})	Référence
T. cordifolia	0,2	25	Traces (N.D.)	42,9 ± 1,1	**(This study)**
Acacia (espèce n.d.)	0,25	25	n.d.	65,6	**(Weber *et al.*, 1974)**
Acacia (*A. senegal*)	0,25	22 ± 0,5	~ 2,5	67,5	**(Wu *et al.*, 2015)**
Guar	0,25	25	n.d.	68,5	**(Weber *et al.*, 1974)**
	0,2	22	3,46 ± 0,06	63,5	**(Wu *et al.*, 2009)**
	0,2	25	3 – 6	59,25 ± 0,15	**(Moreira *et al.*, 2012)**
Karaya	0,25	25	n.d.	68,3	**(Weber *et al.*, 1974)**
Caroube	0,25	25	n.d.	67,8	**(Weber *et al.*, 1974)**
			4,57 ± 0,37	67,7	**(Wu *et al.*, 2009)**
Adragante	0,2	25	n.d.	53,49 ± 0,08	**(Moreira *et al.*, 2012)**
	0,25			53,2	**(Weber *et al.*, 1974)**
Xanthane	0,25	25	n.d.	69,2	**(Weber *et al.*, 1974)**

n.d. = non déterminé(e)
N.D. = non détecté

Il en ressort que comparativement aux autres gommes, la gomme de *T. cordifolia* a une capacité d'abaissement de la tension superficielle de l'eau plus élevée, et cette aptitude est intrinsèquement liée à la gomme puisqu'elle est quasiment dépourvue de protéines qui auraient pu y contribuer.

Conclusion du chapitre 8

A l'issue de cette série de caractérisations variées des solutions de gomme de *T. cordifolia* en régime concentré, des propriétés très intéressantes ont été révélées :

- la gomme présente une aptitude à augmenter de manière très importante la viscosité dès les faibles concentrations; cette capacité est proche de gommes réputées fortement épaississantes telle la gomme xanthane ;
- en régime concentré, elle présente un comportement de gel faible ;
- ses propriétés rhéologiques sont réversibles après chauffage/refroidissement;
- elle présente des propriétés modulables par ajout de sels qui selon la valence et la concentration de ces derniers, peut induire une baisse de viscosité (tel qu'observé en présence de sel monovalent à faible concentration, du fait de l'écrantage des charges du polyélectrolyte), une augmentation modérée de viscosité, (tel qu'observé d'une part avec le sel monovalent à des concentrations plus élevées, du fait de l'établissement d'interactions associatives; et d'autre part avec le sel divalent, du fait de l'accentuation des interactions répulsives résultant de l'inversion totale des charges) ou même une gélification (tel qu'observé en présence du sel trivalent, suite à la complexation du système) ;
- les propriétés rhéologiques de la gomme ne sont pas significativement affectées par des variations de pH de la gamme intermédiaire, d'environ 4,5 à 8 dans le régime concentré et jusqu'à 10 en régime dilué. Au-delà de ces limites, les solutions de gomme présentent une baisse de viscosité assez marquée ;
- les solutions de gomme présentent des interactions associatives induites par le cisaillement et même par la température dans certaines conditions, avec une tendance à l'antithixotropie, marquée d'une part par la formation de boucles d'hystérésis entre les courbes d'écoulement en rampe de cisaillements croissants et décroissants de la gomme qui présente d'ailleurs de longs temps de relaxation, et d'autre part par l'augmentation de la viscosité des solutions

lorsqu'elles sont soumises à certaines conditions de cisaillement ou de température ;

- la gomme de *T. cordifolia* présente d'excellentes propriétés de surface dès les faibles concentrations (0,2% m/m).

Des études approfondies visant à étayer le comportement antithixotrope de la gomme sont à envisager dans le futur, de même que des analyses structurales poussées déjà évoquées qui permettront de mieux corréler la structure de la gomme aux propriétés en solution. Il sera également intéressant d'étudier les propriétés de surface en fonction de la concentration et de déterminer éventuellement la concentration d'agrégation critique (CAC) de la gomme.

Les propriétés de surface sont très souvent exploitées dans la formation d'émulsions, comme c'est le cas pour la gomme acacia, tandis que les propriétés viscosifiantes contribuent à la stabilisation des systèmes émulsionnés comme dans le cas de la gomme xanthane par exemple. Pour ces raisons, la valorisation de la gomme de *T. cordifolia* dans le cadre de cette thèse a été orientée vers la formulation d'émulsions.

Chapitre 9 : Application à la formulation et à la stabilisation d'émulsions

La valorisation de la gomme de *T. cordifolia* en formulation et stabilisation d'émulsions a consisté à réaliser des mélanges très simples avec notamment des formules minimalistes de type **eau + huile + gomme** afin d'apprécier clairement le rôle joué par la gomme au sein de ces formulations. Il a été question dans un premier temps d'étudier l'influence de la nature de la phase grasse, en testant des huiles ayant des tensions interfaciales et polarités différentes. Ces essais ont été menés en introduisant seulement 0,2 % m/m de gomme aux formulations. Dans un second temps, l'effet de la concentration de gomme d'une part a été évalué en testant une deuxième concentration (0,4% m/m) ; d'autre part, afin de se rapprocher des ''vraies'' émulsions qui sont des systèmes plutôt complexes renfermant des additifs, l'effet de l'ajout des sels aux formulations à base de gomme de *T. cordifolia*, qui est de surcroît un polyélectrolyte, a également été évalué.

9.1. Influence de la nature de la phase grasse sur les propriétés des émulsions

Pour cette étude, trois huiles ont été testées à l'aide de protocoles de formulation très simplifiés : **(1)** l'huile de cocoglycérides de faible tension interfaciale et donc de polarité élevée ; **(2)** l'huile de tournesol, à tension interfaciale et polarité moyennes ; **(3)** l'huile de paraffine, de tension interfaciale élevée et donc de faible polarité. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans la publication qui suit (*Polymers* 2023, vol 15, 2828. https://doi.org/0.3390/polym15132828)

Publication n° 3

Triumfetta cordifolia Gum as a Promising Bio-Ingredient to Stabilize Emulsions with Potentials in Cosmetics

polymers

MDPI

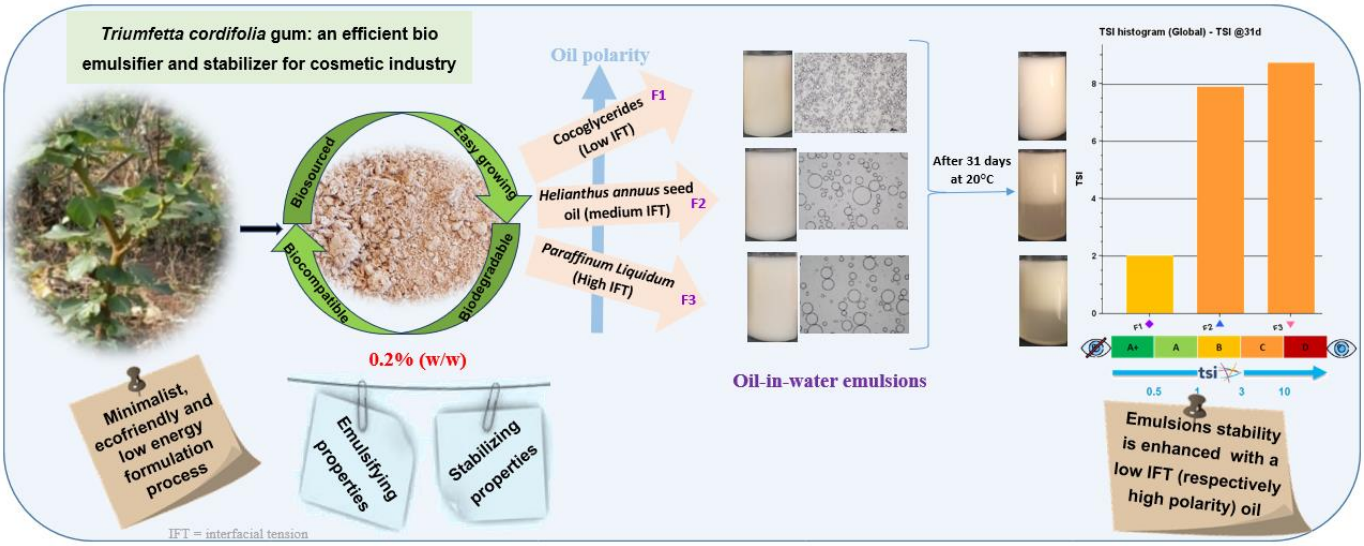
Article

Triumfetta cordifolia Gum as a Promising Bio-Ingredient to Stabilize Emulsions with Potentials in Cosmetics

Michèle N. Fanwa [1,2,*], Catherine Malhiac [1], Nicolas Hucher [1], Arnaud M. Y. Cheumani [2], Maurice K. Ndikontar [2] and Michel Grisel [1,*]

[1] Université Le Havre Normandie, Normandie Univ, URCOM UR 3221, F-76600 Le Havre, France
[2] Research Unit for Macromolecular Chemistry, Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaounde I, Yaounde P.O. Box 812, Cameroon
* Correspondence: michele.fanwa-nzokou@doct.univ-lehavre.fr (M.N.F.); michel.grisel@univ-lehavre.fr (M.G.); Tel.: +237-691565647 (M.N.F.); +33-232744395 (M.G.)

Graphical abstract



Abstract: The cosmetics industry is searching for efficient and sustainable substances capable of stabilizing emulsions or colloidal dispersions that are thermodynamically unstable because of their high surface energy. Therefore, surfactants are commonly used to stabilize the water/oil interface. However, the presence of a surfactant is not always sufficient to obtain stable emulsions on the one hand, and conventional surfactants are often subject to such controversies as their petroleum origin and environmental concerns on the other hand. As a consequence, among other challenges, it is obvious that research related to new—natural, biodegradable, biocompatible, available, competitive—surfactants are nowadays more intensive. This study aims to valorize a natural gum from *Triumfetta cordifolia* (*T. cordifolia*) as a sustainable emulsifier and stabilizer for oil-in-water (O/W) emulsions, and to evaluate how the nature of the fatty phase could affect this potential. To this end, O/W emulsions were prepared at room temperature using three different oils varying in composition, using a rotor–stator mixer. Resulting mixtures were characterized using optical microscopy, laser granulometry, rheology, pH and stability monitoring over time. The results demonstrated good potential for the gum as an emulsifying agent. *T. cordifolia* gum appears efficient even at very low concentrations (0.2% *w*/*w*) for the preparation and stabilization of the different O/W emulsions. The best results were observed for cocoglyceride oil due to its stronger effect of lowering interfacial tension (IFT) thus acting as a co-emulsifier. Therefore, overall results showed that *T. cordifolia* gum is undoubtedly a highly promising new bio-sourced and environmentally friendly emulsifier/stabilizer for many applications including cosmetics.

Keywords: *Triumfetta cordifolia* gum; sustainable substance; emulsifying and stabilizing potential; oil-in-water emulsions; eco-design

1. Introduction

Nowadays, cosmetics have become essential, as they have a strong impact on the appearance and personality of individuals. According to the dermatologist Zoe Diana Draelos, the need to feel and be perceived as beautiful is psychologically important to

humans, and the use of cosmetics is necessary to improve self-confidence and quality of life [1]. This is why the global cosmetics market is continuously growing (at a compound annual rate of 5% in the 2021–2028 period) [2].

Emulsions are the most common forms of cosmetic products (creams, lotions, hair conditioners). These are colloidal dispersions consisting of two immiscible liquid phases, one of which is finely dispersed in the other in the form of droplets [3]. They are thermodynamically unstable because of their high surface energy. The actors of the cosmetic industry are still looking for efficient and sustainable ingredients that produce stable emulsions while meeting consumer expectations and requirements. Amphiphilic molecules called surfactants, owing both hydrophilic and hydrophobic moieties, are usually used for this purpose. However, the presence of a surfactant is not always sufficient to obtain stable emulsions. The interactions that occur between the components of the mixtures can make them favorable or unfavorable combinations. It has been reported that several oil parameters such as polarity, viscosity and density may affect the properties of emulsions as well as their stability during storage [4–10]. Thus, for oil-in-water (O/W) emulsions, for example, the emulsifying or stabilizing ability of a surfactant/stabilizer cannot be considered as an absolute and independent parameter but must be assessed according to the type of fatty phase it is supposed to disperse.

Due to the increasing awareness of consumers and current regulations, one of the major drivers of the global cosmetic ingredients market is the growing demand for natural and organic ingredients as substitutes for synthetic ingredients [11]. These ingredients can be of animal or plant origin or of microbial origin through biotechnology. The demand for those of plant origin is further increased by certain lifestyles such as veganism. *Triumfetta cordifolia* (*T. cordifolia*) is a shrub belonging to *Malvacea* family [12,13] and grows in humid areas of tropical Africa [14]. Several species of the same genus have also been reported in America, Asia and Oceania [13,15,16]. *T. cordifolia* grows fast and can reach 2.5 m in one year. It is cultivated either

by cutting or by seed with germination rates of 80 to 90%. Fruits with hooked hairs are sometimes dispersed by animal fur, favoring their spread. With this facility of propagation and growth, its demand for industry can be effectively met by agriculture. Additionally, stems can be harvested from the same plant for many years [14]. In cultivated land, *T. cordifolia* and other species of the same genus are common weeds that are difficult to eradicate [14,17,18]. Both leaves and extracts from stem barks are edible [14,18,19]. The stem's bark, in contact with water, releases a mucilage that has some traditional uses in cooking, where it is used as thickener in some stews [20]. In Cameroon, it is used to cook a sticky soup called "nkui", a meal eaten mainly on the occasion of births.

Although few in number, previous studies on this gum have reported its monosaccharide composition, which includes neutral sugar units and two uronic acids [21,22]. The composition, reported by Woguia et al., revealed the predominance of rhamnose (41%), then galactose (24%), galacturonic acid (17.5%) and glucuronic acid (10%); the remainder consists of glucose (3%), mannose (2%), arabinose (1.5%) and xylose (1%) [22]. The same sugars were detected by Saidou except for xylose, but it is difficult to exploit the data quantitatively since this last author did not characterize the whole gum sample, but rather the products of several successive extractions. The product of the first extraction, which represents the majority of the gum in the sample, consisted of about 37% of uronic acids including 21.6% galacturonic acid and 15.7% uronic acid. Glucose was the predominant monosaccharide (about 24% in the first extract) [21]. The difference in the quantitative aspect may result from the difference in the place of collection, for example, since they collected the samples in different geographical regions of Cameroon. Indeed, plant materials are often subject to a certain variability due to the influence of several factors such as harvesting season, geographical location, climate, soil composition, age of the plant [23,24].

The above composition reveals that *T. cordifolia* gum has some hydrophilic groups such as -OH and $-COO^-$ or -COOH. Saidou also found that it contains some acetylated

hydrophobic moieties [21]. Because of the presence of both hydrophilic and hydrophobic groups, *T. cordifolia* gum can be considered amphiphilic and could be expected to have some emulsifying properties. These data, as well as the advantages of the gum in terms of biocompatibility (edible) and availability (easy propagation, fast growth and abundant production), suggest that *T. cordifolia* gum can be a good candidate as a nontoxic bio-emulsifier/stabilizer for the cosmetics industry.

To the best of our knowledge, no work has been reported on the characterization of emulsions based on *T. cordifolia* gum and the impact of the type of the fatty phase on emulsion properties and stability. The emulsifying and stabilizing activities of *T. cordifolia* gum were mentioned by Saidou with a 50/50 *v*/*v* cottonseed oil–water mixture [25]. However, this property was only sketchily highlighted, and the emulsions were not subjected to any characterization: neither the type of emulsion, nor the droplet size distribution, nor the microscopic and macroscopic characteristics of the emulsion, nor the mechanisms involved were provided. Knowledge in this field remains insufficient and scarce.

This work was aimed at showing the potential of *T. cordifolia* gum as a bio-emulsifier and stabilizer for cosmetics on the one hand and studying the effect of the nature of the fatty phase on the gum's efficiency in order to evaluate with which type of oil the gum potential is optimal on the other hand. For this purpose, the experimental design studied simple O/W emulsions involving three types of fatty phases with different compositions and structures (a blend of hydrocarbon, a blend of fatty acid triglycerides and a blend of glycerides, as shown in Table 1). The three emulsions prepared under identical conditions were characterized using several analytical methods and their properties were compared in order to highlight and understand the effects of the oil type and composition on emulsion formation and stability.

Table 1. Characteristics of oils used as fatty phases.

Trade Name	INCI Name	Composition	Density at 22 °C ($g \cdot cm^{-3}$) *	Viscosity at 20 °C (mPa·s)	Surface Tension at 25 °C ($mN \cdot m^{-1}$)	Interfacial Tension versus Water at 25 °C ($mN \cdot m^{-1}$)
Myritol 331	Cocoglycerides	Blend of mono-, di and triglycerides ** R-OOC-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH R-OOC-CH_2-CH(COOR)-CH_2-OH R-OOC-CH_2-CH(COOR)-CH_2-COOR	0.93	43–48 [26]	29.54 ± 0.01 [27]	8.37 ± 0.36 [27]
Sunflower oil ***	*Helianthus annuus* seed oil	Fatty acid triglycerides R-OOC-CH_2-CH(COOR)-CH_2-COOR with residual free fatty acids	0.91	63.9 [28]	35.1 ± 0.34 [29]	27.1 [29]
Paraffin oil Codex AAB2	*Paraffinum liquidum*	Alkanes -R	0.83	32 [30]	30.02 ± 0.02 [27]	54.00 ± 0.56 [27]

* Data obtained from this study. ** Hydroxyl value: 40.0–50.0 mg KOH/g [26]. *** High oleic sunflower oil was used as it contains less polyunsaturated fatty acids hence it is more stable from oxidation.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and Reagents

Triumfetta cordifolia used in this study was collected in Yaoundé in the Centre region of Cameroon and identified by a botanist at the National Herbarium using the voucher specimen number 41,920/HNC. The gum was extracted from the stem bark according to a well-controlled protocol involving cold extraction using distilled water, filtration, ethanol precipitation and oven drying at relatively low temperature (40 °C) for 24 h. Ultrapure water (R > 18 MΩ-cm, TOC < 1 ppb, bacteria < 1 CFU/mL) was produced by a Barnstead Easypure UV Compact (Thermo Scientific, Illkirch, France). Cosmetic ingredients, namely dehydroacetic acid (and) benzyl alcohol, cocoglycerides, *Helianthus annuus* seed oil (sunflower oil) and *Paraffinum liquidum* (paraffin oil) were provided by Lonza (Basel, Switzerland), BASF (Ludwigshafen, Germany), Rouages (Estillac, France) and Aiglon SAS (Précy-sur-Oise, France), respectively. General characteristics of oils used in this study are listed in Table 1.

Interfacial tension (IFT) is a reliable evaluation of the polarity of oils, being more polar as the IFT decreases [31,32,33]. This is all the more true, as the IFT of oils has been measured versus water, which is a highly polar molecule (due to dipole–dipole interactions). Indeed, the more polar groups there are in an oil, the higher the potential for interaction between the two phases (oil and water), leading to a lower IFT. On this basis and according to the chemical structures of the oils shown in Table 1 (hydrocarbon for paraffin oil, ester for sunflower oil, a blend of ester and polyol for cocoglyceride oil), the relative polarity of these oils with respect to each other can be defined as follows: cocoglyceride oil > Helianthus annuus seed oil > paraffinum liquidum.

2.2. Protocol for Emulsion Formulation

Emulsions at an 80/20 *w*/*w* (aqueous phase/fatty phase) ratio studied in this work were formulated according to the protocol described in Figure 1.

T. cordifolia gum aqueous solutions were first prepared by sprinkling the required amount of gum powder in ultrapure water while mixing to avoid agglomerates or lumps. The mixture was left under mechanical stirring for 15 hours at room temperature (20–25 °C). Then, minimalist O/W emulsions (20/80 *w*/*w*) involving only 4 ingredients (oil, preservative, water and *T. cordifolia* gum) were prepared by cold emulsification using a rotor–stator at a moderate shear rate (6000 rpm) and for a short time (16 minutes for the whole process).

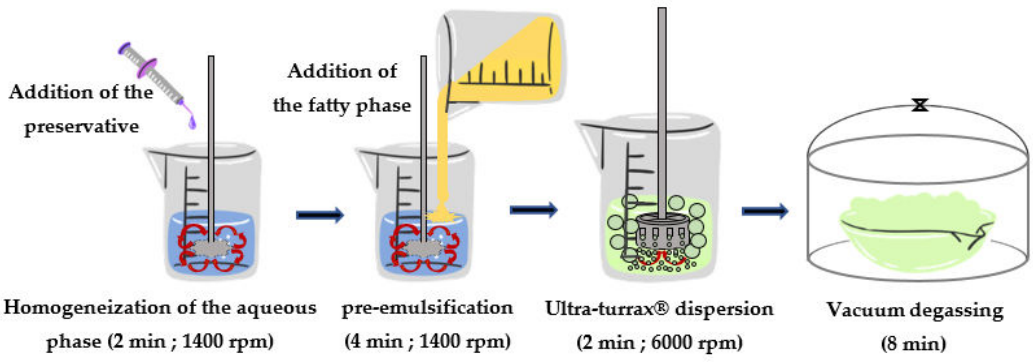


Figure 1. Protocol for the formulation of O/W emulsions based on *T. cordifolia* gum solution.

Although emulsion stability is supposed to increase with gum concentration [25], it is important to investigate the effect of the fatty phase on a nonoptimized system with a relatively low gum concentration in order to better perceive the changes due to the nature of oil. So, emulsions studied in this work were prepared using a gum concentration of 0.2% *w*/*w*. Resulting O/W mixtures were coded F1, F2 and F3 for cocoglyceride, Helianthus annuus seed oil and paraffinum oil, respectively. The composition of these emulsions is shown in Table 2.

Table 2. Composition of emulsions.

Phase	Ingredient (INCI Name)	Function	Weight Percentage (%)
Aqueous phase	Ultrapure water	Solvent	78.8
	Polymer (*T. cordifolia*)	Emulsifying, stabilizing and texturizing agent	0.2
	Dehydroacetic acid (and) benzyl alcohol	Preservative	1.0
Fatty phase (code of emulsion)	Cocoglycerides (F1) *Helianthus annuus* seed oil (F2) *Paraffinum liquidum* (F3)	Emollient	20.0

It is worth noting that several tests of the gum solutions using different shear systems were performed beforehand to gauge the stability of the gum with respect to shearing. To this end, Ultraturrax® (IKA, Freiburg, Germany), a Silverson high shear mixer (Silverson, Evry, France) and ultrasound cane (Fisher Scientific, Illkirch, France) were used at various speeds and power. The choice was made to use the system that allowed dispersion while preserving the rheological properties of the gum solution. The protocol was repeated 3 times, thus ensuring that it provided fully reproducible emulsions.

2.3. Analytical Methods

Several analytical methods were used to monitor emulsions over time. Characteristic periods of monitoring were chosen as follows: day + 1, day + 3, day + 9, day + 18 and day + 31 corresponding to 1, 3, 9, 18 and 31 days of storage after formulation, respectively. The emulsions were stored at 20 °C in a regulated climate room and

analyzed over a period of up to 1 month. Rheological measurements were carried out on both gum solutions and emulsions.

2.3.1. Visual Observation

The physical appearance of emulsions was monitored over time using visual observation. For this purpose, photographs of the emulsions were captured at each monitoring date.

2.3.2. Optical Microscopy

The microstructure of emulsions was monitored using a Nikon Eclipse Ni microscope (Tokyo, Japan) with which bright field mode and a 10× objective lens were selected. Nikon NIS-Elements L software, version NIS_L_1.20.00_1419 was used to analyze the micrographs.

2.3.3. Droplet Size Distribution

A laser diffraction particle size analyzer SALD-7500nano (Shimadzu Co., Ltd., Kyoto, Japan) based on static light scattering (SLS) was used to monitor the size distribution of emulsion droplets according to a protocol based on the Fraunhofer theory [34]. Measurements were performed both at the top and the bottom of the emulsions. An absorption range of 0.08–0.20 was attained by diluting the emulsion sample in ultrapure water prior to measurements. Wing SALD II software was used for data capture. The average diameter of droplets was expressed as the volume-weighted (or de Brouckere) mean diameter D4,3 measured using the software.

2.3.4. Rheology

The flow properties of emulsions were studied using a digital hybrid rheometer DHR3 (TA instruments, New Castle, DE, USA) equipped with aluminum cone–plate geometry (diameter 60 mm; angle 2.006°; truncation gap 53 μm). Flow continuous ramps in the logarithmic mode were performed from 0.001 to 1000 s^{-1} over 300 s at 20 °C.

2.3.5. pH Monitoring

The pH of emulsions was monitored over time using a HACH® SensION™ + PH3 pH-meter (Düsseldorf, Germany). Before measurement, the instrument was calibrated using buffer solutions pH = 4, pH = 7 and pH = 10. Several readings were taken until a stable value was obtained.

2.3.6. Stability Monitoring of Emulsions Using the SMLS Technique

Static multiple light scattering (SMLS) was used to detect particle migration and size variation in liquid dispersions. The system is equipped with two synchronized detectors that record the transmission and backscattering signals. These signals are well interpreted when they are plotted in delta mode, which clearly highlights the destabilization phenomena, as shown in Figure A1 (Appendix A). The correct signal to be used was chosen according to the percentage transmission T (transmission signal if T > 0.2% or backscattering signal if T < 0.2%).

The technology provides high-accuracy measurements of all the variations occurring within a sample. Among other indications, results can be visualized as a unique number called *TSI* (Turbiscan® stability index), calculated as shown in Equation (1).

$$TSI(t) = \frac{1}{N_h} \sum_{t_i=1}^{t_{max}} \sum_{z_i=z_{min}}^{z_{max}} |BST(t_i, z_i) - BST(t_{i-1}, z_i)| \qquad (1)$$

where t_{max} is the measurement point corresponding to the time t at which the TSI is calculated, z_{min} and z_{max} are the lower and upper selected height limits, respectively, $N_h = (z_{max} - z_{min})/\Delta h$ are the number of height positions in the selected zone of the scan and BST is the considered signal (BS if $T < 0.2\%$, T otherwise).

The lower the TSI parameter, the higher the mixture stability; thus, it is characteristic of the destabilization of a given sample. In this work, measurements were carried out using a Turbiscan® Tower (Formulaction, Toulouse, France) equipped with six compartments at a constant temperature of 20 °C.

3. Results and Discussion

The ability of *T. cordifolia* gum to form and stabilize O/W emulsions was first tested using a minimalist formula containing 20% *w*/*w* cocoglyceride oil (high polarity and low IFT) or *Helianthus annuus* seed oil (medium polarity and medium IFT) or *Paraffinum liquidum* (low polarity and high IFT) and 80% *w*/*w* aqueous phase containing 0.25% *w*/*w* of gum (for a final gum concentration of 0.2% *w*/*w* in emulsion). There was no need to adjust the pH since pH of all the emulsions remained stable in the range 4.3–4.8 throughout 31 days, as shown in Table A1 in Appendix B. This range of pH values corresponds to that usually found in cosmetic emulsions to respect the acid–base balance of the skin [35–37].

The microscopic aspect of these mixtures (Figure 2) clearly shows droplets evenly dispersed in a continuous medium, confirming the occurrence of an emulsion. *T. cordifolia* gum has a predominant hydrophilic character at the low concentration range investigated. Based on Bancroft's rule, according to which the continuous phase of an emulsion is the one for which the emulsifying agent has a preferential affinity (it should be hydrophilic for O/W emulsions and oleophilic for water-in-oil emulsions) [38,39], it can be concluded that the type of emulsions formed using *T. cordifolia* gum are O/W emulsions in which oil droplets are dispersed in a continuous water phase.

Emulsion F1 (with cocoglyceride oil) has relatively small droplets, as confirmed by droplet size distributions (Figure 3b) that are bimodal, with an average size of around 27 µm corresponding to a macroemulsion. No change can be noticed when micrographs or particle size distributions between D + 1 and D + 31 are compared, evidence that emulsion F1 is stable. This result is all the more impressive since *T. cordifolia* gum is efficient at very low concentrations (0.2% *w*/*w*) compared to other natural emulsifiers such as acacia gum, which requires very high concentrations (more than 12% or even 20% *w*/*w*) [40–42].

However, for emulsions F2 (with *Helianthus annuus* seed oil) and F3 (with *Paraffinum liquidum*), larger oil droplets could be observed compared to emulsion F1 from the

initial state, and a creaming phenomenon was evident as oil droplets progressively disappeared from the bottom of these emulsions and migrated to the top. This trend is confirmed by the macroscopic aspects of emulsions (Figure 3a) showing a progressive bottom clarification of emulsions F2 and F3 upon storage. Nevertheless, particle size distributions shown in Figure 3b revealed some differences between emulsions F2 and F3. In the case of F2, there is a progressive depletion of the bottom of the emulsion in large droplets (shift of the distribution towards smaller diameters) and enrichment of the top of the emulsion in large droplets (shift of the distribution towards larger diameters), which confirms once again the creaming mentioned above. In the case of emulsion F3 however, the evolution of the particles size distribution is more complex. While the size distribution of the bottom of emulsion shifted towards smaller diameters owing to droplet depletion, the top of the emulsion underwent both depletion and enrichment in large droplets since in a first step, the top distribution shifted to smaller diameters (red continuous curve at D + 9) and then moved to greater diameters (blue continuous curve at D + 31). Droplet depletion at the top of the emulsion is usually observed in cases of sedimentation where the droplets have a higher density than the continuous phase. In the case of emulsion F3, such a phenomenon is only possible if a phase inversion has occurred on a part of the emulsion, resulting in denser droplets. Analysis of the particle size distribution of the middle of the emulsion could have provided more information. Further analyses are needed to test this hypothesis.

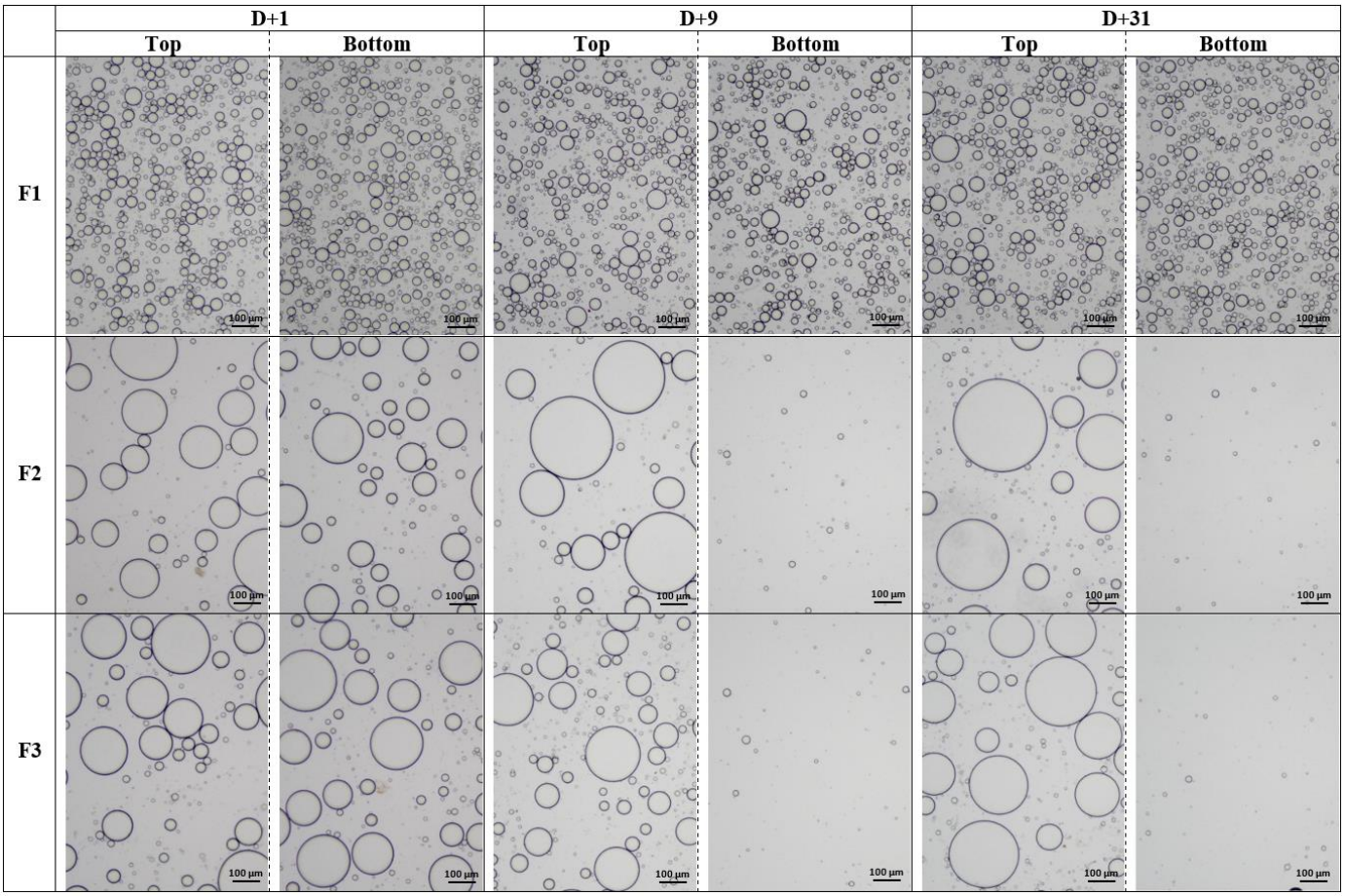


Figure 2. Micrographs of emulsions F1, F2 and F3 stored at 20 °C and monitored for 31 days.

In all cases, whether it is creaming or sedimentation, these destabilization phenomena, obvious in emulsions F2 and F3 but absent in emulsion F1, suggest that the oil properties strongly impacted emulsion stability. Indeed, several oil parameters such as density, polarity, viscosity, surface tension, interfacial tension and droplet radius together govern the breakdown processes occurring in emulsions during storage [4,7].

The major point that can be noted is the difference between initial droplet size of emulsions as shown in micrographs (Figure 2) and confirmed by the particle size distribution in Figure 3 (D4,3 values at D + 1 were 22.9 ± 0.3, 92.8 ± 0.3 and 94.4 ± 0.3 µm for F1, F2 and F3, respectively). The initial droplet size is determined by several factors such as the energy input during emulsification, the viscosity of the dispersed phase, the nature and amount of the emulsifier as well as the properties of the fatty phase such as IFT and polarity [27,43,44]. Then, as other parameters remain identical, the difference in initial droplets size between emulsions F1, F2 and F3 is directly linked

to the difference in chemical structures and properties of the fatty phases used, as shown in Table 1. Being a hydrocarbon, paraffin oil does not contain any heteroatoms nor hydrophilic moieties, hence its low polarity and high IFT (54 $mN \cdot m^{-1}$) [27]. Therefore, it cannot contribute to emulsification due to its entire incompatibility towards water. On the other hand, sunflower oil contains some hydrophilic moieties that may spontaneously adsorb at the O/W interface, thus significantly reducing its IFT (27 $mN \cdot m^{-1}$ [29]) and therefore favoring emulsion formation. Finally, cocoglyceride oil, a blend of mono-, di- and triglycerides with the presence of both ester and hydroxyl moieties (with a hydroxyl value of 40–50 mg KOH/g) [26] sharply reduces the IFT to a low value (8.4 $mN \cdot m^{-1}$) [27]. Among the consequences, this last emollient brings a positive contribution to the compatibilization of both immiscible liquid phases. Nevertheless, such a phenomenon remains insufficient to induce self-emulsification in the presence of water with a high shelf-life, since it is not able to provide sufficient interfacial coverage. Experiments performed by mixing cocoglyceride oil and water without any additional emulsifier clearly confirmed that no emulsion could be obtained. As a consequence, in the technical data sheets from the supplier, cocoglyceride oil is claimed only as emollient, not as emulsifier, although it is easily emulsifiable [26]. The results obtained using emulsion F1 are possible only by a relevant contribution of *T. cordifolia* gum to the emulsifying process.

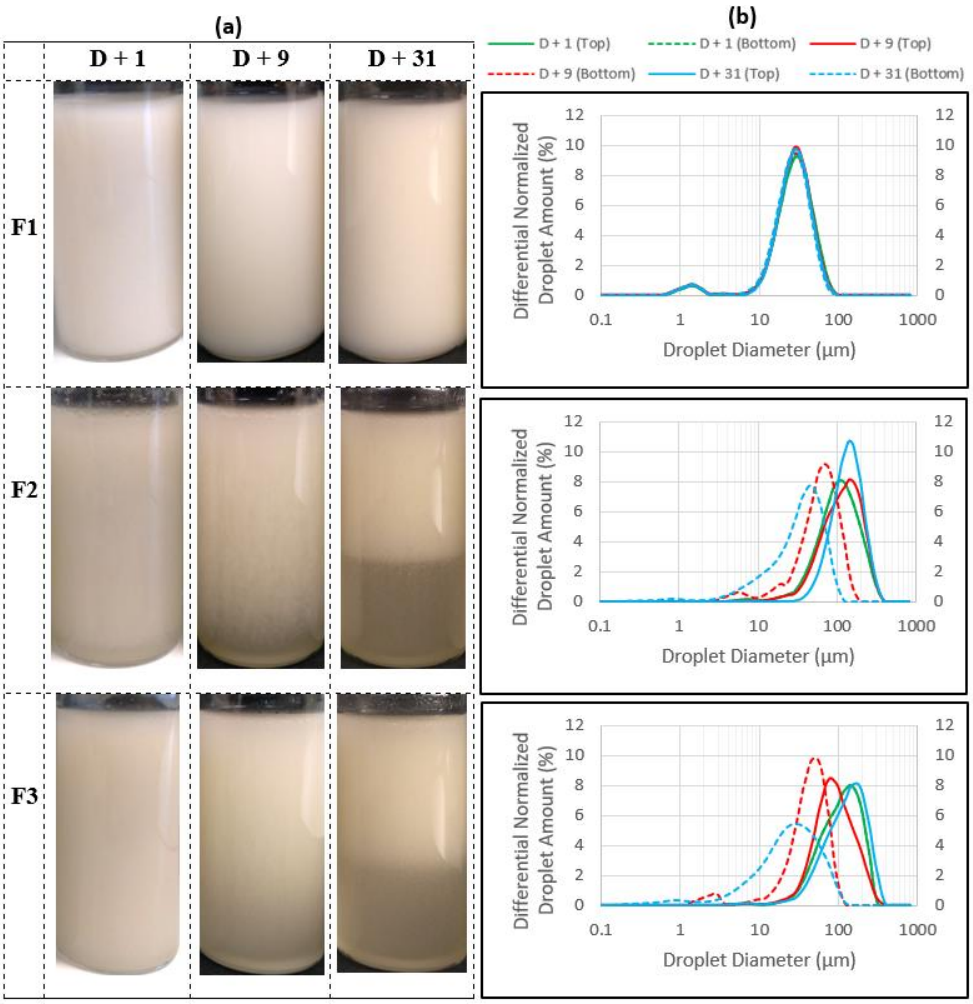


Figure 3. Evolution of the macroscopic aspect (**a**) and the droplet size distribution (**b**) of emulsions F1, F2 and F3 over 31 days.

A co-emulsifying effect owing to oil was also reported by Bergfreund et al., which showed that oils with high polarity can act as cosurfactants since their structure contains hydrophilic groups that impart hydrophilic interactions to the aqueous phase through hydrogen bonding and polar π-bonds [33]. The complementary contribution of cocoglyceride oil as a co-emulsifier in emulsion F1 shows that *T. cordifolia* gum has emulsifying properties, but the concentration of 0.2% would be insufficient to emulsify 20% of the fatty phase with a total interfacial coverage, hence the larger initial droplets obtained in emulsions F2 and F3, which do not contain co-emulsifying entities. Therefore, it would be interesting to perform further experiments with higher gum concentrations that attain full surface coverage to obtain emulsions with lower droplet size and enhance stability, even with sunflower and paraffin oils, which do not contain

co-emulsifier. Reducing the W/O ratio should also be considered to counteract the creaming observed in these emulsions. Indeed, it has been found that an increase in oil concentration decreases the creaming rate of emulsions due to an increase in emulsion viscosity and packed density of droplets as well as enhancement of interdroplet interactions [45]. Dong et al. also showed that an increase in oil content produces a greater interfacial area between the oil and aqueous phase, resulting in a higher number of emulsified oil droplets with smaller size, thus increasing emulsion stability [46].

The rate of the creaming observed in emulsions F2 and F3 can be commented on based on Stokes' law (Equation (2))

$$v = \frac{2}{9}\frac{\Delta\rho g R^2}{\eta} \qquad (2)$$

where v is the Stokes' velocity, R is the hydrodynamic radius of the droplets, $\Delta\rho$ is the difference in the densities of the two liquid phases and η is the viscosity of the medium, which can be taken as the Newtonian viscosity.

Figure 4 shows the viscosity profiles of emulsions F1, F2 and F3.

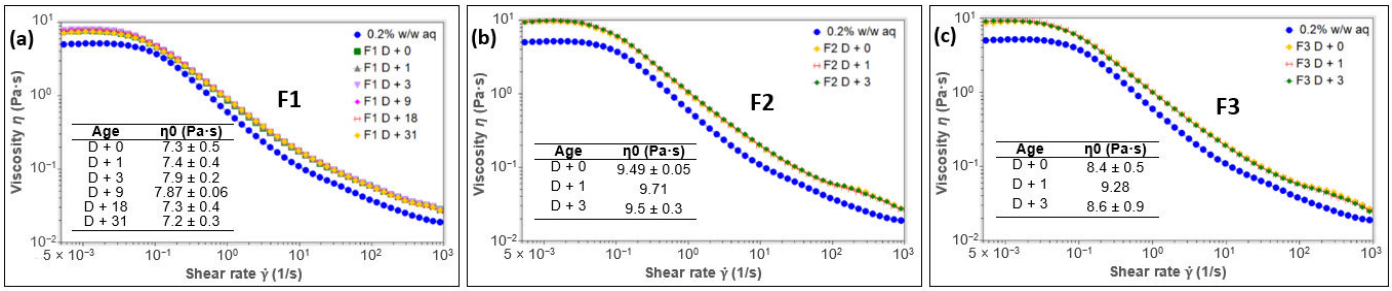


Figure 4. Flow curves of emulsions F1 (a), F2 (b) and F3 (c) monitored until the system started to become nonhomogeneous.

The flow profiles of emulsions F2 and F3 were only monitored for 3 days. From the 9th day, these emulsions were no longer homogeneous (Figure 3a), and it would be meaningless to evaluate the flow properties of a nonhomogeneous system. Inversely, emulsion F1 remained homogeneous throughout 31 days, as confirmed by the particle size distribution shown in Figure 3b in which both top and bottom distributions were identical over time, as well as the volume-weighted mean diameter (D4,3), which

remained unchanged under storage (Table A2 in Appendix B), thus confirming the stability of emulsion F1.

Figure 4 indicates that all the emulsions have higher viscosity than the aqueous phase. All the curves exhibit, at low shear rates, a plateau region known as the Newtonian domain. As the shear rate increases, a shear-thinning domain appears, resulting from the breaking of the structure and the alignment of molecules in the direction of flow [47]. An analysis of the flow curves using TRIOS software retained the Carreau–Yasuda model as the best fit. The zero-shear rate viscosity was taken from the parameters of this model using Equation (3).

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_o - \eta_\infty)[1 + (\lambda\gamma)^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (3)$$

where η_o is the zero-shear viscosity, η_∞ the infinite viscosity, λ the consistency (characteristic time), n the power law index, and a reflects the transition index describing the transition between Newtonian plateau and power law region) [48].

According to Equation (2), the main parameters controlling the creaming velocity (v) of any emulsion are viscosity (η), density difference between oil and the dispersing phase ($\Delta\rho$), and radius of the oil droplets (R). Emulsion F1 exhibits the lowest values for plateau viscosities, $\Delta\rho$ and radius R compared to emulsions F2 and F3. Low values of $\Delta\rho$ and R tend to increase the stability of the emulsions, while low values of viscosity tend to decrease emulsion stability. Since the difference between the Newtonian viscosities of emulsions was relatively low (viscosities between 7 and 9 Pa·s), the fact that emulsion F1 was the most stable shows that viscosity did not probably have a considerable influence on the stability of these emulsions. $\Delta\rho$ values are 0.07, 0.09 and 0.17 for cocoglycerides, sunflower and paraffin oils, respectively (a 0.2% w/w aqueous gum solution with a density of 0.999 g·cm^{-3}). The slight difference in $\Delta\rho$ values, especially between cocoglycerides (F1) and sunflower (F2), showed that the role of density may be fairly limited. The major effect was attributed to the droplets size (D4,3 values at D + 1 were 22.9 ± 0.3; 92.8 ± 0.3 and 94.4 ± 0.3 µm for F1, F2 and F3, respectively). The creaming rate is proportional to the square of the droplets radius,

meaning that larger droplets move faster than smaller ones. This is consistent with the rapid creaming of the large droplets in emulsions F2 and F3.

The increase in F1 stability compared to the others, may result from the combined effect of the cocoglyceride oil as cosurfactant and the surfactant properties of the *T. cordifolia* gum as mentioned above, thus enhancing steric stabilization due to high surface coverage of droplets [7,49,50]. Nevertheless, such an effect is limited or not observed in the case of oils with medium and low IFT (medium and low polarity, respectively). In these latter cases, as droplets are not entirely covered by the adsorbed polymer chains, there are bare patches that induce droplet flocculation either by van der Waals attractions between these bare patches (which lead to the droplets' coalescence if the thin film existing between them breaks down) or by bridging flocculation (the same polymer chain adsorbs onto two or more droplets) [7,51–53]. Further investigations will be conducted to ascertain the most plausible mechanism. It is worth mentioning that even for less stable emulsions, more than 60% of the volume of the emulsion remained stable after 31 days (Figure 3a).

The SMLS technique accounts for all the parameters affecting any dispersions including emulsions. Such a tool monitors, in a fairly simple way, the stability of an emulsion and the type of destabilization phenomena occurring in the emulsion.
As an illustration, the variation of backscattering signals of different emulsions measured over a period of 1 month are presented on Figure 5.

The interpretation of these signals, according to the standards, is described in Figure A1 in Appendix A. Although previous results showed no change in the characteristics of the emulsion F1 over time, results from SLMS reveal in this emulsion a tendency for bottom clarification and creaming (Figure 5a). Because these phenomena are due to droplet migration within the emulsion, it would be wise to consider, in a future study, other emulsions based on higher gum concentrations in which the continuous phase, becoming more viscous, would act as a barrier preventing droplet migration with the same ingredients of the emulsion.

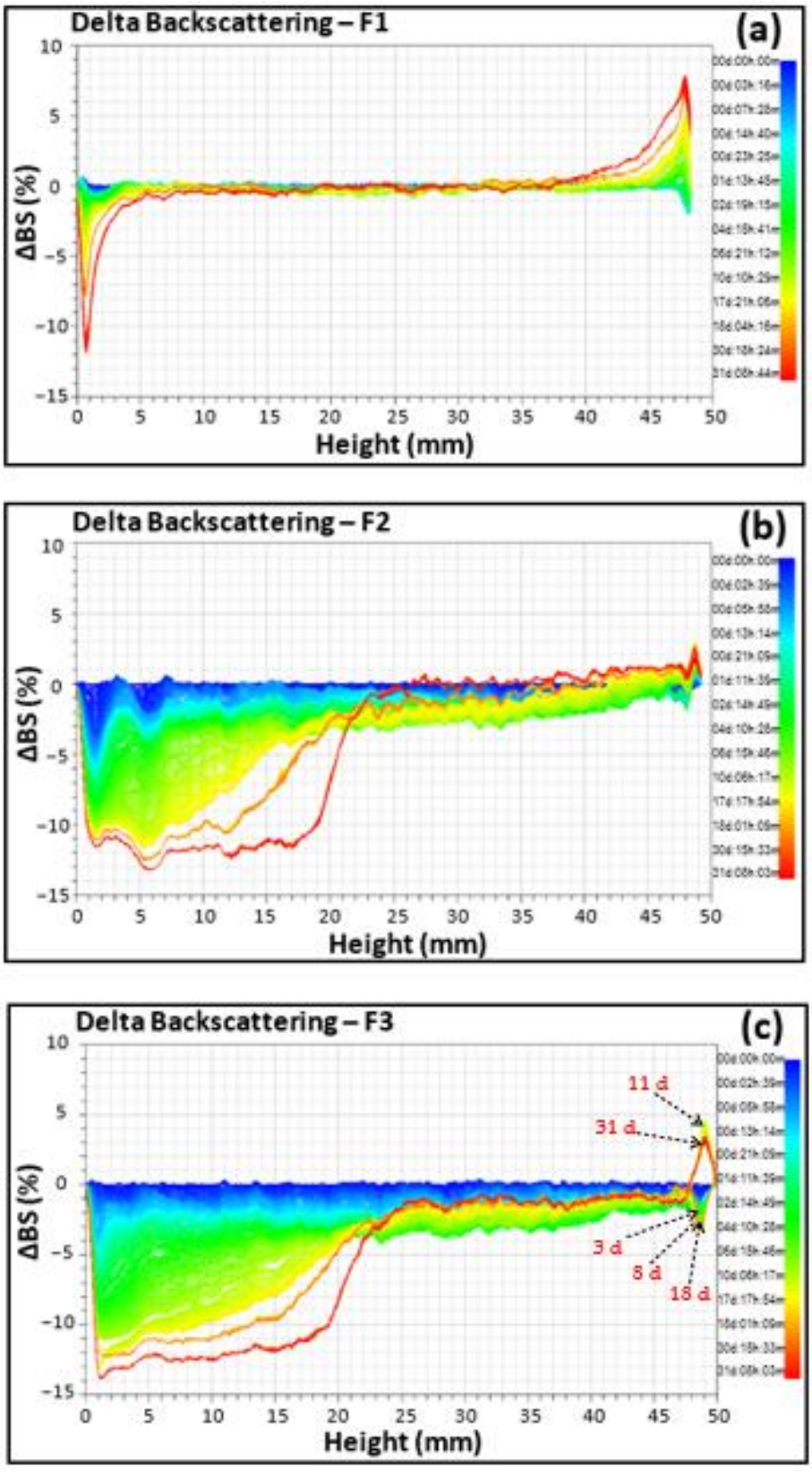


Figure 5. Delta backscattering signals of emulsions F1 (**a**), F2 (**b**) and F3 (**c**).

In the case of emulsions F2 and F3, which exhibited initially larger oil droplets, weak flocculation and eventually coalescence were coupled to bottom clarification and

creaming with, at the same time, a tendency for top clarification in the case of the emulsion F3. It can be observed in Figure 5b that, within a fairly short period of ageing (blue and light green zones of the signals), only flocculation/coalescence (induced either using bare patch van der Waals attractions or polymer bridging between neighboring droplets as described previously) on the one hand and bottom clarification on the other hand first occur, and then the larger coalesced droplets migrate upwards, leading to creaming of emulsion F2, which is consistent with the progression of the D4,3 parameter that increased from 92.8 ± 0.4 to 121.5 ± 0.2 μm at the top while decreasing to 26.9 ± 0.4 μm at the bottom after 31 days of storage (Table A2 in Appendix B). However, in emulsion F3, there is flocculation/coalescence that occurs on the entire height of the tube, clarification at the bottom, but also an alternation of clarification and creaming at the top, as shown in Figure 5c, in which the backscattering signal alternates between positive and negative values as illustrated by arrows corresponding to different periods. Such alternation is congruent with the evolution of the D4,3 at the top of emulsion, which first decreased from 94.4 ± 0.3 μm to 80.4 ± 0.3 μm after 9 days before increasing to 109.9 ± 0.3 μm after 31 days of storage (Table A2 in Appendix B). Both top clarification and creaming are related to the mobility of the droplets according to Stokes' law, which is a function of the droplet hydrodynamic radius. These observations confirm the hypothesis resulting from the analysis of the droplet size distribution above. It is as though there are two types of droplets in the medium: some, with higher density than the continuous phase and that once coalesced, tend to migrate downwards, and others, with lower density, which tend to migrate upwards. This suggests that the top of the emulsion was undergoing a phase inversion that gave rise to droplets with higher density that may be W/O or multiple (transitional) cohabiting with those having lower density initially present. Further experiments may be required to verify this hypothesis.

Figure 6 reveals that the TSI values over the monitoring period progress in the same direction as the IFT values as TSI (F1) < TSI (F2) < TSI (F3), showing that emulsion F1

was more stable than emulsion F2, which was also slightly more stable than emulsion F3.

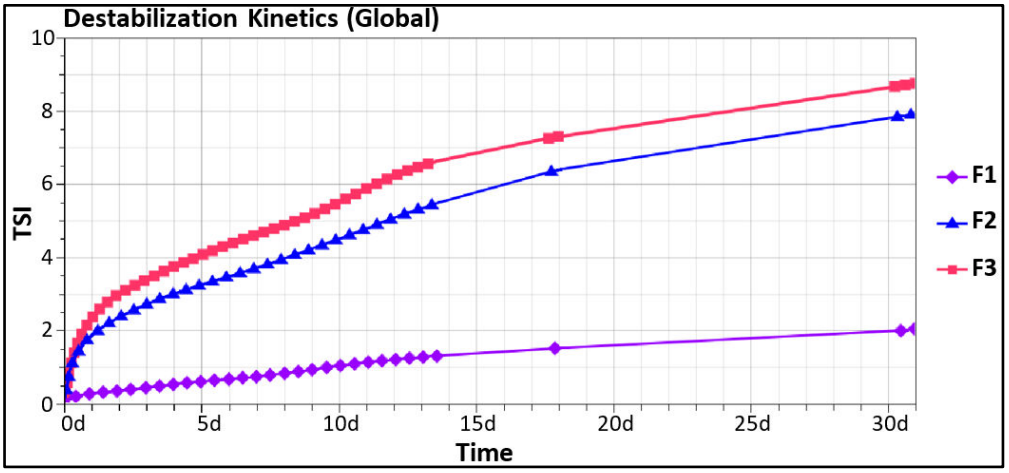


Figure 6. Turbiscan® destabilization kinetics of emulsions F1, F2 and F3 over 31 days.

The same trend was observed when the different parts of the emulsions (top, middle and bottom) are analyzed separately (Table A3 in Appendix B). It can be concluded that the stability of emulsions based on *T. cordifolia* gum is strongly dependent on the initial droplet size which, in turn, is related to the IFT of the fatty phase.

4. Conclusions

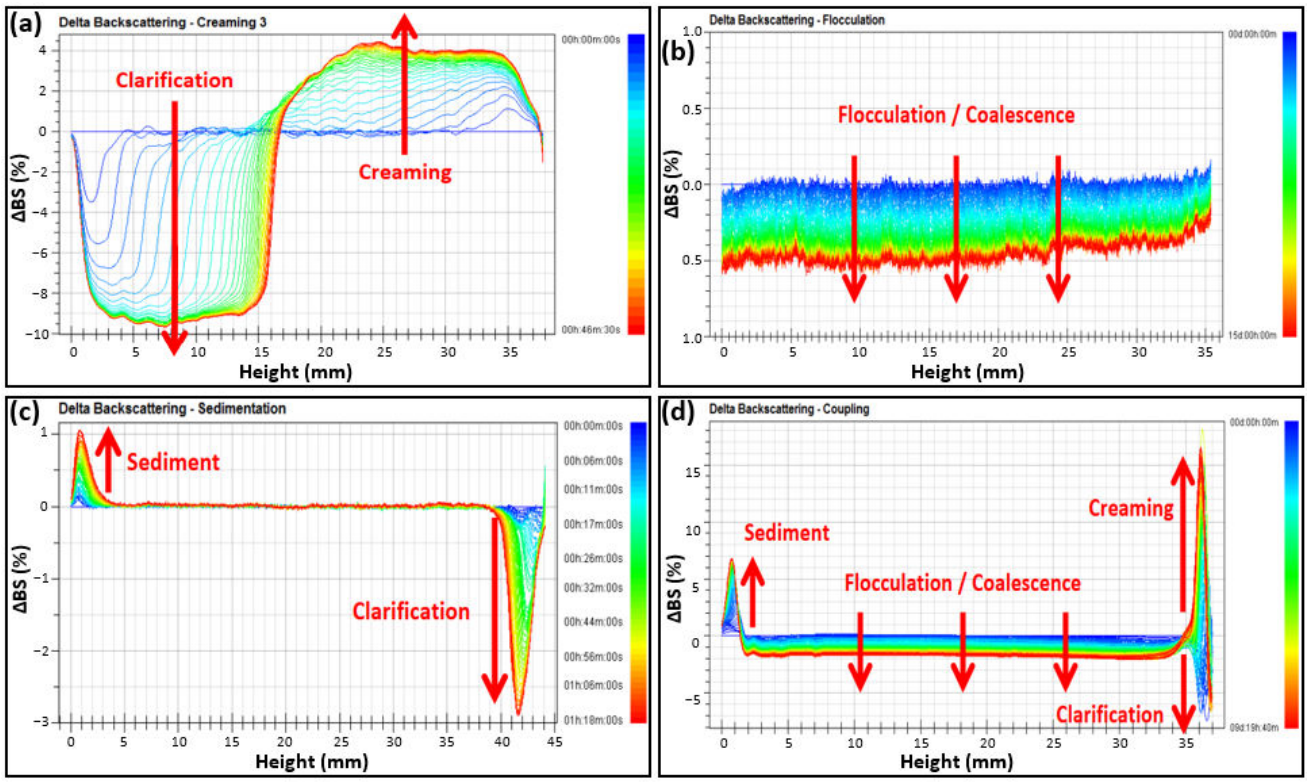
The present study aimed to investigate the effect of the nature of the fatty phase on emulsifying and stabilizing potential of *T. cordifolia* gum. For this purpose, simple O/W emulsions textured and stabilized only by *T. cordifolia* gum were formulated using three oils with different compositions, interfacial tensions and polarities. Results revealed that *T. cordifolia* gum efficiently stabilized O/W emulsions, the oil with lower IFT leading to fine and well-dispersed droplets, exhibiting high stability over time. This result is all the more impressive as this remarkable stabilization of the emulsion results from the action of a very low concentration of *T. cordifolia* gum (only 0.2% *w*/*w*) compared to other natural gums such as acacia gums, which require concentrations more than 12% *w*/*w*. Finally, additional experiments with a limited gum concentration showed a partial destabilization resulting from flocculation/coalescence, bottom

clarification/creaming as well as top clarification mechanisms, with a significant effect related to initial droplet size, and no significant effect related to oil density.

The overall outcomes of this study clearly highlight that *T. cordifolia* gum can be a promising bio-emulsifier and stabilizer for many industries using oil-based products such as the cosmetics industry.

Further investigations are now intended to elucidate the structure–property relationships of *T. cordifolia* gum and to investigate the emulsifying and stabilizing potential using higher gum concentrations and reduced W/O ratios including interfacial, texture and sensory analyses of more elaborate emulsions close to real cosmetics.

Appendix A



Note: These illustrations are taken from the user guide supplied with the equipment.
Figure A1. Different destabilization phenomena highlighted using Turbiscan® in dispersions: (**a**) creaming; (**b**) flocculation/coalescence; (**c**) sedimentation and (**d**) coupling of several phenomena.

Appendix B

Table A1. pH values of emulsions during monitoring.

Emulsion	Date					
	D = 0	D + 1	D + 3	D + 9	D + 18	D + 31
F1	4.4	4.6	4.5	4.7	4.4	4.8
F2	4.3	4.7	4.6	4.7	4.4	4.7
F3	4.4	4.4	4.4	4.4	4.3	4.6

Table A2. Evolution of the D4,3 (volume-weighted mean diameter or De Brouckere mean diameter) of emulsions under storage (expressed in μm).

Emulsion	D + 1		D + 9		D + 31	
	Top	Bottom	Top	Bottom	Top	Bottom
F1	22.9 ± 0.3		22.5 ± 0.3	22.1 ± 0.3	22.3 ± 0.3	22.1 ± 0.3
F2	92.8 ± 0.3		102.4 ± 0.3	50.3 ± 0.3	121.5 ± 0.2	26.9 ± 0.4
F3	94.4 ± 0.3		80.4 ± 0.3	34.8 ± 0.3	109.9 ± 0.3	19.4 ± 0.5

Table A3. TSI values of the different sections of emulsions at different times of storage.

	D + 1				D + 9				D + 31			
	Top	Middle	Bottom	Global	Top	Middle	Bottom	Global	Top	Middle	Bottom	Global
F1	0.4	0.2	0.4	0.3	1.4	0.7	1.3	0.9	3.6	1.1	2.9	2.0
F2	1.2	1.6	3.1	1.9	2.7	3.4	8.0	4.2	4.1	6.7	12.5	7.9
F3	1.5	2.3	3.1	2.3	2.8	4.2	9.3	5.2	6.9	6.5	15.2	8.8

Author Contributions: Conceptualization, M.N.F., C.M., N.H., A.M.Y.C. and M.G.; methodology, M.N.F., C.M., N.H. and M.G.; validation, M.N.F., C.M., N.H., A.M.Y.C. and M.G.; formal analysis, M.N.F.; investigation, M.N.F.; data curation, M.N.F.; writing—original draft preparation, M.N.F.; writing—review and editing, M.N.F., C.M., N.H., A.M.Y.C., M.K.N. and M.G.; visualization, M.N.F.; supervision, M.K.N. and M.G.; project administration, M.G.; funding acquisition, M.N.F., M.K.N. and M.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was partially funded by the SCAC (Service de Coopération et d'Action Culturelle), a French government scholarship. The author Michèle N. FANWA thanks the SCAC for the total financial coverage of her stay in France. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within this article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Draelos, Z.D. The Use of Cosmetic Products to Improve Self Esteem & Quality of Life. In *Essential Psychiatry for the Aesthetic Practitioner*; Rieder, E.A., Fried, R.G., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Oxford, UK, 2021; pp. 34–41. https://doi.org/10.1002/9781119680116.ch3.
2. Cosmetics Market Size, Share & COVID-19 Impact Analysis, by Category (Hair Care, Skin Care, Makeup and Others), by Gender (Men and Women), by Distribution Channel (Specialty Stores, Hypermarkets/Supermarkets, Online Channels, and Other), and Regional Forecasts, 2012–2028. Available online: https://www.fortunebusinessinsights.com/cosmetics-market-102614 (accessed on 11 September 2022).
3. Sikora, E. *Cosmetic Emulsions: Monograph*; Wydawnictwo PK: Kraków, Poland, 2019; p. 10.
4. Zhang, W.; Xu, X.; Zhao, X.; Zhou, G. Insight into the oil polarity impact on interfacial properties of myofibrillar protein. *Food Hydrocoll.* **2022**, *128*, 107563. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107563.
5. Chanamai, R.; Horn, G.; McClements, D.J. Influence of Oil Polarity on Droplet Growth in Oil-in-Water Emulsions Stabilized by a Weakly Adsorbing Biopolymer or a Nonionic Surfactant. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *247*, 167–176. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8110.
6. Nash, J.J.; Erk, K. Stability and Interfacial Viscoelasticity of Oil-Water Nanoemulsions Stabilized by Soy Lecithin and Tween 20 for the Encapsulation of Bioactive Carvacrol. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *517*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.056.
7. Tadros, T.F. *Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications*; De Gruyter: Berlin, Germany; Boston, MA, USA, 2016; pp. 1–195. https://doi.org/10.1515/9783110452242.
8. Stojiljković, D.; Arsić, I.; Tasic, M. The influence of polar and non-polar emollients on the structure and skin moisturizing potential of the emulsions stabilized by mixed emulsifier. *Acta Med. Median.* **2016**, *55*, 25–30. https://doi.org/10.5633/amm.2016.0204.
9. Savary, G.; Grisel, M.; Picard, C. Impact of emollients on the spreading properties of cosmetic products: A combined sensory and instrumental characterization. *Colloids Surf. B* **2013**, *102*, 371–378. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.07.028.
10. Terescenco, D.; Savary, G.; Picard, C.; Clemenceau, F.; Merat, E.; Grisel, M. Influence of the emollient on emulsions containing lamellar liquid crystals: From molecular organization towards applicative properties. *Int. J. Cosmet. Sci.* **2018**, *40*, 565–574. https://doi.org/10.1111/ics.12498.
11. Global Cosmetic Ingredients Market 2019-2023 | Rising Prominence of Clean Labeling in Cosmetic Formulations to Boost Growth. Available online: https://apnews.com/press-release/pr-businesswire/1eaab62c99c4493d8c2b0c2dfa026f88 (accessed on 29 May 2021).
12. APG II. An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG II. *Bot. J. Linn. Soc.* **2003**, *141*, 399–436. https://doi.org/10.1046/j.1095-8339.2003.t01-1-00158.x.
13. Lay, K. The American species of *Triumfetta* L. *Ann. Mo. Bot. Gard.* **1950**, *37*, 317–318.
14. Jiofack, R.B.T. Triumfetta cordifolia. In *Plant Resources of Tropical Africa 16. Fibres*; Brink, M., Achigan-Dako, E.G., Eds.; PROTA Foundation/CTA: Wageningen, The Nederlands, 2012; pp. 440–443.
15. Rye, B.L. A contribution to the taxonomy of the Tiliaceae of Western Australia. *Nuytsia* **1994**, *9*, 415–420.
16. Carney, J.A. African traditional plant knowledge in the Circum-Caribbean region. *J. Ethnobiol.* **2003**, *23*, 167–185.
17. Hequet, V.; Le Corre, M.; Rigault, F.; Blanfort, V. *Les Espèces Exotiques Envahissantes de Nouvelle-Calédonie*; IRD, AMAP: Nouméa, Nouvelle-Calédonie, 2009; pp. 17–61.
18. Ruffo, C.K.; Birnie, A.; Tengnäs, B. *Edible Wild Plants of Tanzania*; RELMA/Sida: Nairobi, Kenya, 2002; pp. 668–669.

19. Leung, T.W.; Busson, F.; Jardin, C. *Food Composition Table for Use in Africa*; FAO: Rome, Italy, 1968.
20. Latham, P.; Mbuta, A.K.K. *Useful Plants of Bas-Congo province, Democratic Republic of Congo*, 2nd ed.; The Salvation Army: Kinshasa, Democratic Republic of Congo, 2014; p. 512.
21. Saidou, C. Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* (Tiliacée) et de *Bridelia thermifolia* (Euphorbiacée). Ph.D. Thesis, Université de Grenoble, France, 2012.
22. Woguia, A.L.; Ngondi, J.L.; Boudjeko, T.; Rihouey, C.; Oben, E.J. Hypolipidemic and antioxidative effects of Dika Nut (*Irvingia gabonensis*) seeds and Nkui (*Trimphetta cordifolia*) stem bark mucilages in Triton WR-1339 induced hyperlipidemic Rats. *Food Sci. Biotechnol.* **2012**, *21*, 1715–1721. https://doi.org/10.1007/s10068-012-0228-5.
23. Idris, O.M.; Williams, P.A.; Phillips, G.O. Characterisation of gum from *Acacia senegal* trees of different age and location using multi-detection gel permeation chromatography. *Food Hydrocoll.* **1998**, *12*, 379–388. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00058-7.
24. Al-Assaf, S.; Phillips, G.O.; Amar, V. Gum Ghatti. In *Handbook of hydrocolloids*, 2nd ed.; Phillips, G.O., Williams, P.A., Eds.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, UK, 2009; pp. 477–494.
25. Saidou, C.; Tchatchueng, J.B.; Ndjouenkeu, R.; Roux, D.C.D. Extraction and Partial Characterisation of Hydrocolloid Gums from Some African Legumes. *J. Food Eng.* **2011**, *7*,1898-1905. https://doi.org/10.2202/1556-3758.1898.
26. Myritol® 331. Available online: https://carecreations.basf.us/files/pdf/Myrtiol-331-benchmarking-data.pdf (accessed on 6 May 2023).
27. Terescenco, D.; Picard, C.; Clemenceau, F.; Grisel, M.; Savary, G. Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals. *Colloids Surf. A* **2018**, *536*, 10–19. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.08.017.
28. Rojas, E.E.G.; Coimbra, J.S.R.; Telis-Romero, J. Thermophysical Properties of Cotton, Canola, Sunflower and Soybean Oils as a Function of Temperature, *Int. J. Food Prop.* **2013**, *16*, 1620–1629. https://doi.org/10.1080/10942912.2011.604889.
29. Naddaf, M.; Alzier, A.; Allaham, H. Surface tension and hydroperoxide content of vegetable oils: Effect of repeated deep frying. *Rev. Roum. Chim.* **2021**, *66*, 931–939. https://doi.org/10.33224/rrch.2021.66.12.06.
30. Product Specification. Available online: https://shop.chemsupply.com.au/documents/PL041.pdf (accessed on 6 May 2023).
31. Maldonado-Valderrama, J.; Miller, R.; Fainerman, V.B.; Wilde, P.J.; Morris, V.J. (2010). Effect of gastric conditions on β-lactoglobulin interfacial networks: Influence of the oil phase on protein structure. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2010**, *26*, 15901–15908. https://doi.org/10.1021/la102294u.
32. El-Mahrab-Robert, M.; Rosilio, V.; Bolzinger, M.A.; Chaminade, P.; Grossiord, J.L. Assessment of oil polarity: Comparison of evaluation methods. *Int. J. Pharm.* **2008**, *348*, 89–94. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.07.027.
33. Bergfreund, J.; Siegenthaler, S.; Lutz-Bueno, V.; Bertsch, P.; Fischer, P. Surfactant Adsorption to Different Fluid Interfaces. *Langmuir* **2021**, *37*, 6722–6727. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00668.
34. Fraunhofer Diffraction Theory and Mie Scattering Theory. Available online: https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/lesson13.html (accessed on 4 November 2022).
35. Anderson, D.S. The acid-base balance of the skin. *Br. J. Dermatol.* **1951**, *63*, 283–296. https://doi.org/10.1111/j.1365-2133.1951.tb13728.x.
36. Du Plessis, J.L.; Stefaniak, A.B.; Wilhelm, K.P. Measurement of Skin Surface pH. *Curr. Probl. Dermatol.* **2018**, *54*, 19–25. https://doi.org/10.1159/000489514.

37. Lukić, M.; Pantelić, I.; Savić, S.D. Towards Optimal pH of the Skin and Topical Formulations: From the Current State of the Art to Tailored Products. *Cosmetics* **2021**, *8*, 69. https://doi.org/10.3390/cosmetics8030069.
38. Bancroft, W.D. The Theory of Emulsification, I. J. *Phys. Chem* **1912**, *16*, 177–233. https://doi.org/10.1021/j150129a001.
39. Bancroft, W.D. The Theory of Emulsification, V. J. *Phys. Chem* **1913**, *17*, 501–519. https://doi.org/10.1021/j150141a002.
40. Atgié, M.; Masbernat, O.; Roger, K. Emulsions Stabilized by Gum Arabic: Composition and Packing within Interfacial Films. *Langmuir* **2019**, *35*, 962–972. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02715.
41. Garti, N.; Leser, M.E. Emulsification Properties of Hydrocolloids. *Polym. Adv. Technol*. **2001**, *12*, 123–135. https://doi.org/10.1002/1099-1581(200101/02)12:1/2<123::AID-PAT105>3.0.CO;2-0.
42. Randall, C.; Phillips, G.O.; Williams, P.A. The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum Arabic. *Food Hydrocoll.* **1988**, *2*, 131–140. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(88)80011-0.
43. Dickinson, E. Interfacial interactions and the stability of oil-in-water emulsions. *Pure &Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1721–1724.
44. Weiss, J.; Muschiolik, G. Factors Affecting the Droplet Size of Water-in-Oil Emulsions (W/O) and the Oil Globule Size in Water-in-Oil-in-Water Emulsions (W/O/W). *J. Dispers. Sci. Technol.* **2007**, *28*, 703–716. 10.1080/01932690701341819.
45. Hadnađev, T.D.; Dokić, P.; Krstonošić, V.; Hadnađev, M. Influence of oil phase concentration on droplet size distribution and stability of oil-in-water emulsions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2013**, *115*, 313–321. https://doi.org/10.1002/ejlt.201100321.
46. Dong, B.; Qin, Z.; Wang, Y.; Zhang, J.; Xu, Z.; Liu, A.; Guo, X. Investigating the Rheology and Stability of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions Using APG08 Emulsifiers. *ACS Omega* **2022**, *7*, 37736–37747. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04684.
47. Mezger, T.G. *Rhéologie Appliquée: Sur la route de la Rhéologie avec Joe Flow*, 3rd ed.; Anton Paar GmbH: Graz, Autriche, 2020; pp. 31–46.
48. TRIOS Online Help. Available online: http://www.ifug.ugto.mx/~labblanda/manuales/TRIOS_Help_DHR-AR.htm (accessed on 20 February 2022).
49. Napper, D.H. The Role of Polymers in the Stabilization of Disperse Systems. In *Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers*; Finch, C.A., Ed.; Springer: Boston, MA, USA, 1983; pp. 233–248. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9661-2_14.
50. Napper, D.H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic Press, New York, NY, USA, 1984; pp. 18–30.
51. Blijdenstein, T.B.J.; van Winden, A.J.M.; van Vlieta, T.; van der Linden, E.; van Aken, G.A. Serum separation and structure of depletion- and bridging-flocculated emulsions: A comparison. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *245*, 41–48. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.07.002.
52. Dickinson, E. A Model of a Concentrated Dispersion Exhibiting Bridging Flocculation and Depletion Flocculation. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 274–278. https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90237-3.
53. Dickinson, E. Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocoll.* **2009**, *23*, 1473–1482. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.08.005.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content

Récapitulatif de la publication° 3

Dans cette troisième publication, le potentiel de la gomme de *T. cordifolia* comme émulsifiant et stabilisant a été évalué par incorporation à faible concentration (**0,2% m/m**) aux mélanges eau-huile immiscibles. Trois **huiles de compositions, tension interfaciales H/E et polarités différentes** ont été testées :

- l'huile de cocoglycérides (mélange de mono-, di et triglycérides, IFT = 8,4 $mN \cdot m^{-1}$, polarité élevée) ;
- l'huile de tournesol (ester d'acides gras, IFT = 27,1 $mN \cdot m^{-1}$, polarité moyenne) ;
- l'huile de paraffine (alcane, IFT = 54,0 $mN \cdot m^{-1}$, faible polarité).

Des émulsions simples huile dans eau (20/80) ont ainsi été formulées à froid (~20-25 °C) d'après un protocole ne nécessitant pas de chauffage (décrit dans le manuscrit) et caractérisées au moyen de diverses techniques analytiques incluant des observations visuelles et microscopiques, des analyses granulométriques et rhéologiques, des mesures de pH et la diffusion multiple statique de la lumière (SMLS). Le suivi de stabilité des émulsions a ainsi été mené à des intervalles de temps donnés jusqu'à 31 jours après leur formulation.

L'émulsification s'est produite avec les trois phases grasses testées, mais l'émulsion obtenue avec l'huile de cocoglycérides (F1) a présenté de meilleures caractéristiques dès le départ, notamment des gouttelettes plus fines et bien dispersées, avec un **D4,3** (diamètre moyen pondéré en volume ou diamètre moyen de De Brouckere) de **22,9 ± 0,3 µm** comparé aux valeurs plus élevées de **92,8 ± 0,3** et **94,4 ± 0,3 µm** obtenues avec les émulsions à l'huile de tournesol (F2) et de paraffine (F3) respectivement. De même, l'émulsion F1 a présenté par la suite une meilleure stabilité dans le temps, la distribution des tailles de gouttelettes restant quasiment inchangée, bien qu'une légère tendance au crémage ait été révélée par SMLS. Par contre, dans le cas des émulsions F2 et F3, la floculation et éventuellement la coalescence des gouttelettes ont été observées, suivies de la clarification du bas de l'émulsion et du crémage (les gouttelettes d'huile étant moins denses que la phase continue). Le haut de l'émulsion

F3 a cependant subi des mécanismes plus complexes, avec une alternance de clarification et de crémage (**cf Figure 5 c, publication n° 3**). Ces deux phénomènes étant liés à la densité des gouttelettes d'après la loi de Stoke, cela suggère qu'il se serait produit à un moment donné une inversion de phase, au cours de laquelle des gouttelettes plus denses que la phase continue se seraient formées.

Dans l'ensemble, le suivi du TSI durant 31 jours a montré l'ordre suivant : **TSI (F1) < TSI (F2) < TSI (F3)**, ce qui évolue dans le même sens que les tensions interfaciales des huiles utilisées dans ces émulsions respectives. Ainsi, l'émulsion F1 était plus stable que l'émulsion F2 qui à son tour était légèrement plus stable que l'émulsion F3. Ces différentes observations ont permis de conclure que **la stabilité des émulsions à base de la gomme de *T. cordifolia* dépend** non pas de la densité de la phase grasse, ni de sa viscosité, mais **de la taille initiale des gouttelettes** au sein de l'émulsion formée qui à son tour est liée à la tension interfaciale (interface avec l'eau) de la phase grasse.

Cependant, le fait que de meilleures performances aient été obtenues avec l'huile de faible IFT en raison de sa complémentarité en tant que co-émulsifiant et les résultats moins satisfaisants obtenus avec les huiles d'IFT plus élevées sans effet co-émulsifiant suggèrent que **la quantité d'émulsifiant utilisée (0,2%) serait insuffisante pour permettre la formation et le recouvrement complet des gouttelettes** ; ce qui est d'ailleurs l'un des critère de stabilisation stérique énoncé par **Tadros, 2016** (**cf chapitre 3**) ; cette insuffisance d'émulsifiant serait à l'origine de la grande taille des gouttelettes formées dès le départ, et dont le **déficit de recouvrement total** aurait induit leur floculation/coalescence dans le temps par jonction des zones non recouvertes ou encore par pontage au cas où la même chaîne polymère s'adsorbait simultanément sur plusieurs gouttelettes. Vérifier une telle hypothèse suggère d'étudier la stabilité d'émulsions formulées à partir de plus grandes concentrations de gomme de *T. cordifolia*.

9.2. Effet de la concentration de gomme et effet des sels sur les propriétés des émulsions

Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la formation et la stabilisation des émulsions par la gomme de *T. cordifolia*, il s'est avéré utile de faire varier certains paramètres, à l'exemple de la concentration de gomme qui a été testée à 0,2 et 0,4% m/m. De plus, il a été démontré que les propriétés rhéologiques de la gomme en solutions aqueuses étaient fortement impactées par l'ajout de sels du fait de son caractère polyélectrolyte (**cf publication n°2**) ; de la même manière l'effet de l'ajout de sels aux formulations a été testé afin d'évaluer leur impact sur la gomme non plus en solutions aqueuses, mais en émulsions. Ainsi, des sels monovalent (NaCl), divalent ($CaCl_2$) et trivalent ($AlCl_3$) ont été testés. Pour des raisons précédemment évoquées dans la partie matériel et méthodes, le cas divalent n'a pas été poussé plus loin. Dans un premier temps, ces différents paramètres ont été testés à partir de l'émulsion F1 prise comme référence.

Les propriétés de surface de la gomme de *T. cordifolia*, l'effet de la concentration de gomme et de NaCl sur les propriétés des émulsions ainsi que les mécanismes de stabilisation/déstabilisation mis en jeu dans ces systèmes sont présentés et discutés dans la publication n°4 (en cours de soumission) tandis que l'effet de $AlCl_3$ sur les propriétés des émulsions sera présenté en complément de discussion.

Publication n° 4

Understanding the unique potential of *Triumfetta cordifolia* gum in the formation and stabilization of oil-in-water emulsions

Michèle N. Fanwa [a, b, *], Catherine Malhiac [a], Arnaud M. Y. Cheumani [b], Maurice K. Ndikontar [b], Nicolas Hucher [a], and Michel Grisel [a, *]

[a] Université Le Havre Normandie, Normandie Univ, URCOM UR 3221, F-76600 Le Havre, France

[b] Research Unit for Macromolecular Chemistry, Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

* Corresponding authors

E-mail addresses: michel.grisel@univ-lehavre.fr (M. Grisel)

michele.fanwa-nzokou@doct.univ-lehavre.fr (M. N. Fanwa)

Graphical abstract



Highlights

- *T. cordifolia* gum has remarkable surface properties and viscosifying activity
- No need for any additional surfactant to get O/W emulsions stability and texture
- Mechanisms include electrostatic, steric and viscosity-induced stabilizations
- Addition of NaCl up to 10^{-2} M does not significantly affect emulsion stability
- *T. cordifolia* gum appears as an ingredient of the future for various applications

Abstract

The increasing demand for natural polymers by various industries (cosmetics, food, pharmaceutics, oil and gas…) creates the need to explore new polysaccharides available in biomass. The aim of this work was to study in depth the potential of the gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark as a bio-emulsifier and stabilizer in the field of formulation, and to investigate various parameters that affect this potential, such as gum concentration and added salts, in order to establish relationships between its functional and intrinsic properties. To this end, gum aqueous solutions were first characterized by means of surface tension and viscosity measurements including the effect of added salts. Then emulsions were prepared at room temperature according to an experimental design allowing to investigate both gum and NaCl concentration effects; emulsions were characterized using a variety of analytical methods, including microscopic and macroscopic monitoring over time. The results revealed that the formation and stabilization of oil-in-water emulsions by *T. cordifolia* gum result from the synergy of three main mechanisms, namely electrostatic stabilization, steric stabilization and viscosity enhancement, all related to the gum intrinsic properties. The whole results clearly allow demonstrating that *T. cordifolia* gum has a remarkable potential as emulsifier and texture agent for various industrial applications such as food, pharmaceutical or cosmetic.

Keywords: *Triumfetta cordifolia* gum; surface properties; oil-in-water emulsions; mechanisms of stabilization; viscosity effects.

1. Introduction

Whether being food, pharmaceuticals or cosmetics, all industries face an increasing demand for using more and more natural ingredients including natural polysaccharides, due to their reduced toxicity and their versatile roles as thickeners, stabilizers, emulsifiers, moisturizers, suspending agents, softening agents, binders **(Nayak, Hasnain, Dhara, & Pal, 2021; Savary, Grisel & Picard, 2016)**, film-former, gelling agents, (**Yao & Xu, 2022)**, edible coatings (**Saha, Tyagi, Gupta & Tyagi, 2017),** drug release control agents **(Neves, Faria, Biswas & Costa, 2023)**. Natural Polysaccharides are also used in areas such as oil and gas **(Xia, Zhang, Davletshin, Li, You, & Tan, 2020)**, biomedical (**Hasnain & Nayak, 2019)** and the aroma industries (**Jouquand, Aguni, Malhiac & Grisel, 2008; Savary, Hucher, Bernadi, Grisel & Malhiac, 2010**), hence their huge demand. Among the wide variety of products using natural polysaccharides or derived components, many are found as the form of emulsions. Some examples are ice cream, **(van Aken, 2006**), meat and salad dressings, (**McClements, 2016)**, sauces including mayonnaise (**Ford, Borwankar, Pechak & Schwimmer, 2004)**, skin care and topical creams, lotions, hair conditioners (**Savary et al., 2016)**, ointments **(Kaushal, & Upadhyaya, 2022)**, and some oral liquids **(Cutaia, Chablani & Zhao, 2018)**.

Emulsions are colloidal dispersions consisting of two immiscible liquid phases, one being finely dispersed in the other in the form of droplets (**Sikora, 2019**). Most are thermodynamically unstable because of their high surface energy. Therefore, manufacturers need efficient and sustainable substances capable of stabilizing such systems to increase their shelf life. Due to the growing demand for natural ingredients as substitutes for synthetic ingredients, natural polysaccharides such as gums, pectins, alginates, or starches are commonly investigated for this purpose (**Imeson, 2010; Savary *et al.*, 2016**). Acacia gum is one of the most efficient natural emulsifiers, but it has to be used at very high contents (concentrations higher than 12% up to 20% w/w) to reach an acceptable efficiency (**Atgié, Masbernat & Roger, 2019; Garti & Leser,**

2001;). Another widely used gum is xanthan which has a stabilizing ability through its viscosifying properties; nevertheless, as a non-adsorbing polysaccharide, it owns no surface properties so that it requires hydrophobic modification to get emulsifying activity **(Fantou, Comesse, Renou & Grisel, 2019**). Another strategy may consist in combining these two gums to take advantage of their respective benefits in emulsions **(Desplanques, Renou, Grisel, & Malhiac, 2012)**. Thus, it is obvious that a natural polymer combining both surface activity and viscosity enhancement may be of great interest in many industrial applications. Exploring new biomass resources is necessary to meet this need as well as the huge demand for natural ingredients.

T. cordifolia gum, is a natural polysaccharide extracted from a plant biomass (*T. cordifolia*). Unlike commercial gums which have already been widely investigated, the gum from *T. cordifolia* remains under-studied and no industrial applications have been reported so far despite its many advantages such as its biocompatibility, availability and eco-friendly nature. The monosaccharide profile was reported in a previous work using gas chromatography coupled to a flame ionization detector (GC-FID), showing that *T. cordifolia* gum include mainly five neutral sugars (rhamnose, galactose, glucose, xylose, mannose,) and two uronic acids (galacturonic acid and glucuronic acid), making it a polyelectrolyte (**Fanwa *et al.*, 2024**). This monosaccharide profile is in agreement with that reported in previous works by **Saidou (2012)** and **Woguia, Ngondi, Boudjeko, Rihouey & Oben (2012)**, who respectively performed HPAEC (high-performance anion exchange chromatography) and GC-FID on hydrolyzed gum samples from *T. cordifolia*, showing broadly the same profile, in addition to arabinose, xylose being absent in Saidou's samples. One-dimensional (1D) ^{1}H and ^{13}C NMR (nuclear magnetic resonance) analyses performed by **Saidou (2012)** were insufficient to elucidate the primary structure of the polysaccharide, but confirmed the monosaccharide profile and revealed the presence of acetylated moieties. Size exclusion chromatography coupled with multiple detections gave the following macromolecular characteristics of the gum: $M_w = 4.07\times10^6$ Da; $M_n = 3.05\times10^6$ Da; $[\eta]_{25°C}$

= 18.33 $dL \cdot g^{-1}$; R_g =184.3 mm corresponding to a high molecular weight polysaccharide (**Saidou, 2012**). In addition, Saidou mentioned an emulsifying and stabilizing activity of *T. cordifolia* gum towards a 50/50 v/v cottonseed oil and water mixture **(Saidou, Tchatchueng, Ndjouenkeu & Roux, 2011**), but with no further details. A recent study confirmed these properties by studying microscopic and macroscopic characteristics, droplets size distribution, and Turbiscan® stability of emulsions based on *T. cordifolia* gum with three types of fatty phases having different polarities. This preliminary work also revealed that emulsifying and stabilizing properties of *T. cordifolia* gum are strongest with oils having high polarity, and that steric stabilization would be the main mechanism governing emulsification and stabilization processes (**Fanwa *et al.*, 2023**).

T. cordifolia gum was identified as a multifunctional ingredient acting at the same time as emulsifier and stabilizer in oil-in-water (O/W) emulsions; a remarkable added value that makes it a promising ingredient for such applications (**Fanwa *et al.*, 2023)**. These interesting outcomes from the previous work were obtained on minimalist emulsions involving only 4 ingredients: oil, water, *T. cordifolia* gum and a preservative. However, real cosmetic, food or pharmaceutical emulsions (commercial emulsions) are more complex as they contain other ingredients called additives which are supposed to play various roles (**Ash & Ash, 2008; Ash & Ash, 2013**). Therefore, the use of *T. cordifolia* gum as emulsifier/stabilizer for industrial applications necessarily implies taking into consideration that it must cohabit with other additives/ingredients. Given that *T. cordifolia* gum is a polyelectrolyte and that its physicochemical properties are affected by the presence of ionic substances such as salts (**Fanwa *et al.*, 2024**), it is important to give a special focus on how the properties of the gum in emulsions may be affected in the presence of various additives including electrolytes. As an illustration, sodium chloride is a salt commonly used as additive which serves among others, as a topical anti-inflammatory, viscosity control agent, preservative, nutrient, flavor/taste enhancer (**Ash & Ash, 2008; Ash & Ash, 2013; Taormina, 2010**).

It is worth mentioning that in all the previous studies cited above, the relevant intrinsic properties of the gum such as surface tension were not investigated. Most of the discussions remain fairly limited and mainly hypothetical, and no structure-property relationships were demonstrated to highlight the chemistry by which the gum develops emulsifying and stabilizing properties. The present study aims at a more in-depth investigation of the potential of *T. cordifolia* gum as a bio-emulsifier and stabilizer for various applications on the one hand, and to highlight some structure-property relationships of *T. cordifolia* gum on the other hand. Research hypotheses are that (1) the emulsifying properties of *T. cordifolia* gum are due to its surface properties; (2) increasing gum concentration can enhance emulsion stability (the medium becoming more viscous would act as a barrier to droplet mobility) and (3) the presence of saline species may affect the properties and stability of emulsions based on the polyelectrolyte nature of *T. cordifolia* gum. To verify these hypotheses, the gum was first characterized by surface tension and rheological measurements (including the effect of NaCl). Then, it was tested in emulsified systems with varying both gum and salt content in order to investigate effects emulsifying and stabilizing abilities of *T. cordifolia* gum towards O/W mixtures. The whole results undoubtedly allow evidencing the potential of the gum for everyday life applications.

2. Materials and Methods

2.1. Materials and reagents

Stems of *T. cordifolia* used in this study were collected in Yaoundé in the Centre region of Cameroon and identified by a botanist at the National Herbarium against the voucher specimen number 41920/HNC. The gum was extracted from stem barks according to a well-controlled protocol involving cold extraction using distilled water, filtration, ethanol precipitation and oven drying at relatively low temperature (40 °C) during 24 h. Ultra-pure water used for all the preparations was obtained from a Barnstead Easypure UV compact ultrapure water system. Dehydroacetic acid (and) benzyl alcohol and cocoglycerides oil used in emulsions were purchased from Lonza

(Basel, Switzerland) and BASF (Ludwigshafen, Germany) respectively. Reagent-grade sodium chloride (NaCl) was obtained from Sigma Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France).

2.2. Protocol for emulsion formulation

For emulsion formulation, solutions of *T. cordifolia* gum were first prepared by sprinkling the required amount of gum powder in ultra-pure water solutions while mixing to avoid agglomerates or lumps. The mixture was left under mechanical stirring for 15 hours at room temperature (20-25°C). Then, minimalist O/W emulsions (20/80 w/w) were formulated according to the protocol described in **Figure 1** with the aqueous phase containing NaCl at various ratios as described in **Table 1**. Coco-glycerides oil was used as fatty phase. 1% of a non-ionic preservative (dehydroacetic acid (and) benzyl alcohol) was added to ensure mixtures microbial stability over the whole period of monitoring.

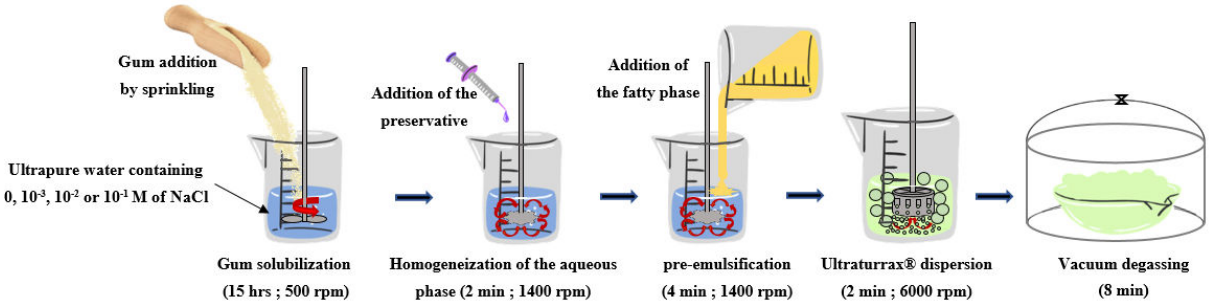


Figure 1. Protocol for the formulation of oil-in-water emulsions based on *T. cordifolia* gum.

It is worth noting that several preliminary tests on the gum solutions using different shear systems were tested in order to optimize the process for the gum dispersion with keeping its functional properties (e.g. rheology) unaffected.

The fatty phase was slowly added to the aqueous phase during 2 min while mixing at 1400 rpm using a Turbotest® Rayneri (VMI, ville, pays) equipped with a saw tooth propeller. The mixture was then held under these conditions for 2 min before being dispersed at 6000 rpm for 2 minutes using a T25 Ultraturrax® equipped with a S25N-25F rotor-stator device (IKA, Freiburg, Germany); the whole process being carried out

at room temperature (~25 °C). The resulting dispersion was immediately degassed under vacuum for 8 min and stored in appropriate vials for characterization. Process reproducibility was checked in order to ensure that it provided quite reproducible emulsions.

Table 1. Codes uses to designate the preparations.

Gum concentration (% w/w)	[NaCl] (g mol-1)	Code
0.2	0	E1
	10^{-3}	E2
	10^{-2}	E3
	10^{-1}	E4
0.4	0	E5

Once prepared, emulsions were split into three batches and maintained at 4°C, 20°C and 40°C, respectively as chosen for ageing experiments. They were monitored over a period of up to 1 month using adapted analytical methods described below.

2.3. Methods

Several analytical methods were used to characterize both aqueous gum solutions and emulsions. The maturation of emulsions over time was monitored at given characteristic periods chosen as follows: day + 1, day + 3, day + 9, day +18 and day + 31 corresponding to 1, 3, 9, 18 and 31 days of storage respectively after formulation.

2.3.1. Elemental analysis

Carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur contents of *T. cordifolia* gum were determined by elemental analysis using a Thermo Scientific Flash 2000 analyzer in order to evidence the potential presence of proteins. Measurements were carried out on a test sample of 0.73 g of the gum powder. Atropine (70.56% C; 8.01% H; 4.84% N; 16.59% O) was used as standard for calibration. Results which were obtained with an accuracy of ± 0.4%, revealed the absence of nitrogen and sulphur, and the presence of 37.6 % carbon and 5.7 % hydrogen (**Fanwa *et al.*, 2024**). The 0% nitrogen content reveals the absence of proteins in *T. cordifolia* gum.

2.3.2. Surface tension measurements

Surface tension measurements at the liquid-air interface were performed at 25°C on 0.2% gum aqueous solution, according to the Du Nouy ring method, using a K11 tensiometer from Krüss (Hamburg, Germany). Densities were determined using a Densito 30PX densimeter from Mettler Toledo (Illkirch-Graffenstaden, France). Prior to any measurement, pure water surface tension was checked to ensure that both vessel and ring did not contain any impurity. At least 3 trials were performed on each sample; measurements were done in duplicate. For each trial, surface tension values were recorded until a standard deviation of less than 0.1 $mN \cdot m^{-1}$ was obtained.

2.3.3. Rheology

Flow properties of both aqueous gum solutions and emulsions were analyzed by flow continuous ramp in the logarithmic mode from 0.001 to 1000 s^{-1} over a period of 300 s at 20°C. For each system, two replicates were retained and the average was reported. Measurements were carried out using a digital hybrid rheometer DHR3 from TA instruments (New Castle, USA) equipped with an aluminium cone-plate geometry (angle 2.006°; diameter 60 mm; truncation gap 53 µm).

2.3.4. Macroscopic / Visual observation

The macroscopic aspect of emulsions was monitored through visual observation by taking photographs of the emulsions during aging over time. Once prepared, emulsions were split into three batches and maintained at 4°C, 20°C and 40°C, respectively. Visual observation was carried out on all batches while all other monitoring methods listed below were performed only on the emulsions stored at 20°C.

2.3.5. Optical microscopy

Both the top and bottom of the emulsion's microstructure were observed using a Nikon Eclipse Ni microscope (Tokyo, Japan) in bright field, with an objective of magnification 10. Micrographs were recorded using a Nikon Ni-E software.

2.3.6. Droplet size distribution

Both the top and bottom of the emulsions were analyzed. Emulsions were diluted in ultra-pure water prior to measurements in order to attain the absorption range of 0.08-0.20. Droplet size distribution of emulsions was evaluated by static light scattering (SLS) using a laser diffraction particle size analyzer SALD-7500nano from Shimadzu Scientific Instruments (Shimadzu Co., Ltd, Japan) according to a protocol based on the Fraunhofer theory **(Shimadzu, 2022)**. Data were analyzed using the Wing SALD II software.

2.3.7. pH monitoring

pH was monitored using a HACH® Sension™+ PH3 pH-meter (Düsseldorf, Germany) equipped with a combined electrode with a diaphragm tube, suitable for complex samples such as emulsions. Calibration of the instrument was performed using buffer solutions of pH = 4, pH = 7 and pH = 10. For each emulsion, the pH was measured several times until a stable value was obtained.

2.3.8. Stability monitoring using Static Multiple Light Scattering (SMLS) technique

SMLS is a non-destructive technique that can be used to detect particle migration and size variation in liquid dispersions. In this work, measurements were carried out using a Turbiscan® Tower from Formulaction (Toulouse, France) equipped with six compartments at a constant temperature of 20°C.The system was equipped with two synchronized detectors which record the transmission and backscattering signals coming from the sample previously irradiated with a near infrared light beam (λ = 880 nm).

These signals are well interpreted when they are plotted in delta mode which clearly highlights the destabilization phenomena as showed in **figure A1 (Appendix A)**. The correct signal to be used was chosen according to the percentage transmission T (transmission signal if T > 0.2% and backscattering signal if T < 0.2%) (**Formulaction, 2020**).

Turbiscan® technology provides high accuracy measurements of all the variations occurring within the sample. Among other indications, results can be visualized as a unique number called TSI (Turbiscan® Stability Index) calculated as shown in **Eq. 1**.

$$TSI(t) = \frac{1}{N_h} \sum_{t_i=1}^{t_{max}} \sum_{z_i=z_{min}}^{z_{max}} |BST(t_i, z_i) - BST(t_{i-1}, z_i)| \qquad \boldsymbol{Eq.\,1}$$

where t_{max} is the measurement point corresponding to the time t at which the TSI is calculated, z_{min} and z_{max} are the lower and upper selected height limits respectively, $N_h = (z_{max} - z_{min})/\Delta h$ is the number of height positions in the selected zone of the scan and BST is the considered signal (BS if T < 0.2%, T otherwise) (**Formulaction, 2020**).

The lower the TSI parameter, the higher the mixture stability; thus, it is characteristic of the destabilization of a given sample.

3. Results and Discussion

3.1. *Properties of T. cordifolia gum solutions*

In order to better understand the mechanisms involved in the emulsified systems, it is necessary to discuss in the first instance, the surface and rheological properties of non-emulsified aqueous gum solutions.

3.1.1. Surface activity

The surface tension of *T. cordifolia* gum solution (0.2% w/w) at 25°C (42.9 ± 1.1 $mN{\cdot}m^{-1}$) was considerably lower than that of ultra-pure water (71.4 ± 0.3 $mN{\cdot}m^{-1}$). Such ability to reduce the surface tension of water is generally observed with amphiphilic molecules, so-called surfactants, which tend to migrate and adsorb at the liquid-air interface with the hydrophobic group at the air interface and the hydrophilic group orientated into the water phase (**Saxena & Mandal, 2022**).

T. cordifolia gum is a polysaccharide with a main chain combining neutral and charged sugar units including glucuronic and galacturonic acids with presence of acetylated

groups in some fractions of the polysaccharide (**Saidou, 2012; Woguia et al., 2012**). *T. cordifolia* gum obviously contains both hydrophilic groups such as hydroxyl (-OH), carboxylic (-COOH) or carboxylate (COO^-), and the hydrophobic acetylated moiety (-OAc). This duality explains the ability of gum from *T. cordifolia* to decrease the surface tension of water and hence its potential as surfactant. This mechanism is obvious when some of the charged groups are naturally esterified by methanol giving rise to those hydrophobic methyl-esterified groups (-COOMe) encountered in some anionic polysaccharides such as pectins (**Guo, Hu, Wang, & Ai, 2017**).

The surface tension of aqueous *T. cordifolia* gum solution is significantly lower than those of several natural gums analyzed using the same method (for an unbiased comparison) and under similar conditions, even for such gums with recognized surface properties as acacia, tragacanth and Karaya shown in **Table 2** (**Moreira *et al.*, 2012; Weber, Taillie & Stauffer, 1974; Wu, Cui & Eskin, 2009; Wu, Eskin, Cui, & Pokharel, 2015).**

Table 2. Comparison of surface tension in aqueous solutions of *T. cordifolia* gum with other natural polysaccharides measured by the Du Nouy ring method.

Gum	Concentration (w/w)	Temperature (°C)	Protein content (%)	ϒ (mN·m^{-1})	Reference
T. cordifolia	0.2	25	0	42.9 ± 1.1	**(This study)**
Arabic (n.d. specie)	0.25	25	n.d.	65.6	**(Weber *et al.*, 1974)**
Arabic (*A. senegal*)	0.25	22 ± 0.5	~ 2.5	~ 67.5	**(Wu *et al.*, 2015)**
Guar	0.25	25	n.d.	68.5	**(Weber *et al.*, 1974)**
	0.2	22± 0.5	3.46 ± 0.06	~ 62.0	**(Wu *et al.*, 2009)**
	0.2	25	3 – 6	59.25 ± 0.15	**(Moreira *et al.*, 2012)**
Karaya	0.25	25	n.d.	68.3	**(Weber *et al.*, 1974)**
Locust bean	0.25	25	n.d.	67.8	**(Weber *et al.*, 1974)**
		22± 0.5	4.57 ± 0.37	~ 66.5	**(Wu *et al.*, 2009)**
Tragacanth	0.2	25	n.d.	53.49 ± 0.08	**(Moreira *et al.*, 2012)**
	0.25			53.2	**(Weber *et al.*, 1974)**
Xanthan	0.25	25	n.d.	69.2	**(Weber *et al.*, 1974)**

n.d. = not determined

Unlike other polysaccharides such as acacia gum for which proteins largely contribute to the surface activity due to the presence of proteinaceous components such as the

arabinogalactan–protein complex (≈ 2%) as an integral part of the structure (**Picton, Bataille et Muller, 2000; Randall, *et al.*, 1988; Williams & Phillips, 2003**), the surface activity of *T. cordifolia* gum solution is intrinsic to the lone polysaccharide structure since it is protein-free (deduced from 0% nitrogen in elemental analysis as presented in experimental section. Similarly, although the surface tension of guar gum remains fairly low, **Moreira *et al.* (2012)** suggested that the surface activity may be related to either its protein content or the high number of galactose branches. It should be mentioned that even up to 10% of acacia gum (*A. senegal*), which is a referent emulsifier, the surface tension value remains higher than that obtained with 0.2% *T. cordifolia* gum, i.e. ~ 50.5 $mN{\cdot}m^{-1}$ at 22 °C (**Wu *et al.*, 2015**) and (~ 56.5 ± 2) $mN{\cdot}m^{-1}$ at 25 °C (**Wang, Williams & Senan, 2014**), both using Du Nouy ring method. It is striking that the present results highlight the fact that *T. cordifolia* gum has a strong potential that could be beneficially exploited in emulsions.

It is worth mentioning that surface tension increased when the measurements were carried out on a previously analyzed sample. This trend suggests that surfactant molecules of *T. cordifolia* gum do not strongly adsorb on the water-air interface, so that some of them are carried away from the solution by the ring during its detachment from the interface. Such an observation is consistent with remarks by Huo who demonstrated that in the Du Noüy ring method, the rupture of the surface leaves a small but significant volume of liquid attached to the ring **(Huo, 1998)**.

3.1.2. *Flow properties of T. cordifolia gum aqueous solutions*

The flow behavior of 0.2 and 0.4% w/w aqueous *T. cordifolia* gum solutions was studied at 20°C to assess the effect of gum concentration on viscosity. On another note, 0.2% w/w aqueous *T. cordifolia* gum solutions containing NaCl at concentrations varying from 10^{-3} to 10^{-1} M were analyzed to assess the effect of NaCl concentration on viscosity. Resulting flow curves are presented in **Figure 2**.

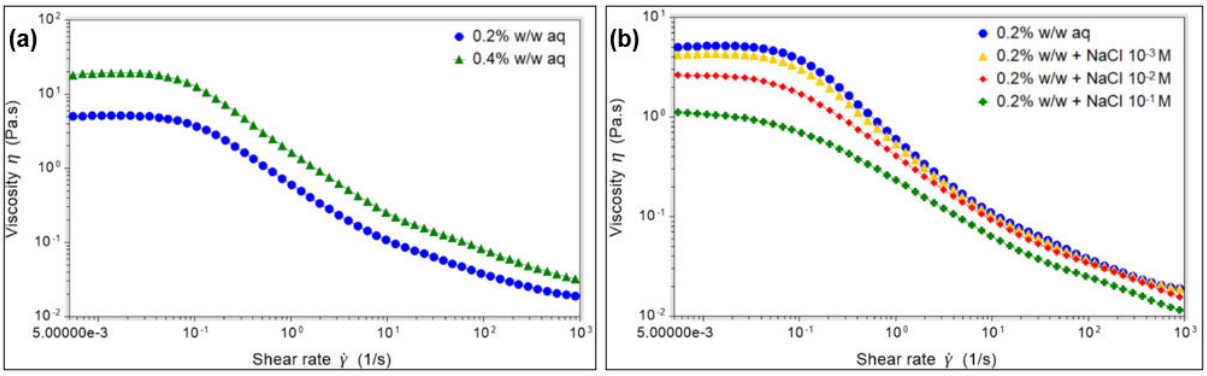


Figure 2. Variation of viscosity of aqueous solutions of *T. cordifolia* gum as a function of gum concentration **(a)** and NaCl concentration **(b).** The inserted tables give the viscosity at the Newtonian plateau using the Carreau-Yasuda as the best fit flow model

All these curves fit the Carreau-Yasuda model (**Eq. 2**), the best fit among others for viscosity vs shear rate curves as given by the TRIOS™ software

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (\lambda\gamma)^a]^{\frac{n-1}{a}} \qquad \boldsymbol{Eq.2}$$

where η_0 is the zero-shear viscosity, η_∞ the infinite viscosity, λ the consistency (characteristic time), n the rate index (power law index), and a reflects the transition index describing the transition between Newtonian plateau and power law region

The zero-shear viscosity and rate index parameters obtained by analyzing the curves in the shear rate range from 10^{-2} to 10 s^{-1} are given in **Table 3** (with correlation coefficients $R^2 > 0.9999$ for all the curves). All these curves show a Newtonian domain (plateau region) at low shear rates followed by a pseudoplastic or shear-thinning domain as the shear rate increased (n < 1)

Table 3. The zero-shear viscosity and rate index of aqueous *T. cordifolia* gum solutions with various gum and NaCl concentrations.

Gum solution	η_0 (Pa·s)	n
0.2% aq	5.33 ± 0.15	0.051 ± 0.01
0.4% aq	19.78 ± 0.32	0.047 ± 0.01
0.2% aq +NaCl 10^{-3} M	4.33 ± 0.02	0.1146 ± 0.0005
0.2% aq +NaCl 10^{-2} M	2.75 ± 0.09	0.27 ± 0.02
0.2% aq +NaCl 10^{-1} M	1.23 ± 0.10	0.33 ± 0.03

The Newtonian viscosity sharply increased from 5.33 to 19.78 Pa·s when the gum concentration increased from 0.2 to 0.4% (**Figure 2a**), thus evidencing entanglements enhancement between polymeric moieties. As the shear rate increases, these

entanglements are weakened and the polymer chains tend to align in the direction of flow, leading to the decrease in viscosity as illustrated by the shear-thinning region (**Mezger, 2020**). On the other hand, the addition of the monovalent salt NaCl led to a decrease in Newtonian viscosity as shown in **Figure 2b**. This trend is generally observed with anionic polymers in which Na^+ cations induce a charge screening effect thus disrupting the electrostatic repulsions between negatively charged sites along the polymer chain leading to a decrease in viscosity (**Sabbagh & Delsanti, 2000; Wee, Matia-Merino, & Goh, 2015**). This effect is more pronounced as salt concentration increases. For instance, η_o decreased from 5.33 Pa·s without salt to 1.23 Pa·s when NaCl was added at a concentration of 10^{-1} M. This is consistent with results described in the literature on a 0.012% *T. cordifolia* gum solution in the presence of NaCl and KCl (**Saidou, 2012**).

The rate index or power law index n which measures the degree of shear-thinning decreases slightly from 0.51 to 0.47 as the concentration increases from 0.2 to 0.4%, reflecting an intensification of the shear-thinning behavior with gum concentration. However, the shear thinning slope is much more affected by the addition of salt, with the increase of the parameter n (from 0.05 without salt to 0.11 with NaCl 10^{-3} M and 0.33 with NaCl 10^{-1} M) which can be related to the changes in the polymer chain stiffness. As polymer chains become less rigid with the charge screening (due to the weakening of electrostatic repulsions), they tend to align more easily in the direction of flow when increasing shear stress are applied, resulting in more pronounced shear thinning behavior as the salt concentration increases.

Knowing the impact of NaCl on *T. cordifolia* gum solutions, it is interesting to investigate how these salt-containing gum solutions, with a modified rheological profile, behave in emulsions. Results from section (3.1), show that the gum of *T. cordifolia* is endowed with remarkable surface properties and that small amounts of *T. cordifolia* gum significantly increase the viscosity of water so that it has remarkable viscosifying properties, as is the case for xanthan gum (**Brunchi, Morariu, Iftime, &**

Stoica, 2023). Therefore, *T. cordifolia* gum is thus a 2-in-1 formula combining both the advantages of the surface properties of acacia gum and the viscosifying activity of xanthan gum; a double advantage which deserves to be explored in emulsions in order to open up potential avenues of industrial valorization for this gum which, despite its multiple advantages, is still unknown to the industrial world.

3.2. Study *of T. cordifolia gum for the formation and stabilization of oil-in-water emulsions*

3.2.1. Effect of the gum concentration on the properties of emulsions

The effect of the gum concentration in the formation and stabilization of oil-in-water emulsions was investigated by studying cocoglycerides O/W emulsions stabilized by *T. cordifolia* gum at 0.2 and 0.4% w/w corresponding to E1 and E5, respectively. **Figure 3** shows the characteristics of the resulting emulsions monitored over a period of 1 month.

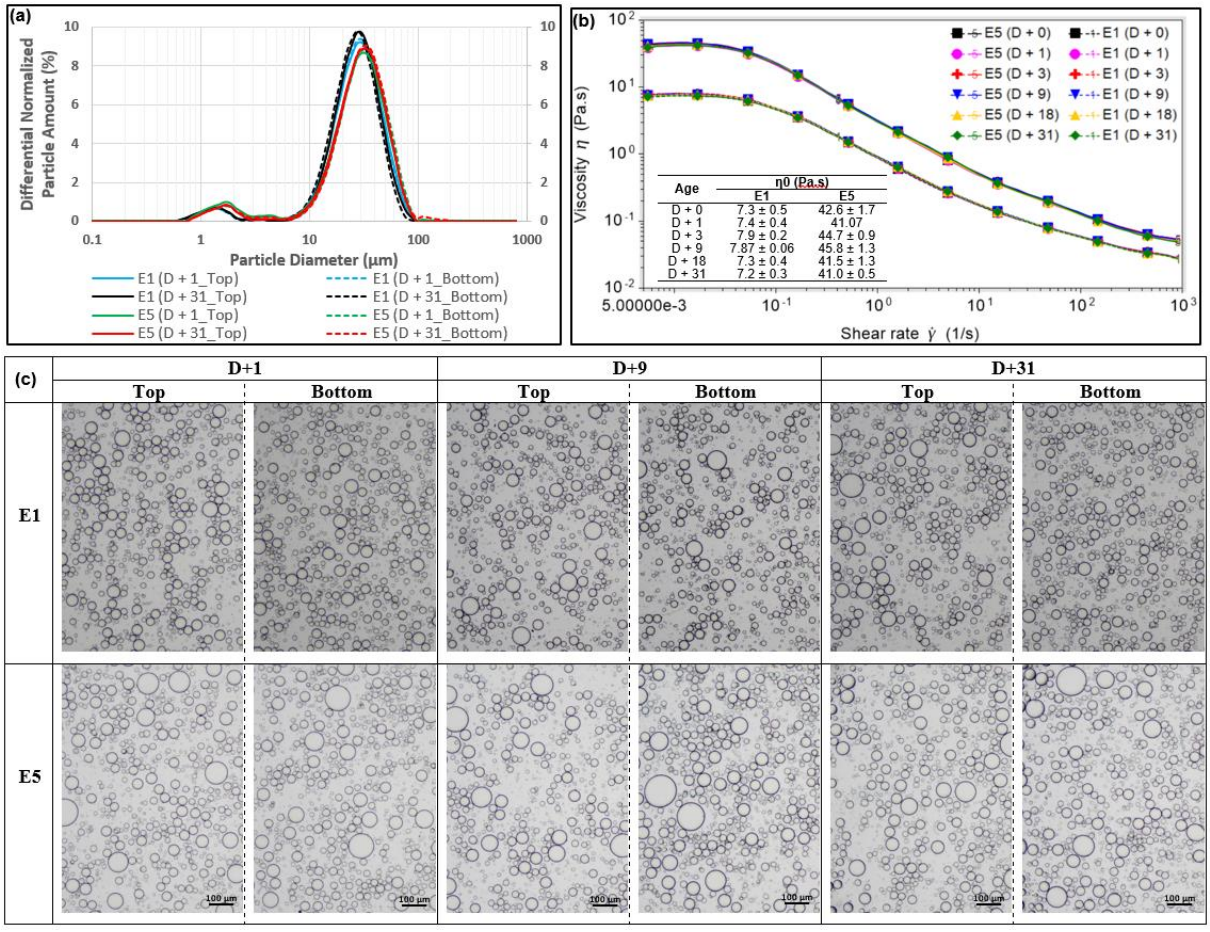


Figure 3. Monitoring emulsions E1 and E5 stored at 20°C during 31 days: **(a)** Particle size distribution; **(b)** Viscosity curves and **(c)** Microscopic aspect.

It is obvious that no variation occurs for both emulsions over 1 month thus evidencing high stability. Emulsions are thermodynamically unstable systems subject to universal and omnipresent van der Waals attraction forces (Keesom, Debye or London). In order to reach a kinetic stability, there must co-exist within the system (1) significant stabilization of the liquid-liquid interface, and (2) some repulsive forces between droplets to overcome the spontaneous tendency to aggregate. Then it can be considered that in emulsions **E1** and **E5**, the surface properties of *T. cordifolia* gum induced the adsorption of the polymer chains onto the surface of oil droplets through their hydrophobic moieties, thus leading to a sharp reduction of oil-water interfacial tension. In addition, resulting polymeric adsorption creates a coating on droplets which separates them from each other, thus preventing their aggregation by a steric stabilization mechanism **(Tadros, 2016).**

Furthermore, the polyelectrolyte nature of the adsorbed polymer, due to its negatively-charged groups, generates an electric double layer as described by the DLVO theory of Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek **(Derjaguin, & Landau, 1941; Verwey, & Overbeek, 1948**), with the coexistence of repulsive coulombic and attractive van der Waals forces. The interaction of the double layer creates a potential energy barrier that leads to an electrostatic stabilization of the emulsion. In addition, the flow behavior of emulsions **(Figure 3b)** shows that the viscosity of the emulsion is greater than that of the corresponding aqueous solution and remains unchanged during storage; this clearly highlights the viscosifying contribution of *T. cordifolia* gum on emulsion stability which efficiently slow down the speed at which the droplets move to give rise either to flocculation, creaming or sedimentation. Similar observations were reported for emulsions stabilized with hydrophobically modified xanthan with low alkyl moities grafting density **(Fantou *et al.*, 2019a**).

To go further, both E1 and E5 emulsions were monitored over time at 40°C in order to investigate thermal effects. **Figure 4** shows corresponding macroscopic aspects. One can observe that both emulsions are progressively destabilized through a creaming mechanism; the higher the polymer concentration, the slower the creaming

phenomenon, this being consistent with the viscosifying effect. This result fits well with Brancoft's analysis according to which in an emulsion, the surface tension is not strong enough to withdraw the film formed between the droplets except slowly and, if the emulsifying agent has a high internal viscosity, or if there is a high superficial viscosity between the liquids, the thinning of the film becomes so slow that the emulsion becomes permanent **(Bancroft, 1913)**.

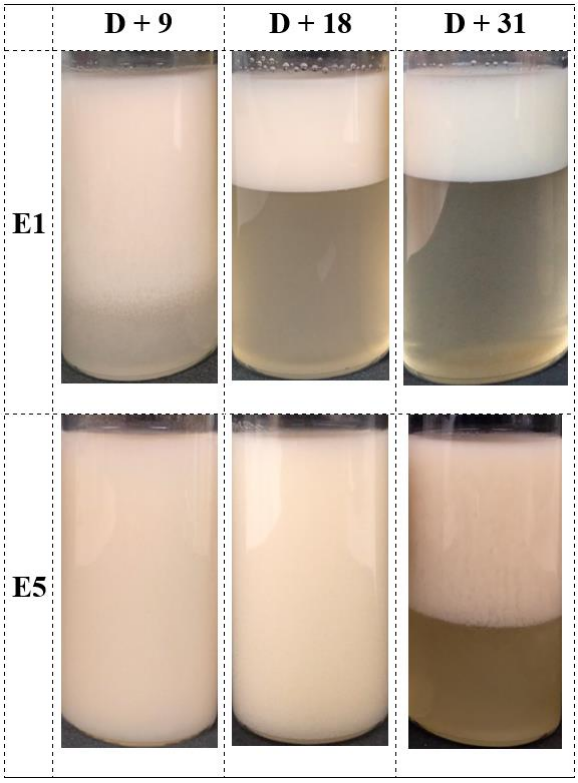


Figure 4. Evolution of the macroscopic appearance of emulsions **E1** and **E5** stored at 40°C for accelerated aging.

Furthermore, **Tadros (2016)** showed that polymers such as xanthan gum, with low overlap concentrations, can interact even at very low concentrations leading to the occurrence of physical gels which act as a barrier against oil droplets movement, preventing by this way, some destabilizing phenomena such as creaming and sedimentation due to droplet migration. In the present case, creaming is likely to occur since the density of the dispersed phase is smaller than that of the continuous phase (0.93 $g.cm^{-3}$ for cocoglycerides oil and 0.999 $g.cm^{-3}$ for a 0.2% w/w *T. cordifolia* gum solution, at 22°C) but since the polymer chains are entangled as demonstrated in a

previous work in which the critical entanglement concentration Ce was found to be equal to 0.06% (**Fanwa *et al.*, 2024**), they form physical gels in which droplets are trapped, which slows down their mobility, thus retarding the creaming phenomenon. This can also be explained by Stoke's law (**Eq. 3)**, showing a relationship between the rate of creaming (v), the hydrodynamic radius of the droplets (R), the difference in the densities of the two liquid phases ($\Delta\rho$) and the viscosity of the medium (η) which can be taken as the Newtonian viscosity.

$$\boldsymbol{v = \frac{2}{9}\frac{\Delta\rho g R^2}{\eta}} \qquad \boldsymbol{Eq.3}$$

From this equation, as the viscosity of the medium increases, the creaming rate slows down. That is why in accelerated ageing, creaming occurs faster in **E1** than **E5** (**Figure 4**). As the droplet sizes are very close in both emulsions (**Figure 3**), it can be concluded that droplet size effect is minor when compared to the viscosity effect. As the gum concentration increases, the viscosity increases and the chains become more entangled, thus increasing the strength of the above-mentioned physical gels which stabilize the droplets and slows down the creaming rate. On the other hand, increasing the gum concentration led to a higher droplet surface coverage as more polymer chains adsorbed onto the droplet surface, thus optimizing the steric stabilization described above **(Tadros, 2016)**.

From all the above considerations, it can be concluded that the emulsifying activity of *T. cordifolia* gum unfolds through the synergy of three stabilizing mechanisms which overcome the van der Waals attractive forces acting on oil droplets: (1) an electrostatic stabilization through the double electric layer from the negatively-charged nature of the colloid, due to the distribution of counter-ions and co-ions around the charged particle, with the ions bound to the particle surface forming the so-called Stern layer and the others forming the diffuse layer; (2) a steric stabilization induced by the surface activity of the gum; a combination called electrosteric stabilization **(Fritz, Schädler,**

Willenbacher & Wagner, 2002) and (3): a stabilization induced by viscosifying properties.

These outcomes are great since *T. cordifolia* gum alone plays a multiple role as an emulsifier and stabilizer in water-oil mixtures at very low concentrations (< 0.5% w/w), making it a promising ingredient for industrial applications. In comparison, acacia gum, which is in high demand by industries, requires very high concentrations (more than 12% or even 20% w/w) to effectively emulsify water-oil mixtures (**Atgié *et al.*, 2019; Garti et Leser, 2001**) and must be combined with other gums having stabilizing properties (**Desplanques, Renou, Grisel, & Malhiac, 2012**).

It is important at this stage, given the polyelectrolyte nature of *T. cordifolia* gum, to study how its potential unfolds in the presence of NaCl, a salt contained in many industrial emulsions.

3.2.2. Effect of NaCl on emulsions based on T. cordifolia gum

Emulsions prepared according to the same protocol as above with varying the NaCl content in the aqueous phase were characterized to assess the effect of this salt on *T. cordifolia* gum-based emulsions. **Figure 5** shows both the flow curves and droplets size distributions of emulsions containing increasing amounts of NaCl (10^{-3}, 10^{-2} and 10^{-1} M), so-called **E2**, **E3** and **E4** emulsions, respectively.

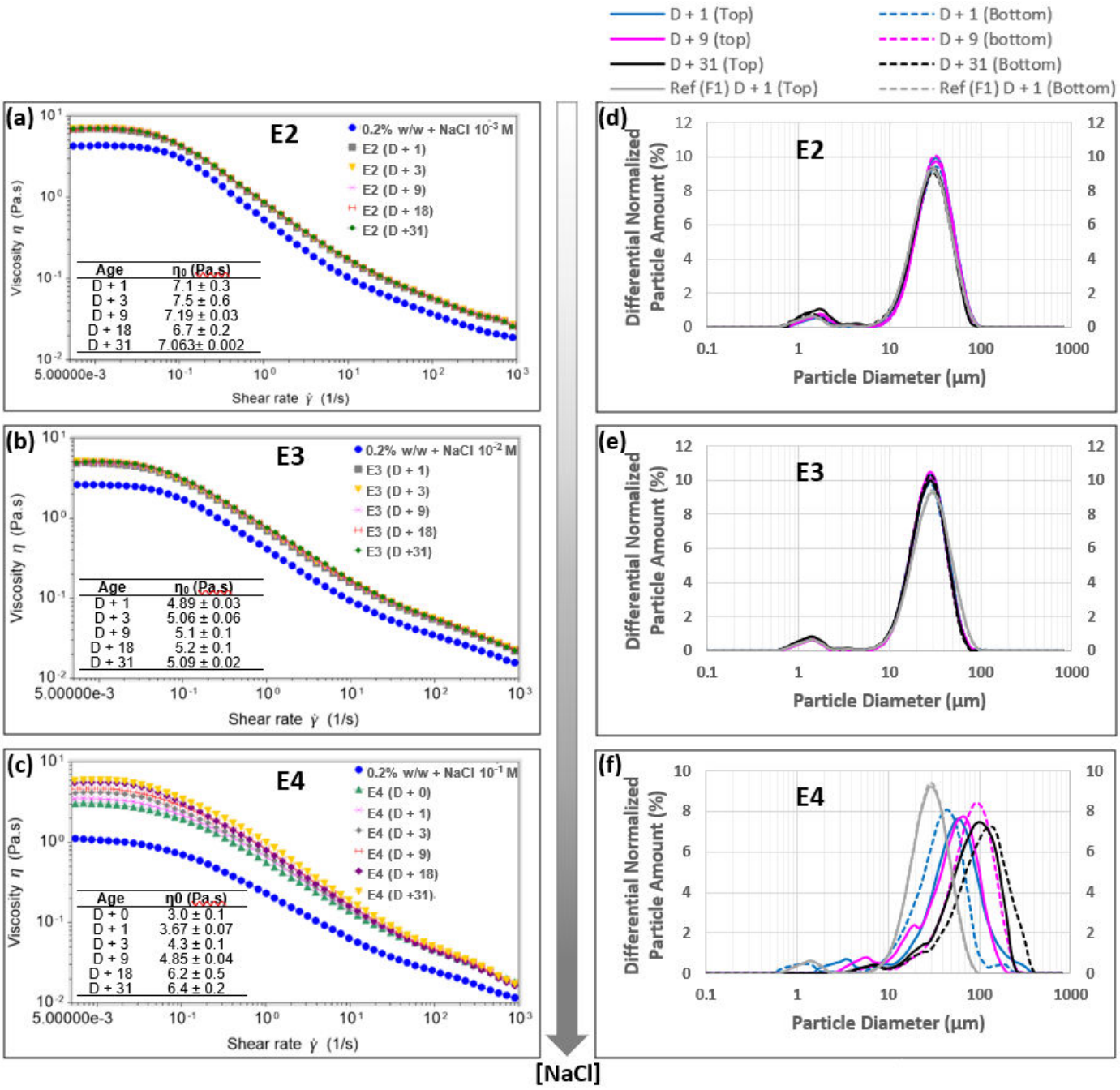


Figure 5. Monitoring of the flow behavior and the particles size distribution of emulsions E2 (NaCl 10^{-3} M), E3 (NaCl 10^{-2} M) and E4 (NaCl 10^{-3} M) stored at 20°C during 31 days. The dark curve set as a reference is the distribution of the blank without NaCl (emulsion E1).

Firstly, emulsion **E2** presents the same flow behavior and the same particle size profile as emulsion **E1** (**Figures 5a and 5d**), thus indicating that the addition of a small amount of NaCl (10^{-3} M) does not significantly affect the properties of emulsion. Similarly, no major changes were noted for E3 corresponding to the same preparation as E2 but in the presence of NaCl 10^{-2} M; only a moderate drop in viscosity and a very slight

decrease in droplet size distribution can be noted when compared to emulsion **E1** (**Figures 5b and 5e**). The slight decrease in droplet size in emulsion **E3** may result from the decrease in aqueous phase viscosity due to charge screening.

When increasing NaCl concentration up to 10^{-1} M, many changes occurred in the system due to a greater charge screening effect within the polyelectrolyte chain behavior. On the one hand, the initial viscosity of the emulsion sharply decreased from 7.3 Pa·s (no added salt, emulsion **E1**) to 3.0 Pa·s (10^{-1} M NaCl, emulsion **E4)** and, on the other hand, the droplet size distribution is shifted to larger populations with marked instability over time. Among possible explanations, such a drop in viscosity induces two major effects, namely (1) a loss of the viscosifying contribution of the gum since there is no longer a physical gel with enough strength to immobilize droplets against flocculation and (2) a salting-out which modifies the equilibrium of the system and disrupts the protective double layer on droplets by reducing polymer chain repulsion and gum solubility. Then, the tendency of polymer chains to self-aggregate is enhanced, so that the space occupied by the adsorbed polymer chains around droplets is reduced (**Tadros, 2016**). Therefore, the surface coverage of oil droplets is reduced since the empty sites or bare patches on droplets become larger. All these changes violate the stated criteria for an effective steric stabilization related to (i) a complete coverage of droplets by the polymer chains, (ii) a strong anchorage of the polymer to the droplet surface, (iii) a high solubility and strong hydration of the stabilizing chain, and, finally, (iv) a sufficiently high adsorbed layer thickness (**Tadros, 2016**). Among other consequences, the failure to comply with these criteria for emulsion **E4** promotes droplet flocculation which can occur either by van der Waals attraction between the bare patches or by bridging-flocculation (resulting from the simultaneous adsorption of a polymer chain on two or more droplets) or even by depletion-flocculation as far as polymer aggregation is strong enough to induce desorption of the polymer chains and exclude them from the region separating droplets (**Blijdenstein, van Winden, van Vlieta, van der Linden, & van Aken, 2004; Semenov, & Shvets, 2015**). The flocculation

phenomenon is consistent with the flow behavior presented in **Figure 5c** showing an increase in Newtonian viscosity of emulsion **E4** during storage. This can be explained by the fact that when droplets flocculate, they trap some molecules of the continuous phase within the flocs, thereby increasing their effective volume fraction. Since emulsion viscosity is a function of the dispersed phase volume fraction (**Tadros, 2016**), the increase in the droplet volume fraction leads to the increase of emulsion viscosity. This is consistent with results reported by **Demetriades, Coupland, & McClement, (1997).** Another explanation of the increase in emulsion viscosity may be the above-mentioned bridging flocculation; as more bridges are formed, a network is established, and the difficulty of crawling of the polymer chains increases, therefore leading to an increase in viscosity.

It is important to note that the increase in emulsion viscosity is not sharp as it gradually occurs over time, thus showing that there is only a small number of droplets involved in flocculation as highlighted in micrographs in **Figure 6**. Indeed, the increase in viscosity depends, among others, on the fraction of droplets involved in floc formation (McClements, 2007).

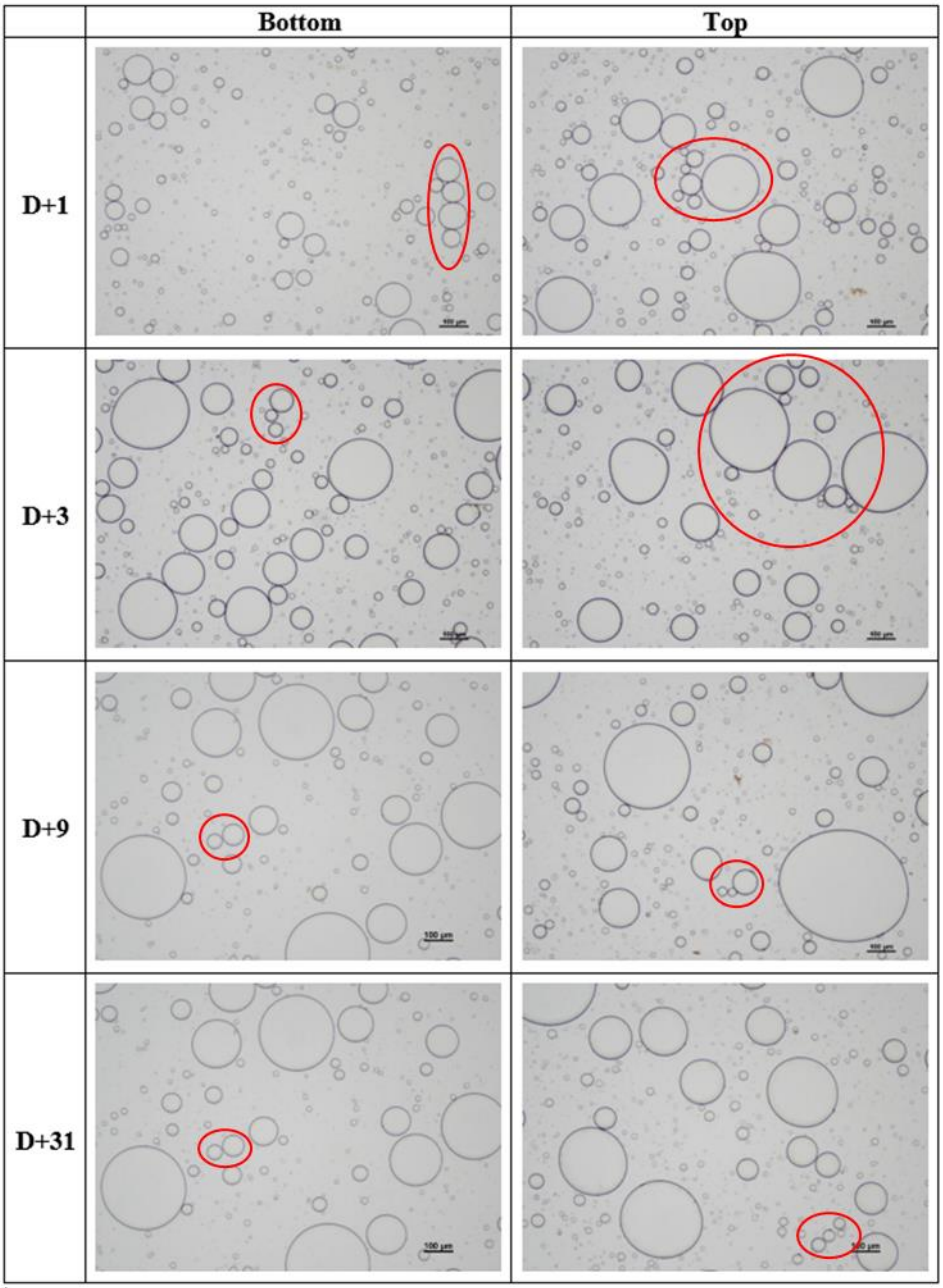


Figure 6. Micrographs of emulsion **E4** stored at 20°C for 31 days. Red circles indicate some flocs of the emulsion droplets

Furthermore, it is striking to observe the way the droplet size distribution of emulsion **E4** shows a gradual increase in droplet diameter for both the top and bottom of the emulsion during storage (**Figure 5f**). This is fully consistent with the flocculation hypothesis mentioned above. In addition, it is clear that the increase in particle size may also reflect destabilizing phenomena such as coalescence and Ostwald ripening (**Tadros, 2013; 2016**), these two phenomena remaining difficult to discriminate.

A careful analysis of the droplets size distribution of emulsion **E4** may lead to discard the hypothesis of coalescence and then retain Ostwald ripening as the predominant destabilization mechanism. The initially bimodal droplets size distribution of emulsion **E4** evolves with storage time and finally changes to a mono-modal (black curves) distribution (**Figure 5f**). Another remarkable observation is the shift of the distribution to the right (to larger sizes) along the particle diameter axis during ageing. These two behaviors are characteristic of an Ostwald ripening for which larger droplets grow at the expense of smaller droplets. Same observations were reported by other authors **(Santos, Calero, Trujillo-Cayado, Garcia, & Muñoz, 2017; McClements, 2007; Martin, Trujillo, Garcia, Alfaro, & Muñoz, 2018)**. Indeed, in the case of coalescence, the size distribution would rather be characterized by an increase in the height of the second peak (larger droplets) and a reduction of the population of smaller droplets (first peak) as well as a shift from a bimodal to a multimodal distribution, upon ageing **(Santos *et al.*, 2017; Martin *et al.*, 2018)**

The starting point of Ostwald ripening is the dissolution of the material of the spherical dispersed phase in the dispersing phase. The high polarity of cocoglyceride oil forming the dispersed phase gives it a certain solubility in water. Since in emulsion **E4** the polymer solubility in water decreased due to the salting-out effect, water molecules may partially interact with small droplets of the polar cocoglyceride oil, thus inducing conditions favorable for the occurrence of Ostwald ripening. Morever, the way droplets are scattered on the micrographs of emulsion **E4** (**Figure 6**) shows that there is a low dispersed phase volume fraction, another favorable condition for Ostwald ripening as stated by the Lifshitz-Slezov-Wagner (LSW) theory assuming, among others, that the ripening kinetics is applicable on a system only when the following assumptions are true: there is no interaction between neighboring droplets, and the particles of the dispersed phase are spherical, fixed in space and separated by a distance larger than their diameter **(Weers, 1998).** All these observations confirm that Ostwald ripening is most likely the major mechanism governing the destabilization of

T. cordifolia gum-based emulsions with high NaCl concentration. The fact that droplets are uniformly distributed both at the top and the bottom of the emulsion as showed in micrographs (**Figure 6**) reveals that even after 31 days of storage, the increase in droplet size due to Ostwald ripening is not followed by a creaming as is most often the case. This is consistent with the macroscopic appearance of the emulsions shown in **Figure 7**, which shows no evidence of apparent creaming on emulsions stored at 20 °C for 31 days.



Figure 7. Macroscopic appearance of NaCl-containing emulsions stored at 20°C for 31 days

To go further, emulsions **E2**, **E3** and **E4** were also submitted to accelerated aging conditions, and their macroscopic appearance was monitored over time as illustrated

by **Figure 8**. Results suggests that for long storage periods, emulsions **E2** and **E3** undergo a gradual creaming, keeping an emulsified layer at the top, while emulsion **E4** undoubtedly undergoes significant ripening leading to phase separation no later than after 31 days in accelerated conditions.

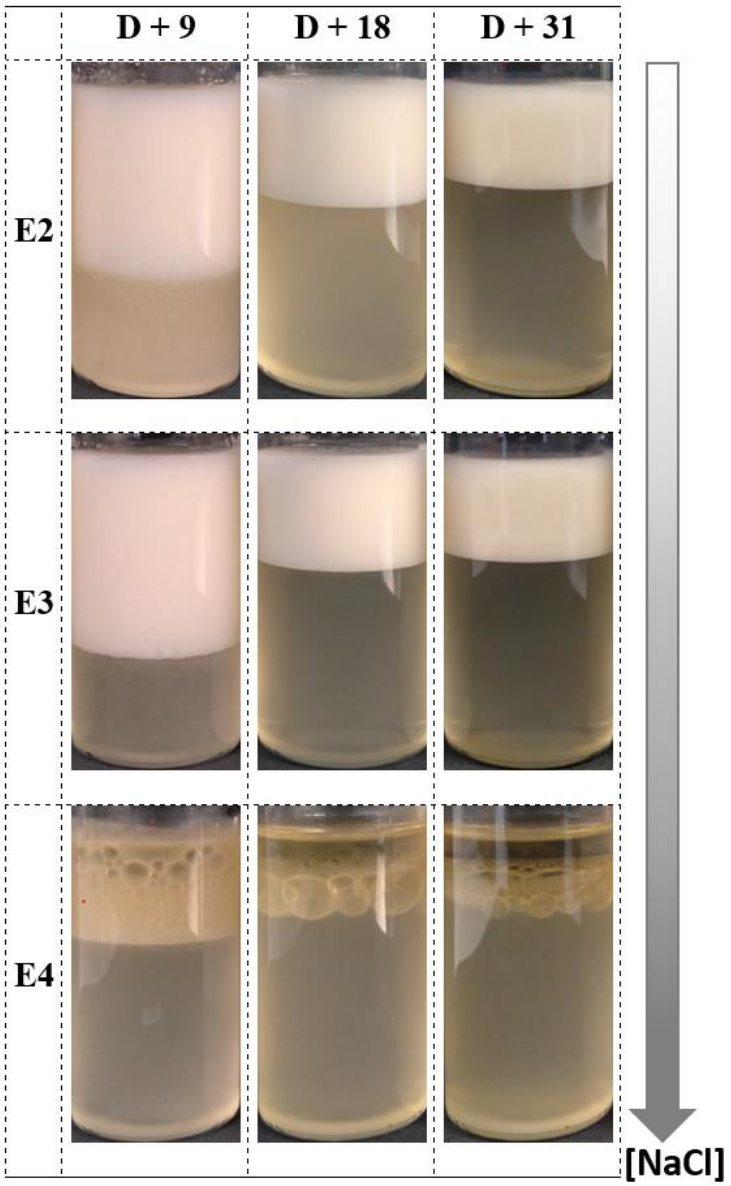


Figure 8. Macroscopic appearance of NaCl-containing emulsions stored at 40°C for 31 days

Based on these observations, the mechanisms responsible for destabilization were investigated through Static Multiple Light Scattering (SMLS) technology.

3.5. *Overview of the stability of emulsions with SMLS technique*

SMLS technique covers all the parameters affecting any dispersions including emulsions. Such a tool monitors, in a fairly simple way, the stability of an emulsion and the types of destabilization phenomena occurring in the emulsion. During monitoring, transmission and backscattering signals were recorded over the entire sample height. **Figure 9** presents the variation of the back-scattering signals (since T < 0.2%) of emulsions **E1**, **E2**, **E3**, **E4** and **E5**.

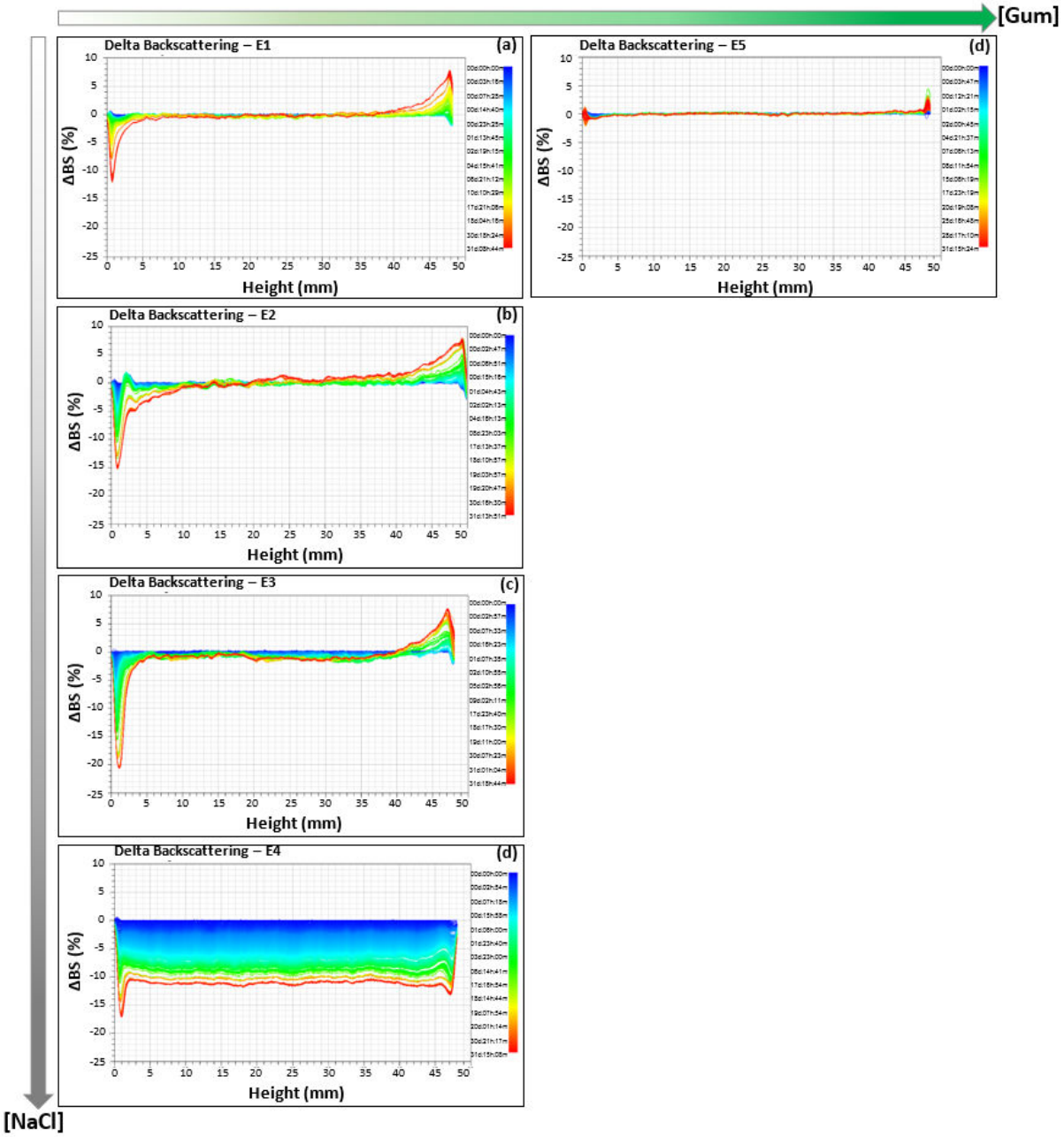


Figure 9. Delta backscattering signals of emulsions **E1 (a)**, **E2 (b)**, **E3 (c)**, **E4 (d)** and **E5 (e)** stored at 20°C for 31 days.

The interpretation of these signals according to standards described in **Figure A1,** in **Appendix A,** confirms the hypotheses emitted previously on the destabilization phenomena occurring in each of the emulsions. In this work, it can be projected that creaming and bottom clarification are the main mechanisms governing the weak destabilization process of emulsion **E1** (**Figure 9a**). In addition, ΔBS remaining unchanged for **E5**, clearly confirms that emulsions stability is enhanced as the gum concentration increases (**Figure 9d**).

The back-scattering signals of emulsions **E2** and **E3** show an intensification of creaming (**Figures 9b and 9c**), the clarification layer becoming broader as salt concentration increases (-11% for **E1**, -15% for **E2**, -21% for **E3**). When the NaCl concentration becomes sufficiently high as in emulsion **E4**, flocculation and Ostwald ripening become the main phenomena governing destabilization occurring on the entire height of the emulsion, confirming the conclusions drawn in the previous section.

The Turbiscan® Stability Index (TSI) is another tool that can be used to visualize the overall results obtained from the Turbiscan® technology. The change in TSI as a function of time leads to the destabilization kinetics of emulsions as plotted in **Figure 10.**

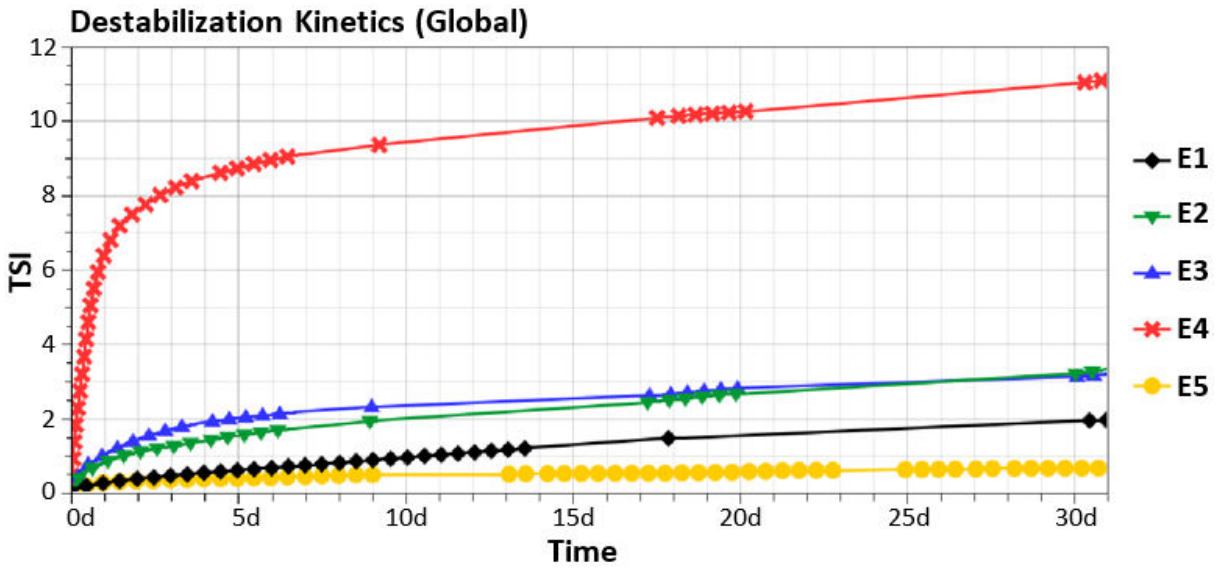


Figure 10. Turbiscan® destabilization kinetics (global) of emulsions **E1**, **E2**, **E3**, **E4** and **E5** stored at 20°C for 31 days.

The TSI values of emulsions progress as follows: TSI (E5) < TSI (E1) < TSI (E2) ≈ TSI (E3) << TSI (E4) showing that (1) the stability of emulsion is significantly increased with *T. cordifolia* gum concentration (the TSI of emulsion **E5** hardly changes over the entire period) and (2) as the concentration in NaCl increases, emulsion stability decreases. The variation is, however, insignificant as long as the salt concentration remains low (up to 10^{-2}M), hence emulsions **E2** and **E3** are stable during 31 days of storage. When there is a sufficiently high amount of NaCl as in emulsion **E4**, there is a sudden jump in the TSI value (the curve is very steep from the first day and becomes gentler afterwards) showing a sharp decrease in emulsion stability.

According to Kelvin's equation (**Eq. 5**), the solubility S of the material in a spherical droplet increases as the size of the droplet r decreases **(Tadros, 2016; Taylor, 1998)**.

$$\boldsymbol{S(r) = S(\infty)\ \exp\left(\frac{\alpha}{r}\right)} \qquad \boldsymbol{Eq.5}$$

Combining this data with the very fast destabilization kinetics observed shortly after emulsion formulation gives the following plausible destabilization mechanism for emulsion **E4**: (i) on addition of NaCl, the charge screening effect induced a drop in viscosity; (ii) the drop in viscosity enhanced turbulence in the homogenizing system, leading to an emulsion with very small droplets; (iii) small droplets, being more soluble in the continuous phase, diffuse and transfer their mass to larger droplets through an Ostwald ripening mechanism. The kinetic was so fast from the first moments following the preparation of the emulsion that these observations were not entirely recorded. The first data recorded were therefore those of the emulsion which was already undergoing ripening. However, the absence of creaming in emulsion **E4** after 31 days as shown in **Figure 7** in which the macroscopic aspect does not show any visible sign of destabilization, is curious and surprising. Indeed, the TSI value of emulsion **E4** at D + 31 (11.1) belongs to the worst score range labeled in red color corresponding to a high destabilization, visible to the eye (**Figure 11**). This contrast could result on the one hand from the increase in viscosity, as shown in **Figure 5c**, and on the other hand, from the fact that Ostwald ripening would have induced a change

in droplet density so that the density difference $\Delta\rho$ between the two liquid phases becomes negligible; thus, decreasing the creaming rate according to Stoke's law.

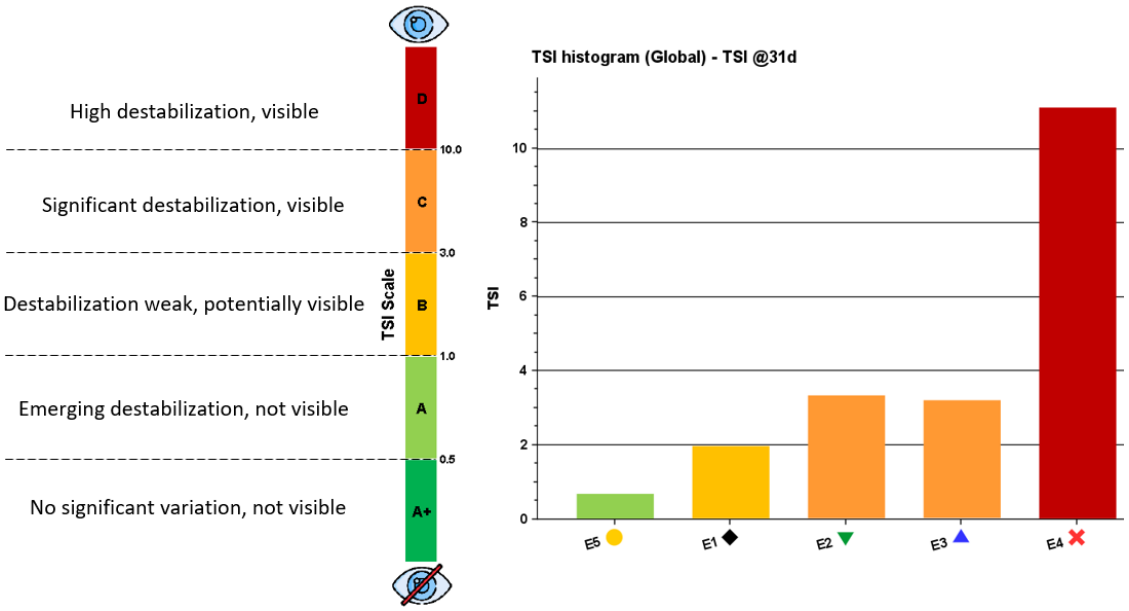


Figure 11. Turbiscan® stability index of emulsions **E1**, **E2**, **E3**, **E4** and **E5** at D + 31.

It is worth mentioning that the addition of NaCl did not affect the pH of emulsions. The pH of the salt-free emulsions as well as the salt-containing emulsions remained stable in the range of 4.4 - 4.8 throughout the study, as shown in **Table B1 in Appendix B**. This range of pH values is suitable for many applications such as food, pharmaceuticals, and cosmetics, as the natural pH of the stomach and skin are acidic and therefore these emulsions will respect their acid-base balance **(Brody, 2018; Du Plessis, Stefaniak, & Wilhelm, 2018; Lukić, Pantelić, & Savić, 2021)**.

5. Conclusion

The aim of this work was to investigate the effect of gum concentration and NaCl on the potential of *T. cordifolia* gum in the formation and stabilization of O/W emulsions and to highlight mechanisms governing this potential. Results showed that *T. cordifolia* gum has a higher ability to reduce the surface tension of water than some common commercial gums used for their surface properties. *T. cordifolia* gum showed a great potential in the formation and stabilization of O/W emulsions. This potential can be explained by different favorable mechanisms: (1) electrostatic-stabilization, (2) steric-

stabilization and (3) viscosity-induced stabilization. Efficient stabilization of O/W emulsions was demonstrated for *T. cordifolia* gum contents much lower than 1%, and emulsion stability was enhanced with gum concentration. On another note, NaCl induced a charge screening effect on the polymer which increased with salt concentration. This effect was not significant on the formation and stabilization of emulsions for moderate salt concentrations up to 10^{-2} M. In contrast, at higher NaCl concentrations up to 10^{-1} M, a sharp charge screening effect led to a salting-out which gave rise to the destabilization of emulsions through flocculation and Ostwald ripening. But curiously, even for the latter emulsion, no apparent signs of destabilization were observed after 31 days at 20°C.

From a general point of view, the outcomes of this study are promising and confirm our initial hypotheses. *T. cordifolia* gum appears as a 2-in-1 ingredient with a remarkable added value as a bio-emulsifier and stabilizer that may be useful in industries such as food, pharmaceutics or cosmetics. In addition, it can be used in low salt-containing products without significantly affecting their stability.

Moreover, this work brings a scientific contribution by highlighting a synergy of several coexisting mechanisms in the stabilization of emulsions by a polysaccharide. This is the first report that thoroughly demonstrates the potential of *T. cordifolia* gum as a bio-emulsifier and stabilizer, highlighting the associated mechanisms and some structure-property relationships.

Further studies should include a study of the effect of NaCl on emulsions with higher gum concentrations (which will imply modifying the mechanics of the emulsifying system because of the very high viscosity of the gum) and a less soluble fatty phase in order to counteract Oswald ripening. A similar study investigating the effect of gum concentration on emulsions based on highly hydrophobic oils such as paraffin oil is also under consideration. Formulation of real emulsions as well as sensory analyses are under consideration to better highlight the benefits of *T. cordifolia* gum for industrial applications.

Appendix A

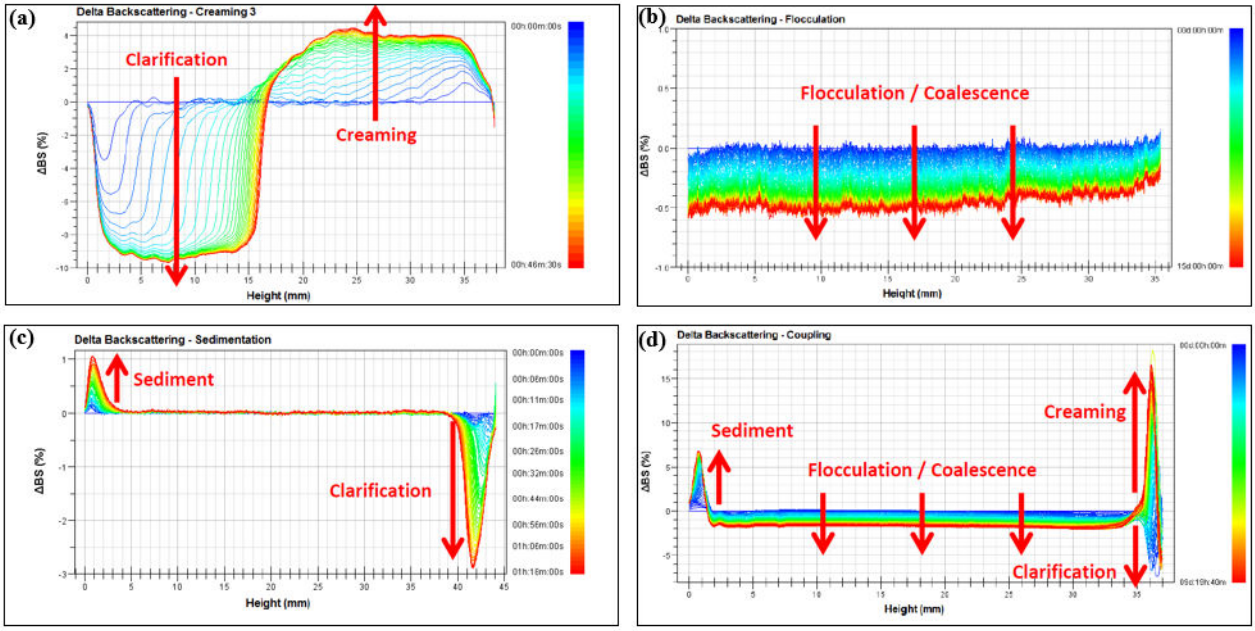


Figure A1. Different destabilization phenomena highlighted by Turbiscan® in dispersions: **(a)** creaming; **(b)** Flocculation/coalescence; **(c)** Sedimentation and **(d)** Coupling of several phenomena.

Appendix B

Table B1. pH values of emulsions during monitoring.

Emulsion	Date					
	D = 0	**D+1**	**D+3**	**D+9**	**D+18**	**D+31**
E1	4.4	4.6	4.5	4.7	4.4	4.8
E2	4.5	4.8	4.6	4.4	4.5	4.7
E3	4.6	4.8	4.6	4.5	4.6	4.6
E4	4.4	4.7	4.6	4.5	4.4	4.6
E5	4.8	4.6	4.7	4.6	4.7	4.5

Funding

This research was partially funded by the SCAC (Service de Coopération et d'Action Culturelle), a French government scholarship. The author Michèle N. FANWA thanks the SCAC for the total financial coverage of her stay in France.

Competing interests

The authors have no competing interests to declare.

CRediT author statement

Michèle N. Fanwa: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing, Visualization, Funding acquisition

Nicolas Hucher: Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision

Catherine Malhiac: Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision

Arnaud M. Y. Cheumani: Conceptualization, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision

Maurice K. Ndikontar: Writing - Review & Editing, Funding acquisition

Michel Grisel: Conceptualization, Methodology, Validation, Writing - Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition

References

APG II. (2003). An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG II. *Botanical Journal of the Linnean Society, 141*, 399–436. https://doi.org/10.1046/j.1095-8339.2003.t01-1-00158.x

Ash, M., & Ash, I. (2008). *Handbook of Pharmaceutical Additives*. (3rd ed.). New York: Synapse Information Resources, Inc.

Ash, M., & Ash, I. (2013). *Handbook of Cosmetic and Personal Care Additives*. (2nd ed.). New York: Synapse Information Resources, Inc.

Atgié, M., Masbernat, O., & Roger, K. (2019). Emulsions Stabilized by Gum Arabic: Composition and Packing within Interfacial Films. *Langmuir, 35*, 962–972. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02715

Bancroft, W.D. (1913). The Theory of Emulsification, V. *Journal of Physical Chemistry,17*, 501–519. https://doi.org/10.1021/j150141a002

Bergfreund, J., Siegenthaler, S., Lutz-Bueno, V., Bertsch, P., & Fischer, P. (2021). Surfactant Adsorption to Different Fluid Interfaces. *Langmuir, 37*, 6722–6727. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00668

Blijdenstein, T. B. J., van Winden, A. J. M., van Vlieta, T., van der Linden, E., & van Aken, G. A. (2004). Serum separation and structure of depletion- and bridging-flocculated emulsions: a comparison. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 245*, 41–48. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.07.002

Brody, T. (2018). Food effect studies In T. Brody (Ed.), *FDA's Drug Review Process and the Package Label* (pp. 35–100). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814647-7.00003-8

Brunchi, C.-E., Morariu, S., Iftime, M.-M., & Stoica, I. (2023). Xanthan gum in solution and solid-like state: Effect of temperature and polymer concentration. *Journal of Molecular Liquids, 387*, 122600. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122600

Carney, J. A. (2003). African traditional plant knowledge in the Circum-Caribbean region. *Journal of Ethnobiology, 23*, 167–185.

Chanamai, R., Horn, G., & McClements, D. J. (2002). Influence of Oil Polarity on Droplet Growth in Oil-in-Water Emulsions Stabilized by a Weakly Adsorbing Biopolymer or a Nonionic Surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science, 247*, 167–176. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8110

Cutaia, K., Chablani, L., & Zhao, F. (2018). Basics of Compounding: Vehicles for Compounded Oral Liquid Medications: A Review. *International Journal of Pharmaceutical Compounding, 22*, 480–489.

Demetriades, J., Coupland, J. N., **&** McClement, D. J. (1997). Physical Properties of Whey Protein Stabilized Emulsions as Related to pH and NaCl. *Journal of Food Science, 62*, 342–347. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1997.tb03997.x

Derjaguin, B., & Landau, L. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science, 43*, 30–59. https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L

Desplanques, S., Renou, F., Grisel, M., & Malhiac, C. (2012). Impact of chemical composition of xanthan and acacia gums on the emulsification and stability of oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids, 27*, 401–410. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.10.015

Dickinson, E. (1989). A Model of a Concentrated Dispersion Exhibiting Bridging Flocculation and Depletion Flocculation. *Journal of Colloid and Interface Science, 132*, 274–278. https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90237-3

Dickinson, E. (2009). Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids, 23*, 1473–1482. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.08.005

Du Plessis, J. L., Stefaniak, A. B., & Wilhelm K. P. (2018). Measurement of Skin Surface pH. *Current Problems in Dermatology 54*, 19–25. https://doi.org/10.1159/000489514

Fanwa, M. N., Cheumani, A. M. Y., Gügi, B., Hucher, N., Malhiac, C., Ndikontar, M. K., & Grisel, M. (2024). Extraction, characterization and concentration regimes of the natural gum from *Triumfetta cordifolia* stem bark. *Food Hydrocolloids, 152*, 109862. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.109862

Fanwa, M. N., Malhiac, C., Hucher, N., Cheumani, A. M. Y., Ndikontar, M. K., & Grisel, M. (2023). *Triumfetta cordifolia* Gum as a Promising Bio-Ingredient to Stabilize Emulsions with Potentials in Cosmetics. *Polymers*, *15*, 2828. https://doi.org/0.3390/polym15132828

Fantou, C., Comesse, S., Renou, F., & Grisel, M. (2019). Hydrophobically modified xanthan: Thickening and surface active agent for highly stable oil in water emulsions. *Carbohydrate Polymers, 205*, 362–370. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.052

Ford, L. D., Borwankar, R. P., Pechak, D., & Schwimmer B (2004). Dressings and Sauces. In S. Friberg, K. Larsson, & J. Sjöblom (Eds.), *Food Emulsions* (pp. 534-581). New York: Marcel Dekker Inc.

Formulaction. (2020). *Turbiscan Tower, User Guide* (7th ed.). Toulouse: bienvustudio

Fritz, G., Schädler, V., Willenbacher, N., & Wagner, N. J. (2002). Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions. *Langmuir, 18*, 6381–6390

Garti, N., & Leser, M. E. (2001). Emulsification Properties of Hydrocolloids. *Polymers for Advanced Technologies, 12*, 123–135. https://doi.org/10.1002/1099-1581(200101/02)12:1/23.0.CO;2-0

Guo, M. Q., Hu, X., Wang, C., & Ai, L. (2017). Polysaccharides: Structure and Solubility. In Z. Xu (ed.), *Solubility of Polysaccharides* (pp. 7–21). IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.71570

Hasnain, M. S., & Nayak, A. K. (2019). *Natural Polysaccharides in Drug Delivery and Biomedical Applications*. Academic Press.

Hequet, V., Le Corre, M., Rigault, F., & Blanfort V. (2009). Les espèces exotiques envahissantes de Nouvelle-Calédonie. Convention IRD n° 3700 (pp. 17–61).

Huang, X., Kakuda, Y., & Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: Particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids, 15*, 533–542. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00091-1

Huo, T. L. (1998). The Effect of Dynamic Surface Tension on Oxygen Transfer Coefficient in Fine Bubble Aeration System. PhD. Thesis, University of California, USA.

Imeson, A. (Ed.) (2010). *Food Stabilisers, Thickeners and Gelling Agents* (1st ed.). West Sussex: Blackwell Publishing Ltd. https://doi.org/10.1002/9781444314724

Jiofack, R. B. T. (2012). *Triumfetta cordifolia*. In M. Brink, & E. G. Achigan-Dako, (Eds.), *Plant Resources of Tropical Africa 16. Fibres* (pp. 440–443). Wageningen : PROTA Foundation/CTA.

Jouquand, C., Aguni, Y., Malhiac, C., & Grisel, M. (2008). Influence of chemical composition of polysaccharides on aroma retention. *Food Hydrocolloids*, *22*, 1097–1104. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.06.001

Kaushal, D., & Upadhyaya, N. (2022). Review on Ointment. *International Journal of Pharmaceutical Sciences & Medicine, 7*, 30–38. https://doi.org/10.47760/ijpsm.2022.v07i10.003

Latham, P., & Mbuta A. K. K. (2014). *Plantes utiles du Bas-Congo, République Démocratique du Congo* (3rd ed.). Kinshasa: Mystole Publications (pp. 349–350).

Lay, K. (1950). The American species of *Triumfetta* L. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, *37*, 317–318.

Lukić, M., Pantelić, I., & Savić, S. D. (2021). Towards Optimal pH of the Skin and Topical Formulations: From the Current State of the Art to Tailored Products. *Cosmetics, 8*, 69. https://doi.org/10.3390/cosmetics8030069

Martin, M. J., Trujillo, L. A., Garcia, M. C., Alfaro, M. C., & Muñoz, J. (2018). Effect of emulsifier HLB and stabilizer addition on the physical stability of thyme essential oil emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39, 1627–1634. https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1459677

McClements, D. J. (2007). Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability. *Critical reviews in food science and nutrition*, *47*, 611–649. https://doi.org/10.1080/10408390701289292

McClements, D. J. (2016). *Food emulsions: principles, practices, and techniques* (3rd ed). Boca Raton: CRC Press (Chapter 12). https://doi.org/10.1201/b18868

Mezger, T. G. (2020). *Rhéologie Appliquée: Sur la route de la rhéologie avec Joe Flow* (3rd ed). Graz : Anton Paar GmbH (Chapter 4).

Miao, Q., Jiang, H., Gao, L., Cheng, Y., Xu, J., Fu, X., & Gao X. (2018). Rheological Properties of Five Plant Gums. *American Journal of Analytical Chemistry, 9*, 210–223. https://doi.org/10.4236/ajac.2018.94017

Moreira, R., Chenlo, F., Silva, C., Torres, M. D., Díaz-Varela, D., Hilliou, L., & Argence, H. (2012). Surface tension and refractive index of guar and tragacanth gums aqueous dispersions at different polymer concentrations, polymer ratios and temperatures. *Food Hydrocolloids, 28*, 284–290. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.01.007

Muñoz, J., Rincón, F. C., Alfaro, M. C., Zapata, I., Fuente, J. D., Beltrán, O., & Pinto, G. L. (2007). Rheological properties and surface tension of *Acacia tortuosa* gum exudate aqueous dispersions. *Carbohydrate Polymers, 70*, 198–205. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.03.018

Nash, J. J., & Erk, K. (2017). Stability and Interfacial Viscoelasticity of Oil-Water Nanoemulsions Stabilized by Soy Lecithin and Tween 20 for the Encapsulation of Bioactive Carvacrol. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 517*, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.056

Nayak, A.K., Hasnain, M.S., Dhara, A.K., & Pal, D. (2021). Plant Polysaccharides in Pharmaceutical Applications. In D. Pal, A. K. Nayak (Eds.), *Bioactive Natural Products for Pharmaceutical Applications. Advanced Structured Materials* (pp. 93–125). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-54027-2_3

Neves, A. R., Faria, R., Biswas, S., & Costa, D. (2023). Plant polysaccharides in formulation coating. In Nayak A. K., Hasnain M. S., Pal D. (Eds.), *Plant Polysaccharides as Pharmaceutical Excipients* (pp. 391–413). Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90780-4.00010-3

Picton, L., Bataille, I., & Muller, G. (2000). Analysis of a complex polysaccharide (gum arabic) by multi-angle laser light scattering coupled on-line to size exclusion chromatography and flow field flow fractionation. *Carbohydrate Polymer, 42*, 23–31.

https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00139-3

Randall, C., Phillips, G. O., & Williams, P. A. (1988). The role of the proteinaceous component on the emulsifying properties of gum Arabic. *Food Hydrocolloids, 2*, 131–140. https://doi.org/10.1016/S0268-005X(88)80011-0

Ruffo C. K., Birnie A., & Tengnäs B. (2002). *Edible wild plants of Tanzania*. Nairobi: RELMA/Sida, (pp. 668–669).

Rye, B. L. (1994). A contribution to the taxonomy of the Tiliaceae of Western Australia. *Nuytsia, 9*, 415–420.

Sabbagh, I., & Delsanti, M. (2000). Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations: Specific interaction effect. *The European Physical Journal E, 1*, 75–86. https://doi.org/10.1007/s101890050009

Saha, A., Tyagi, S., Gupta, R. K., & Tyagi, Y. K. (2017). Natural gums of plant origin as edible coatings for food industry applications. *Critical Reviews in Biotechnology, 37*, 959–973. https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1286449

Saidou, C. (2012). Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* (Tiliacée) et de *Bridelia thermifolia* (Euphorbiacée). Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France/Université de Ngaoundéré, Cameroun, pp. 87–140.

Saïdou, C., Panyo'o, A. E., Yadang, G., Nguimbou, R.M., Aboubakar, & Ndjouenkeu, R. (2021). Functional & rheological properties of wheat-cassava dough & bread with partial substitution of gluten by *T. cordifolia* gums. *International Journal of Engineering Research and Applications, 11*, 35–46.

Saidou, C., Tchatchueng, J. B., Ndjouenkeu, R., & Roux, D. C. D. (2011). Extraction and Partial Characterisation of Hydrocolloid Gums from Some African Legumes. *Journal of Food Engineering*, *7*, 1–8. https://doi.org/10.2202/1556-3758.1898

Santos, J., Calero, N., Trujillo-Cayado, L. A., Garcia, M. C., & Muñoz, J. (2017). Assessing differences between Ostwald ripening and coalescence by rheology, laser diffraction and multiple light scattering. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, *159*, *405-411*. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.08.015

Savary, G., Grisel, M., & Picard, C. (2016). Cosmetics and Personal Care Products. In O. Olatunji (Ed.), *Natural polymers: Industry Techniques and Applications* (pp. 219-260). Cham: Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26414-1_8

Savary, G., Hucher, N., Bernadi, E., Grisel, M., & Malhiac, C. (2010). Relationship between the emulsifying properties of Acacia gums and the retention and diffusion of aroma compounds. *Food Hydrocolloids*, *24*, 178–183. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.09.003

Saxena, N., & Mandal, A. (2022). *Natural Surfactants: Application in Enhanced Oil Recovery.* Cham: Springer (Chapter 2). https://doi.org/10.1007/978-3-030-78548-2

Semenov, A. N., & Shvets, A. A. (2015). Theory of colloid depletion stabilization by unattached and adsorbed polymers. *Soft Matter*, *11*, 8863–8878. https://doi.org/10.1039/C5SM01365H

Shimadzu Coorporation. (2022). *Fraunhofer Diffraction Theory and Mie Scattering Theory*. Retrieved from https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/lesson13.html . Accessed November 4, 2022.

Sikora, E. (2019). Cosmetic Emulsions: Monograph. Krakow: Wydawnictwo PK.

Tadros, T. F. (2013). Emulsion Formation, Stability, and Rheology. In T. F. Tadros (Ed.), *Emulsion formation and stability* (pp. 1–75). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/9783527647941.ch1

Tadros, T. F. (2016). *Emulsions: Formation, Stability, Industrial Applications*. Berlin: De Gruyter. https://doi.org/10.1515/9783110452242

Taormina P. J. (2010). Implications of salt and sodium reduction on microbial food safety. *Critical reviews in food science and nutrition*, *50*(3), 209–227. https://doi.org/10.1080/10408391003626207

Taylor, P. (1998). Ostwald ripening in emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, *75*, 107–163. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00035-9

TRIOS. (2022). *Online help*. Retrieved from http://www.ifug.ugto.mx/~labblanda/manuales/TRIOS_Help_DHR-AR.htm (accessed on 20th February 2022).

van Aken, G. A. (2006). Polysaccharides in Food Emulsions. In A. M. Stephen, G. O. Phillips, & P. A. Williams (Eds.), *Food Polysaccharides and Their Applications* (pp. 521–539). Boca Raton: CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420015164

Verwey, E. J. W., & Overbeek J. T. G. (1948). *Theory of the stability of lyophobic colloids. The interaction of sol particles having an electric double layer*. New York: Elsevier.

Wang, H., Williams, P. & Senan, C. (2014). Synthesis, characterization and emulsification properties of dodecenyl succinic anhydride derivatives of gum Arabic. *Food Hydrocolloids, 37,* 143–148. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.10.033

Weber, F. E., Taillie, S.A., & Stauffer, K. R. (1974). Functional characteristics of Mustard mucilage. *Journal of Food Science, 39*, 461–466. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1974.tb02925.x

Wee, M. S., Matia-Merino, L., & Goh, K. K. (2015). The cation-controlled and hydrogen bond-mediated shear-thickening behaviour of a tree-fern isolated polysaccharide. *Carbohydrate Polymers*, *130*, 57–68. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.086

Weers, J. G. (1998). Molecular diffusion in emulsions and emulsion mixtures; In B. P. Binks, (Ed.) *Modern aspects of emulsion science* (pp. 292–327). Cambridge: RSC.

Williams, P. A. & Phillips, G. O. (2003). GUMS | Properties of Individual Gums. In B. Caballero, L. C. Trugo, P. M. Finglas (Eds.), *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (pp. 2992–3001). California: Academic Press. https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00573-3

Woguia, A. L., Ngondi, J. L., Boudjeko, T., Rihouey, C., & Oben, E. J. (2012). Hypolipidemic and antioxidative effects of Dika Nut (*Irvingia gabonensis*) seeds and Nkui (*Trimphetta cordifolia*) stem bark mucilages in Triton WR-1339 induced hyperlipidemic Rats. *Food Science and Biotechnology, 21*, 1715–1721. https://doi.org/10.1007/s10068-012-0228-5

Wu, Y., Cui, W., Eskin, N. A. M., & Goff, H. D. (2009). An investigation of four commercial galactomannans on their emulsion and rheological properties. *Food Research International, 42*, 1141–1146. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2009.05.015

Wu, Y., Eskin, M., Cui, S., & Pokharel, B. (2015). Emulsifying properties of water soluble yellow mustard mucilage: A comparative study with gum Arabic and citrus pectin. Food Hydrocolloids, 47, 191-196. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.020

Xia, S., Zhang, L., Davletshin, A., Li, Z., You, J., & Tan, S. (2020). Application of Polysaccharide Biopolymer in Petroleum Recovery. *Polymers, 12*, 1860. https://doi.org/10.3390/polym12091860

Yao, Y., & Xu, B. (2022). Skin health promoting effects of natural polysaccharides and their potential application in the cosmetic industry. *Polysaccharides*, *3*, 818–830. https://doi.org/10.3390/polysaccharides3040048

Zhang, W., Xu, X., Zhao, X., & Zhou, G. (2022). Insight into the oil polarity impact on interfacial properties of myofibrillar protein. *Food Hydrocolloids, 128*, Article 107563. https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107563

Récapitulatif de la publication n° 4

Dans cette quatrième et dernière publication, l'effet de la concentration de gomme d'une part, et celui du NaCl (sel présent dans de nombreux additifs) d'autre part, sur les propriétés des émulsions à base de gomme de *T. cordifolia*, ont été étudiés. Ceci dans le but de mieux élucider le rôle réellement joué par la gomme, de prendre en compte la nature complexe des ''vraies'' émulsions et d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu dans la formation et la stabilisation de ces émulsions. Dans un premier temps, les propriétés de surface et l'influence de ces paramètres ont été étudiées sur les solutions aqueuses de gomme avant de s'étendre par la suite aux systèmes émulsionnés. Pour un début, ces paramètres ont été testés sur l'émulsion à base d'huile de cocoglycérides et 0,2% de gomme de *T. cordifolia*. L'influence de la concentration de gomme a été étudiée en doublant la concentration, soit 0,4%. Quant à l'influence de l'ajout de sel, NaCl a été introduit à partir de la phase aqueuse à 3 concentrations : 10^{-3}, 10^{-2}, et 10^{-1} M. Comme dans les autres cas, ces émulsions ont été caractérisées et suivies dans le temps à l'aide de méthodes macroscopiques et microscopiques décrites au chapitre 6 de ce manuscrit.

Les résultats obtenus en solutions aqueuses démontrent **de très bonnes propriétés de surface de la gomme de *T. cordifolia*, qui à seulement 0,2% m/m, abaisse la tension superficielle de l'eau d'environ 40%,** une magnitude bien plus élevée que celles de nombreuses autres gommes, y compris celles réputées pour leurs propriétés de surface à l'exemple des gommes acacia et adragante. De plus, le **taux de protéines quasiment nul** dans cette gomme prouve que ces propriétés de surfaces sont intrinsèques à la gomme dont la structure présente une ambivalence hydrophile (conférée par les groupements -OH, -COOH ou COO^-) et hydrophobe (liée aux groupements-OAc et éventuellement -COOMe) et donc un **caractère amphiphile** qui est une explication plausible aux propriétés observées. Par ailleurs les mesures d'écoulement ont permis de mettre en évidence des **propriétés viscosifiantes assez marquées de la gomme, capable d'élever la viscosité de l'eau à 5,3 Pa·s à 0,2% m/m et jusqu'à 19,8 Pa·s lorsque cette concentration est doublée** ; effet également présent en émulsions.

Les résultats obtenus en émulsions démontrent un **effet favorable de la concentration en gomme sur la stabilité des émulsions à base de gomme de *T. cordifolia***. En effet, contrairement à l'émulsion E1 (émulsion à base d'huile de cocoglycérides et 0,2% m/m de gomme) qui présentait déjà une bonne stabilité mais pour laquelle une tendance au crémage a été révélée par SLMS, **l'émulsion plus concentrée en gomme n'a présenté aucun signe de déstabilisation**, avec notamment aucune évolution de la distribution de taille des gouttelettes, ni du signal de rétrodiffusion. De même, en vieillissement accéléré, l'émulsion plus concentrée en gomme a présenté une stabilité bien meilleure, démontrant ainsi le rôle effectif de la gomme en tant qu'émulsifiant et stabilisant.

L'ensemble de ces observations a permis de conclure que la formation et la stabilisation d'émulsions par la gomme de *T. cordifolia* s'opère par la synergie de trois principaux mécanismes : **(1)** une contribution par **stabilisation électrostatique**, à travers la double couche électrique induite par la nature chargée de la gomme (**cf chapitre 3**) ; **(2)** une contribution par **stabilisation stérique**, induite par les propriétés de surface de la gomme qui la rendent capable de s'adsorber à la surface des gouttelettes, avec un taux de recouvrement qui croît avec la concentration de gomme introduite ; **(3)** une contribution induite par la **viscosité de la gomme,** avec un effet qui s'intensifie à mesure que la concentration de gomme augmente, de sorte que la mobilité des gouttelettes se trouve de plus en plus ralentie. En effet, les gammes de concentrations utilisées sont celles pour lesquelles le système est enchevêtré, et les enchevêtrements deviennent de plus en plus rigides à mesure que la concentration augmente, piégeant les gouttelettes en empêchant/retardant leur mobilité. Tous ces aspects démontrent clairement le potentiel de la gomme de *T. cordifolia* **en formulation puisqu'elle assure à la fois les fonctions d'émulsifiant et de stabilisant en émulsions**.

Par ailleurs, l'étude de l'ajout du sel NaCl en émulsions a révélé un **effet très peu significatif pour des quantités modérées (10^{-3} et 10^{-2} M)** et un **effet prononcé à plus forte concentration (10^{-1} M)**. Globalement, l'ensemble des émulsions contenant NaCl n'ont présenté aucun signe visuel de déstabilisation, y compris l'émulsion la plus concentrée en sel (**cf Figure 7,**

publication n° 4). La SMLS est venue cependant apporter plus de précisions à l'échelle microscopique, montrant qu'**en concentrations modérées**, bien que l'effet soit peu significatif, **l'ajout de NaCl tend à intensifier le phénomène de crémage** des émulsions avec notamment une intensification du pic de clarification (**cf Figures 9a, 9b et 9c, publication n°4**) tandis qu'**à plus forte concentration (10^{-1} M)** le crémage devient absent, **la floculation et le mûrissement d'Oswald devenant les mécanismes majeurs de déstabilisation.** Dans ce dernier cas, on s'attendrait à avoir des signes de déstabilisation très poussés visibles à l'œil ; ce qui n'est curieusement pas le cas (**cf Figure 7, publication n° 4**). Ce curieux contraste résulterait d'une part de l'augmentation de la viscosité au cours du temps (**Figure 5c, publication n° 4**) et d'autre part du fait que le mûrissement d'Ostwald aurait induit un changement de la densité des gouttelettes de sorte que la différence de densité $\Delta\rho$ entre les deux phases liquides devienne négligeable, éliminant ainsi le crémage d'après la loi de Stokes.

Complément de discussion

Tout comme les sels de sodium, de nombreux sels d'aluminium sont largement utilisés dans les industries cosmétique, pharmaceutique et alimentaire comme additifs. On peut citer entre autres le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ utilisé comme antiseptique et anti-transpirant dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques, coagulant et floculant dans le traitement de l'eau ; le chlorure d'aluminium hexahydrate $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, utilisé comme astringent topique ; l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ utilisé comme émollient, humectant, agent de contrôle de la viscosité dans les cosmétiques, colorant alimentaire et pharmaceutique, liant protéique dans les produits pharmaceutiques oraux, astringent, antiacide gastrique, abrasif dans les dentifrices, utilisé également dans les anti-transpirants et antisudorifiques ; le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, utilisé comme coagulant et floculant, désodorisant, décolorant, agent raffermissant dans les produits pharmaceutiques otiques, antiseptique, astringent et détergent dans les antisudorifiques et les traitements de la peau, agent anti-transpirant et agent déodorant dans les cosmétiques ; l'acétate d'aluminium $Al(CH_3COO)_3$, utilisé comme antiseptique, astringent, pansement humide pour inflammations cutanées, anti-transpirant ; le stéarate d'aluminium $CH_3(CH_2)_{16}COOAl(OH)_2$, utilisé comme émollient et stabilisateur d'émulsions, opacifiant et viscosifiant dans les cosmétiques, gélifiant dans les produits pharmaceutiques, émulsifiant, stabilisateur et anti-agglomérant dans les aliments, agent de suspension, adhésif et colorant pour emballages alimentaires (**Ash, & Ash, 2008 ; 2013**). Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à étudier l'impact qu'aurait l'ajout d'un sel d'aluminium aux émulsions stabilisées par la gomme de *T. cordifolia*, en l'occurrence, le sel d'aluminium chlorure.

Dans un premier temps, l'effet de $AlCl_3$ sur la viscosité des solutions de gomme à 0,2% m/m a été testé, et par la suite, les émulsions ont été préparées d'après le même protocole que celles en présence de NaCl (décrit dans la publication n° 4) et suivies dans le temps de la même manière. Deux concentrations salines ont été testées : $AlCl_3$ 10^{-4} M (Emulsion E6) et $AlCl_3$ 5×10^{-4} M (Emulsion E7).

L'effet de $AlCl_3$ sur la viscosité des solutions aqueuses de gomme de *T. cordifolia* à 0,2% m/m est illustré à la **Figure 21**.

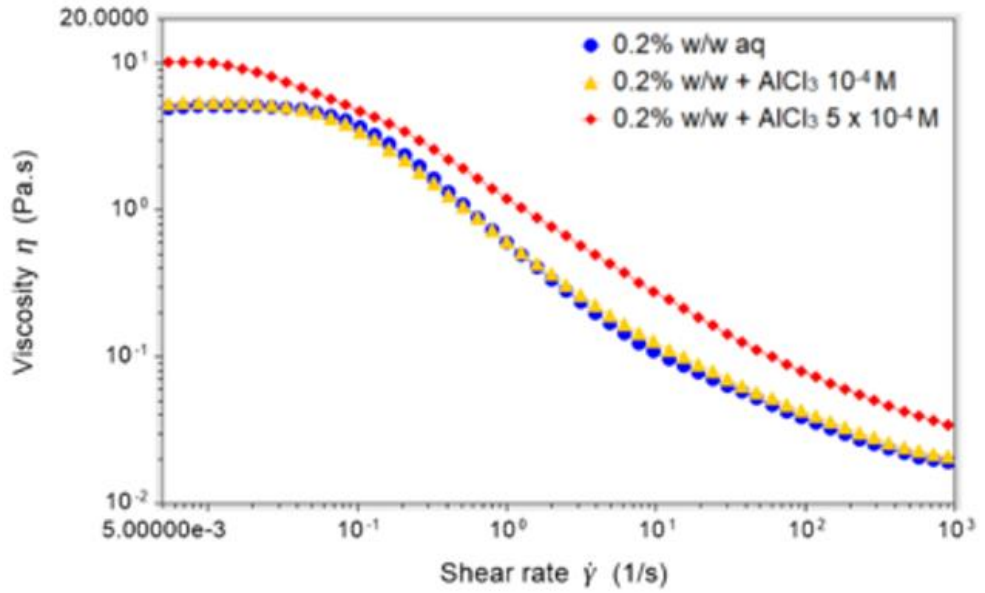


Figure 21 : Effet de $AlCl_3$ sur la viscosité des solutions de gomme de *T. cordifolia* à 0,2% m/m

L'ajout d'$AlCl_3$, même en petites quantités, a significativement augmenté la viscosité de la solution de gomme, passant de 5,2 ± 0,2 Pa·s (sans sel) à 5,39 ± 0,03 Pa·s ($AlCl_3$ 10^{-4} M) puis à 11,48 ± 0,02 Pa·s ($AlCl_3$ 5×10^{-4} M). Cet effet peut s'expliquer par la capacité du cation trivalent Al^{3+} à se lier à de nombreux carboxylates par complexation, ce qui conduit à un réseau tridimensionnel tel que démontré dans la **publication n° 2**. La formation d'un tel réseau réduit la facilité de reptation des chaînes les unes sur les autres, rendant l'écoulement difficile et augmentant ainsi la viscosité. Cet effet est une tendance commune à plusieurs polyélectrolytes en présence d'ions multivalents (**Sabbagh, 1997 ; Wittmer, Johner, & Joanny, 1995**).

La **Figure 22** présente l'effet du sel trivalent $AlCl_3$ sur les propriétés des émulsions à base de gomme de *T. cordifolia*.

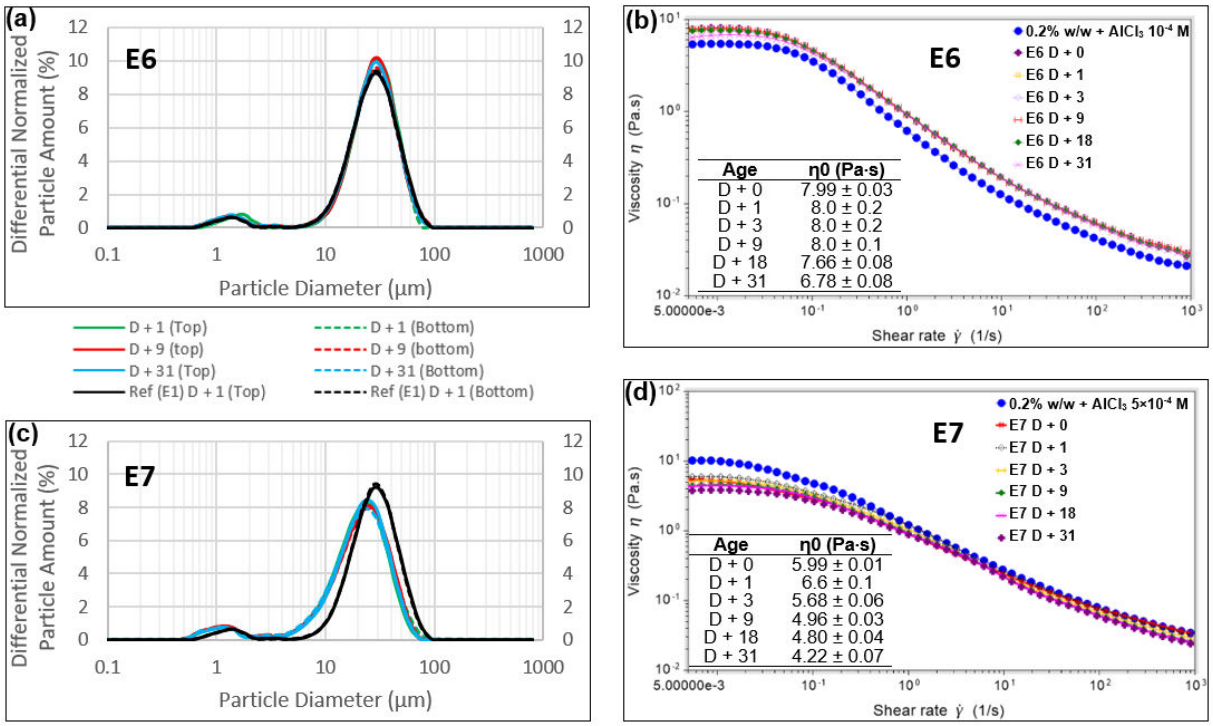


Figure 22 : Effet de $AlCl_3$ 10^{-4} M (E6) et 5×10^{-3} M (E7) sur le mélange huile de cocoglyceride-eau émulsifié et stabilisé par la gomme de *T. cordifolia* 0,2% m/m sur une période de 31 jours à 20 °C. **(a)** aspect macroscopique ; **(b)** distribution de la taille des particules ; **(c)** courbes de viscosité.

L'émulsion E6 se comporte de manière très similaire à l'émulsion E1 (**Figure 22a**). La quantité de sel ajoutée semble donc trop faible pour produire un effet significatif sur les propriétés de l'émulsion. Par ailleurs, l'ajout d'une quantité plus importante d'$AlCl_3$ affecte l'émulsion en diminuant la taille des gouttelettes d'huile dispersées, comme le montre la distribution de la taille des gouttelettes (**Figure 22c**). La diminution de la taille des gouttelettes peut être attribuée à une contribution mécanique car contrairement à ce qui a été démontré à la **Figure 21** (l'ajout d'$AlCl_3$ à la solution de gomme augmente la viscosité grâce à la capacité du cation Al^{3+} à se complexer aux groupements carboxylates pour former un réseau tridimensionnel), la viscosité de l'émulsion E7 en présence d'$AlCl_3$ 5×10^{-4} M présente plutôt une viscosité faible par rapport à l'émulsion E1 sans sel. Ceci suggère que le réseau tridimensionnel constitué lors de l'ajout d'AlCl3 n'est pas assez solide pour résister au cisaillement durant l'émulsification. Cette diminution de la viscosité contribue donc à augmenter la turbulence du système en accord avec le nombre de Reynolds, ce qui entraîne une diminution de la distribution de la taille des gouttelettes, tel qu'observé à la **Figure 22c**. Sous un autre angle, les solutions aqueuses de gomme de *T. cordifolia* sont très filandreuses,

ce qui en fait des fluides auto-versants. Le fait que ces solutions s'écoulent en bloc tend logiquement à réduire la turbulence de l'écoulement. En présence d'$AlCl_3$, elles perdent ce caractère filandreux (quoique devenant plus visqueuses sous l'effet de la tendance à la gélification), ce qui tend à faciliter la dispersion, conduisant à des gouttelettes plus petites.

La **Figure 23** ci-dessous présente la cinétique de déstabilisation de ces émulsions dans le temps.

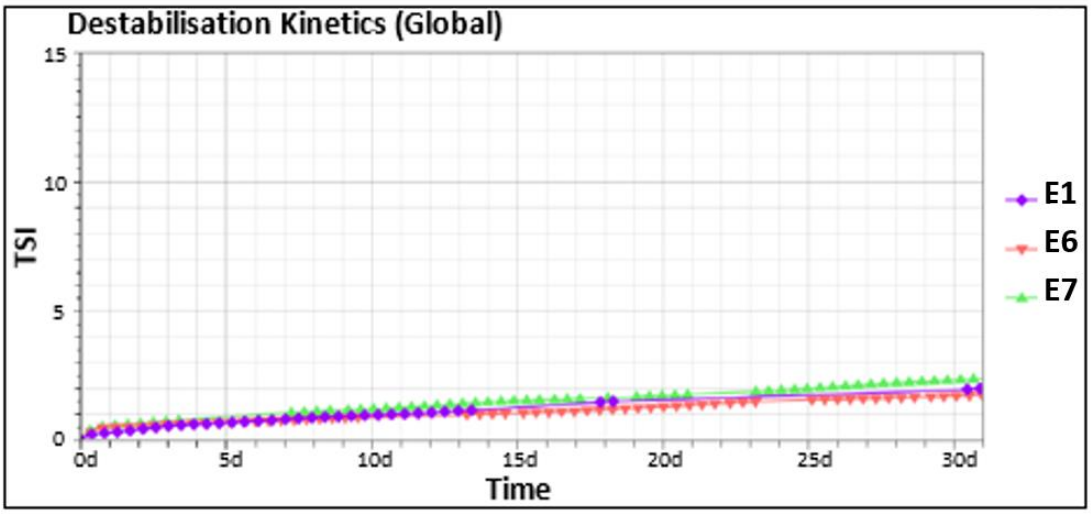


Figure 23 : Comparaison de la cinétique de déstabilisation des émulsions sans sel ajouté et en présence d'$AlCl_3$ durant 31 jours

Il n'y a pas de différence significative entre la cinétique de déstabilisation de l'émulsion E1 et celles des émulsions E6 et E7. En dehors de la diminution de la viscosité et la diminution de la distribution de la taille des gouttelettes précédemment mentionnées dans le cas de l'émulsion E7, on peut conclure que les quantités d'$AlCl_3$ ajoutées semblent être très faibles pour percevoir clairement son impact sur la stabilité des émulsions. Il convient de noter que la quantité d'$AlCl_3$ ajoutée a été limitée car la présence de ce sel dans l'eau à fortes concentrations réduit la solubilité de la gomme. Pour étudier l'effet de plus grandes quantités d'$AlCl_3$, il pourrait être judicieux de solubiliser la gomme dans l'eau avant d'ajouter le sel, sachant que la marge ne sera pas non plus infinie puisque la gomme précipite lorsque la quantité d'$AlCl_3$ ajoutée dépasse une valeur seuil (**cf publication n° 2**).

References

Ash, M., & Ash, I. (2008). *Handbook of Pharmaceutical Additives*. (3rd ed.). Synapse Information Resources, Inc.

Ash, M., & Ash, I. (2013). *Handbook of Cosmetic and Personal Care Additives*. (2nd ed.). Synapse Information Resources, Inc.

Wittmer, J., Johner, A., & Joanny, J. F. (1995). Precipitation of Polyelectrolytes in the Presence of Multivalent Salts. *Journal de Physique II, 5,* 635–654. https://doi.org/10.1051/jp2:1995154

Sabbagh, I., (1997). *Stabilité de polymères anioniques en présence de cations multivalents*. [Thèse de Doctorat, Université Denis Diderot Paris VII]. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/47/126/47126579.pdf

Conclusion du chapitre 9

Dans ce chapitre traitant de la valorisation de la gomme de *T. cordifolia* en formulation d'émulsions, un protocole simple et sans chauffage a été adopté, avec le choix d'ingrédients verts et de formules minimalistes. Les effets de la composition et de la nature de la phase grasse en termes de tension interfaciale/polarité ont été évalués dans un premier temps sur des émulsions formulées à partir de 0,2% m/m de gomme (**Publication n° 3**), conduisant à la conclusion selon laquelle la stabilité des émulsions à base de la gomme de *T. cordifolia* serait renforcée par des huiles à faible IFT (polarité élevé) pouvant agir comme co-émulsifiant. Ces observations couplées à la très faible concentration de gomme utilisée dans ces émulsions ont engendré l'hypothèse selon laquelle l'augmentation de la concentration de gomme permettrait entre autres un meilleur recouvrement des gouttelettes et donc une meilleure stabilisation de l'émulsion. La vérification de cette hypothèse en **Publication n° 4**, a permis de la confirmer, démontrant ainsi le double rôle de la gomme de *T. cordifolia* comme émulsifiant et stabilisant. Cela suggère dans les prochains travaux de mener des essais avec les huiles à moyenne et forte IFT, en présence d'une plus grande concentration de gomme, de manière à favoriser le recouvrement total des gouttelettes et de renforcer l'épaisseur du film enveloppant. Il sera important dans ce cas de revoir la dynamique du système émulsionnant en jouant par exemple sur la vitesse de cisaillement, la température de formulation… afin de réduire l'effet limitant de fortes viscosités.

Par ailleurs, l'étude de l'ajout de NaCl aux émulsions à base de la gomme de *T. cordifolia* a montré que l'ajout de ce sel a un effet négatif sur la stabilité de ces émulsions, effet qui reste très négligeable pour des concentrations modérées allant jusqu'à 10^{-2} M, et devient prononcé aux concentrations plus élevées (10^{-1} M) avec néanmoins une absence de signes de déstabilisation au plan macroscopique. Ceci a permis de conclure que la gomme de *T. cordifolia* peut bien être utilisée comme émulsifiant et stabilisant dans des formulations plus complexes renfermant des quantités modérées de NaCl. Pour ce qui est de l'effet de l'ajout du sel $AlCl_3$, les concentrations étudiées étaient très faibles pour apprécier clairement l'impact de ce sel sur la stabilité des émulsions.

Conclusion partie 3

Dans cette dernière partie du manuscrit, l'ensemble des résultats obtenus de l'étude de la gomme de *T. cordifolia* ont été discutés : de l'extraction aux essais de valorisation, en passant par des caractérisations chimiques, physico-chimiques et rhéologiques, de nombreuses propriétés intéressantes de la gomme ont pu être démontrées.

- Pour ce qui est du volet récolte et extraction, le protocole développé dans ce manuscrit a permis un très bon contrôle de la chaîne de production, permettant d'obtenir la gomme dans un état de haute pureté et avec un très bon rendement. La variation des périodes de récoltes a permis de démontrer la reproductibilité très marquée de ce protocole d'extraction qui produit des lots de gomme aux caractéristiques bien superposables.

- Pour ce qui est du volet caractérisation, les expériences d'analyses élémentaires, et d'analyse des sucres ont révélé la nature polyélectrolyte de la gomme liée à la présence d'acides uroniques, avec une prédominance de cations divalents, en accord avec la littérature. Les analyses en solution quant à elles ont permis de délimiter clairement les régimes de concentration de la gomme et ont révélé ses propriétés texturantes, avec une viscosité intrinsèque relativement élevée et un caractère de gel faible en solutions concentrées. Elles ont par ailleurs démontré le déploiement d'interactions associatives au sein des solutions de gomme, débouchant sur des propriétés antithixotropes. En outre, les propriétés de surface des solutions de gomme ont été démontrées, avec une très bonne capacité d'abaissement de la tension superficielle.

- Au volet valorisation, des essais de formulation d'émulsion ont permis de démontrer le potentiel émulsifiant et stabilisant de la gomme, un potentiel qui s'accroît avec la polarité de la phase grasse, mais aussi avec la concentration de gomme présente dans l'émulsion. L'étude de la stabilité de ces émulsions en présence de sels ajoutés a révélé

un effet peu significatif dans le cas de NaCl jusqu'à des concentrations de l'ordre de 10^{-2} M.

L'ensemble de ces informations a permis de proposer quelques mécanismes de stabilisation de la gomme de *T. cordifolia* qu'il serait judicieux de clarifier en approfondissant davantage l'étude des propriétés de la gomme en solution aqueuse d'une part, et celles en émulsions d'autre part.

Conclusion générale & Perspectives

Conclusion générale et perspectives

Avant tout, il est important de rappeler que ce travail s'inscrit dans la **recherche d'alternatives vertes** pouvant valablement substituer les polymères synthétiques et contribuer à satisfaire la **demande grandissante en ingrédients naturels** pour de nombreuses industries intéressées à développer des formulations limitant l'usage d'ingrédients pétrosourcés. La motivation première de nos recherches était donc d'explorer une ''nouvelle ressource'' de la biomasse à savoir **la gomme de *T. cordifolia***, jusque-là très peu étudiée, afin avant tout d'accroître l'état des connaissances et, finalement, de démontrer son potentiel de valorisation. Ainsi, à l'issue de ce travail consacré à l'étude de la gomme de *T. cordifolia*, plus précisément son extraction, sa caractérisation et sa valorisation, nous proposons un bilan des nombreux résultats obtenus.

En premier lieu, le fondement même de cette étude reposait sur la nécessité de disposer d'une ressource botanique parfaitement identifiée, permettant de disposer d'un matériau de départ sans ambiguïté au plan de l'origine et de l'espèce végétale, assurant ainsi une collecte sûre. Cette étape, cruciale pour la suite du travail, a été rendue possible par une véritable enquête et la sollicitation d'experts de terrain reconnus. Une fois assurés du sourcing de la matière végétale, après récolte manuelle de plusieurs lots menée par la doctorante elle-même, il s'agissait de concevoir un protocole d'extraction contrôlé, fiable et reproductible, capable de produire la gomme avec une haute pureté de manière parfaitement contrôlée ; cette étape, décisive, s'est néanmoins avérée relativement compliquée en raison de problèmes techniques liés à la disponibilité parfois aléatoire de certains réactifs de base.

Ainsi, la gomme de *T. cordifolia* est une ressource disponible et accessible qui, à l'aide du protocole développé dans cette étude, peut être aisément extraite des écorces avec un **rendement maximal** (quasiment égal au taux de gomme contenue dans l'écorce, de l'ordre de 50%) et une **grande pureté**. Comparé aux autres protocoles de la littérature, ce protocole (par extraction à froid sur écorces fraîches) présente moins d'étapes, préserve l'intégrité de la gomme tout en limitant l'extraction d'extractibles indésirables tels que les protéines et

minéraux libres, produisant ainsi la gomme quasiment dépourvue d'impuretés. Outre ces atouts, l'une des originalités de ce protocole réside dans le fait que **tout est contrôlé et bien maîtrisé, depuis la récolte des tiges au champ jusqu'à l'obtention du produit pur**. De plus, ce protocole simple et efficace a pu être appliqué à des campagnes de récolte de la gomme de *T. cordifolia* menées à différentes périodes/années. Les analyses menées sur chacun des lots ont permis de montrer des résultats très répétables, démontrant la très **bonne reproductibilité de l'extraction.**

Par la suite, une fois assurés de la parfaite maîtrise de l'extraction et de la purification du polysaccharide, nous avons pu envisager sa caractérisation chimique et physicochimique. Qu'il s'agisse de l'analyse élémentaire, de l'analyse des sucres qui a confirmé la **nature polysaccharidique polyélectrolyte** de la gomme, ou encore des mesures de solubilité et de propriétés intrinsèques de la gomme en solution aqueuse, l'ensemble des résultats a permis de démontrer que **la variation du temps de récolte n'affecte globalement que très peu les propriétés de la gomme de *T cordifolia***. De plus, une analyse très fine des propriétés rhéologiques de la gomme en solution a permis d'identifier 3 régimes de concentration distincts tel que communément observés pour les polymères en solution. Outre le caractère inédit de ces résultats pour la gomme de *T. cordifolia*, la comparaison des valeurs obtenues avec celles d'autres gommes naturelles largement décrites dans la littérature, a permis de démontrer un **caractère épaississant très marqué dès les faibles concentrations.** La gomme en solution aqueuse présente un comportement de type gel faible et un caractère rhéofluidifiant marqué ; en outre, des essais de réversibilité au cisaillement ont mis en évidence un comportement atypique de type antithixotropie qui devra impérativement faire l'objet d'études plus approfondies pour confirmer ce comportement singulier, et ainsi comprendre les mécanismes mis en jeu. Par ailleurs, l'ajout de sels aux solutions de gomme dans ce même régime a démontré leur capacité à moduler les propriétés rhéologiques de la gomme, pouvant aller d'une baisse de viscosité (sel monovalent à faible concentration) à une hausse modérée de viscosité (sel monovalent à concentration modérée à forte et sel divalent), voire une gélification (sel trivalent à concentration faible à modérée), la force de

gel étant accrue dans ce dernier cas. La précipitation non réversible du système en présence de fortes concentrations de sel trivalent marque la signature chimique des associations. Au-delà de cette capacité de la gomme de *T. cordifolia* à modifier les propriétés d'écoulement de phases aqueuses, les mesures de propriétés aux interfaces ont révélé **une capacité à baisser très significativement la tension superficielle de l'eau dès les faibles concentrations.** Comparé à d'autres gommes souvent plébiscitées pour leurs propriétés de surface, ce résultat s'avère particulièrement original et intéressant, cela d'autant plus que la gomme ne semble pas contenir de protéines tel qu'indiqué par un taux d'azote nul.

Les premiers essais de valorisation de la gomme de *T. cordifolia* dans le cadre de cette thèse ont été orientés vers la formulation d'émulsions Huile dans Eau (H/E) ; différentes émulsions simples (eau + huile + gomme) ont ainsi été formulées à partir de phases grasses différentes en termes de composition, mais aussi de tension interfaciale et de polarité, le tout en incorporant la gomme en faible voire très faible quantité (maximum 0,2% m/m). **La stabilité des émulsions H/E à base de la gomme de *T. cordifolia* est inversement proportionnelle à l'IFT des huiles utilisées**, l'huile de faible IFT donnant de meilleures performances, avec très certainement une contribution non négligeable comme co-émulsifiant. Par la suite, nous avons pu démontrer une très bonne stabilité pour des émulsions incorporant 0,4% m/m de gomme. Au bilan, nous avons ainsi pu très clairement démontrer que **la gomme de *T. cordifolia* seule peut dans certaines conditions assurer la double fonction d'émulsifiant et de stabilisant, ceci dès de faibles concentrations.**

L'effet de la présence de divers sels (mono- di- et tri-valent) sur les caractéristiques des émulsions a fait l'objet d'une étude spécifique ; cela a notamment permis de démontrer que **la stabilité de ces émulsions n'est quasiment pas affectée en présence de concentrations modérées de sel, de l'ordre de 10^{-2} M dans le cas de NaCl.** Dans le cas de $AlCl_3$, la quantité de sel ajouté a été limitée par la difficulté de solubilisation de la gomme dans les conditions opératoires adoptées, et même le seuil maximal atteint était peu pour percevoir et apprécier clairement l'effet de ce sel sur la stabilité des émulsions. A noter que le cas du sel divalent $CaCl_2$ n'a pas été approfondi puisque les essais préliminaires en présence de ce sel avaient

conduit à une déstabilisation quasi-immédiate des émulsions. Cependant, il serait intéressant de revoir l'ordre de concentrations utilisées dans ces pré-tests.

Au bilan, l'ensemble des résultats obtenus de ces essais de valorisation de la gomme de *T cordifolia* en émulsions a permis de mettre en lumière les principaux mécanismes de stabilisation par lesquels elle déploie ses potentiels émulsifiant et stabilisant, notamment la **stabilisation électrostatique**, la **stabilisation stérique** et la **stabilisation induite par la viscosité**.

En somme, de par ses propriétés intrinsèques et fonctionnelles très marquées, la gomme de *T. cordifolia* présente un certain nombre de propriétés, en solution comme en émulsion, qui en font un candidat à fort potentiel de valorisation comme **ingrédient multifonctionnel pour la formulation d'émulsions vertes et innovantes.**

En perspective, il serait judicieux d'approfondir davantage la caractérisation de la gomme de *T. cordifolia*, en menant d'une part des **analyses structurales** poussées, notamment des **analyses de liaisons** et des **analyses conformationnelles** ; en poussant plus loin l'étude des propriétés en solution d'autre part, en particulier les propriétés rhéologiques avec notamment **une étude plus approfondie de la réversibilité, des effets du temps et du cisaillement afin d'apporter plus de lumière au phénomène d'antithixotropie** observé. Ces tests supplémentaires visant à connaître davantage la gomme et mieux comprendre ses propriétés, contribueront à mettre en lumière les **relations structure-propriétés de la gomme de *T. cordifolia***.

En outre, il serait utile d'**approfondir l'étude des propriétés de surface de la gomme, aussi bien aux interfaces eau/air qu'aux interfaces eau/huile,** en explorant dans un premier temps l'effet de la concentration de gomme et en menant par la suite des analyses plus approfondies telles que l'exploration des propriétés viscoélastiques de l'interface dans le but de mieux comprendre l'organisation, la rigidité et la cinétique de stabilisation du film interfacial.

Il serait aussi intéressant d'**approfondir l'étude de l'effet des sels ajoutés sur les propriétés des émulsions à base de la gomme de *T. cordifolia*** ; par exemple tester l'effet du sel divalent en quantités modérées, et revoir les conditions de solubilisation en présence du sel trivalent afin de tester une plus large gamme de concentrations.

Sur le plan applicatif, une perspective serait de **tester des formulations incorporant des concentrations plus élevées de gomme de l'ordre de 0,7 à 1%** ; ce qui impliquerait de tenir compte des limites imposées par la très forte viscosité de la gomme et l'effet Weissenberger déjà bien prononcés à 0,4%. Il s'agira d'optimiser les protocoles de formulation y compris la mécanique du cisaillement, par exemple formuler à chaud (baisse de viscosité et facilité de mélange) et augmenter la vitesse de dispersion au turrax (dans les limites non destructives) sachant qu'il y aura récupération au refroidissement tel que démontré dans le manuscrit. Faire varier le ratio phase grasse/phase aqueuse serait également envisageable. Une fois l'optimisation des protocoles faite, il sera intéressant d'apporter davantage de lumière aux **relations structure-fonctions** de la gomme en testant des formules plus élaborées dédiées à des applications concrètes sur lesquelles seront menés des suivis de stabilité sur de plus longues durées, ainsi que des analyses sensorielles qui donneront le rendu pendant et après usage ; ce qui ouvrirait sans doute le chemin vers l'exploitation de la gomme de *T. cordifolia* en milieu industriel au même titre que les gommes conventionnelles.

Extraction de la gomme de *Triumfetta cordifolia* (Malvaceae), caractérisation et valorisation

Les polysaccharides sont omniprésents dans le quotidien de l'homme à travers leur implication dans des domaines vitaux dont l'alimentation, la cosmétique, les domaines pharmaceutique et biomédicaux (…) où ils assurent des fonctions très variées. Ce caractère versatile couplé à leur grande disponibilité, leur caractère biocompatible et biodégradable, avec une toxicité limitée, et leurs propriétés biologiques recherchées, en font des ingrédients de prédilection pour de nombreuses industries, ce qui explique leur forte demande au détriment d'ingrédients moins recommandables à l'exemple de polymères pétrosourcés.

Ce travail s'inscrit dans la **recherche d'alternatives vertes** pouvant valablement substituer les polymères synthétiques et contribuer à satisfaire la **demande grandissante en ingrédients naturels** pour de nombreuses industries intéressées à développer des formulations limitant l'usage d'ingrédients pétrosourcés. L'une des stratégies pour y parvenir consiste à **explorer de ''nouvelles'' ressources disponibles de la biomasse au profil recherché.** L'un des candidats potentiels est la **gomme de *T. cordifolia*, une ressource aux propriétés singulières, utilisée depuis de nombreuses générations dans l'alimentation et la médecine Africaine, mais encore sous-étudiée et sous-exploitée.**

Le but de ce travail était d'apporter une meilleure connaissance et compréhension des propriétés de la gomme de *T. cordifolia*, puis de démontrer par la suite son potentiel de valorisation. Pour cela il a été essentiel de développer dans un premier temps une méthode d'extraction efficace et reproductible, capable de produire une gomme de haute pureté et à bon rendement, d'effectuer ensuite une série de caractérisations chimiques, physico-chimiques et rhéologiques, avant de mener enfin des essais de valorisation. De cette manière, nous avons pu accéder aux propriétés intrinsèques de la gomme à l'exemple de la composition chimique et monosaccharidique, la viscosité intrinsèque, les régimes de concentrations, les propriétés viscoélastiques en fonction de divers paramètres (concentration de gomme, température, pH, nature et concentration saline) et avons par la suite démontré son potentiel comme **émulsifiant et stabilisant d'émulsions dès les faibles concentrations**, un potentiel dû à la fois à son **excellente capacité d'abaisser la tension superficielle de l'eau,** à sa **capacité de texturation marquée,** ainsi qu'à son **caractère polyélectrolyte.**

En somme, de par ses propriétés intrinsèques et fonctionnelles très marquées, la gomme de *T. cordifolia* présente un certain nombre de propriétés, en solution comme en émulsion, qui en font un candidat à fort potentiel de valorisation comme ingrédient multifonctionnel pour la formulation d'émulsions vertes et innovantes.

Mots clés : gomme de *T. cordifolia, polyélectrolyte, ingrédient vert,* émulsifiant, stabilisant

Extraction, characterization and valorization of the gum from *Triumfetta cordifolia* (Malvaceae)

Polysaccharides are ubiquitous in everyday human life, through their involvement in vital fields such as food, cosmetics, pharmaceuticals and biomedicine (...), where they perform a wide variety of functions. Their versatility, combined with their availability, biocompatibility and biodegradability, with limited toxicity, and their relevant biological properties, make them the ingredients of choice for many industries, which explains their high demand to the detriment of less recommendable ingredients such as petro-based polymers.

This work focuses on **the search for green alternatives** that can validly replace synthetic polymers and help meet the **growing demand for natural ingredients** from many industries interested in developing formulations that limit the use of petroleum-based ingredients. One strategy for achieving this is to **explore "new" biomass resources with the desired profile**. One potential candidate is ***T. cordifolia* gum, a resource with singular properties that has been used for many generations in African food and medicine, but is still under-studied and under-exploited.**

The aim of this work was to gain a better knowledge and understanding of the properties of *T. cordifolia* gum, and then to demonstrate its valuation potential. To achieve this, it was essential to develop an efficient and reproducible extraction method capable of producing high-purity gum with good yields, then to carry out a series of chemical, physico-chemical and rheological characterizations, before proceeding with valorization trials. In this way, *T. cordifolia* gum's intrinsic properties, such as chemical and monosaccharide composition, intrinsic viscosity, concentration regimes and viscoelastic properties as a function of various parameters (gum concentration, temperature, pH and salt concentration) were elucidated, and **its potential as emulsifier and stabilizer in oil-in-water emulsions was demonstrated at very low concentrations**; a potential due to its **excellent ability to lower the surface tension of water**, its **marked texturizing ability** and its **polyelectrolyte nature**.

All in all, the relevant intrinsic and functional properties of *T. cordifolia* gum, both in solution and in emulsion, make it a very promising candidate for use as **a multifunctional ingredient in the formulation of innovative green emulsions**.

Keywords: *T. cordifolia* gum, polyelectrolyte, green ingredient, emulsifier, stabilizer