

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Saad DAHLAB BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**

**Département Génie des Procédés**



## **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Des procédés Des Polymères**

Intitulé du mémoire

**Valorisation de déchets secs et application  
dans la fabrication d'un film alimentaire.**

**Présenté par :**

**Melle. TAIODJ Soumia**

**Melle. HOUBAN Khadidja**

**Encadré par :**

**Mme. DJEDRI Safia**

**Mme. BELHADJI Lynda**

Promotion 2024

## ملخص

الهدف من عملنا هو الشريحة المزدوجة، وتتمين نفايات قشرة الفاكهة المجففة وتكوين غشاء عضوي يمكن استخدامه في مجال الغذاء.

تم الاستخراج وفقاً لطريقتين، تتناسب إحداها مع مفهوم الكيمياء الخضراء. يسمح الخليط بين عديد السكاريد المستخرج أ2 وهيدروكسي إيثيل السليلوز بالحصول على أغشية لها خصائص مثيرة للاهتمام وهي المرونة والمقاومة. أكد تحليل المستخلص عن طريق التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء وجود مجموعة وظيفية من السكريات المتعددة. يُظهر حيود الأشعة السينية أن عديد السكاريد له بنية غير متبلورة.

أكدت الإجابات من حيث مرونة اللزوجة التي حددتها الاختبارات الريولوجية أن إضافة مستخلص عديد السكاريد له تأثير إيجابي في صياغة أغشية الطعام.

**الكلمات المفتاحية:** نفايات، بوليمر حيوي، متعدد السكاريد، فيلم غذائي.

## ABSTRACT

The objective of our work is double-slice, the valorization of a dried fruit shell waste and the formulation of organic film that can be used in the food field.

The extraction was carried out according to two methods, one of which fits into the concept of green chemistry. A mixture between the polysaccharide extracted E2 and the hydroxyethyl cellulose allows to have films having properties quite interesting namely elasticity and resistance. The analysis of the extract by infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the existence of functional grouping of polysaccharides. X-ray diffraction (XRD) shows that the polysaccharide has an amorphous structure.

The answers in terms of viscoelasticity established by rheological tests confirmed that the addition of polysaccharide extract has a positive effect in the formulation of food films.

**Keywords:** Waste, biopolymer, polysaccharides, food films.

## RESUME

L'objectif de notre travail est à double tranche, la valorisation d'un déchet de coquille de fruits secs puis la formulation de film bio qui peut être utilisé dans le domaine alimentaire.

L'extraction a été effectuée selon deux méthodes dont une rentre dans le concept de la chimie verte. Un mélange entre le polysaccharide extrait E2 et l'hydroxyéthyl cellulose a permis d'avoir des films ayant des propriétés assez intéressantes à savoir de l'élasticité et de la résistance. Les analyses de l'extrait par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont permis de confirmer l'existence de groupements fonctionnels des polysaccharides. La diffraction de rayons X (DRX) montre que le polysaccharide présente une structure amorphe.

Les réponses en termes de viscoélasticité établies par des tests rhéologiques ont permis de confirmer que l'ajout de polysaccharide extrait a un effet positif dans la formulation de films alimentaires.

**Les mots clés :** Déchets, biopolymère, polysaccharides, films alimentaires.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions **Allah**, Dieu le Miséricordieux qui nous a éclairé la voix de la Science et de la connaissance et par sa grâce on a réussi à achever ce travail.

Nous remercions les membres de jury d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit, de juger le travail et en acceptant de faire partie de jury.

Nos remerciements vont spécialement à notre encadreur, **Dr DJEDRI Safia** et aussi notre Co-encadreur **Dr. BELLHADI Lynda** leurs précieux conseils et leurs aides durant toute la période de nos projets de fin d'étude.

Nous remercions également **Mme IMESSAOUDENE RACHIDA**, ingénieure de laboratoire, pour son assistance à toutes les étapes de notre travail et pour son soutien, sa gentillesse.

Un grand merci également à nos familles pour leur soutien, Leur présence et leur encouragement ont été essentiels pour notre réussite.

Enfin, nous souhaitons exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Nous les remercions chaleureusement pour leur aide et leur soutien tout au long de notre parcours académique.

## Dédicace 1

Je dédie ce modeste travail à :

**Mon père et ma mère** qui me sont très chers, je leurs Souhaite une longue et heureuse vie  
pleine de santé.

Ma sœur **khaoula**, son mari **bilal**, leur fille **afnane** et mes frères **sifou** et **badro**.

A mes belles amies : **Aya, Hadil, Hilen, Asma, Randa, Mimouna, Chahinaz.**

A mon binôme **Khadidja** et sa famille.

A tous ceux qui m'ont soutenu et qui m'ont souri.

*Soumia*

## Dédicace 2

Je dédie ce modeste travail à :

À **mes parents**, Pour leur amour inconditionnel, Et pour leurs encouragements.

Mes sœurs **Nabiha, AMINA** et mes frères **DJAHIDE, MOHAMED, ADEM.**

A mon binôme **SOUMIA** Qui ont rendu des années et des moment inoubliables.

À **ASMA** Pour leur soutien et leurs encouragements, Pour les moments de partage et de  
complicité.

A mes amies : **Roufaida, Randa, Mimouna, Chahinaz.**

*Khadidja*

## TABLE DES MATIERES

**RESUMES.**

**LISTE DES FIGURES.**

**LISTE DES TABLEAUX.**

**INTRODUCTION..... 1**

### **CHAPITRE 1 : LES DECHETS.**

1.1	Définition de déchets.....	3
1.1.1	Définition économique.....	3
1.1.2	Définition juridique.....	3
1.2	Impacts des déchets.....	4
1.2.1	Impact sur l'environnement.....	4
1.2.2	Impact sur la santé.....	4
1.3	La gestion des déchets.....	4
1.4	Classification des déchets.....	4
1.4.1	Selon leur nature.....	4
1.4.2	Selon leur mode de traitement et d'élimination.....	4
1.4.3	Selon le comportement et les effets sur l'environnement.....	5
1.4.4	Selon l'origine.....	5
1.5	Les déchets verts.....	6
1.5.1	Les types des déchets vert.....	6
1.6	Valorisation des déchets .....	6
1.6.1	La valorisation de matière .....	7
1.6.2	La valorisation énergétique .....	7
1.6.3	La valorisation organique .....	8
1.7.	La structure de la paroi cellulaire végétale .....	8
1.7.1	La lamelle moyenne.....	8
1.7.2	La paroi primaire.....	8

1.7.3	La paroi secondaire.....	9
1.8	Les principaux constituants de la paroi végétale.....	9
1.8.1	Les pectines.....	9
1.8.2	Les protéines structurales.....	9
1.8.3	Les composés phénoliques.....	10
1.8.4	Les lignocellulosique.....	10

## **CHAPITRE 2 : LES POLYSACCHARIDES.**

2.1	Généralité sur les polysaccharides .....	13
2.1.1	Définition des polysaccharides.....	13
2.1.2	Biochimie des polysaccharides .....	13
2.3	Classification des polysaccharides .....	15
2.3.1	Selon la structure .....	15
2.3.2	Selon l'origine.....	15
2.3.3	Selon leur fonction biologique .....	19
2.4	Caractérisation des polysaccharides végétaux .....	19
2.5	Extraction des polysaccharides.....	20
2.5.1	Paramètre influençant l'extraction des polysaccharides.....	20
2.5.2	Les propriétés physiques des polysaccharides .....	21
2.6	Les applications des polysaccharides .....	21
2.6.1	Les applications industrielles.....	22
2.6.2	Les applications pharmaceutiques.....	22
2.6.3	Les applications alimentations.....	22
2.6.4	Les films alimentaires.....	22

## **CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES.**

3.1	Matériel et méthodes.....	25
3.1.1	Introduction.....	25
3.1.2	Matériels.....	25

3.1.3	Méthodes.....	27
3.1.4	Les méthodes de caractérisation.....	30
3.1.5	Préparation des films.....	32
3.1.6	Formulation de film.....	33
3.1.7	Les méthodes de caractérisation des films.....	35

## **CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSIONS.**

4.1	Introduction.....	38
4.2	Extraction du polysaccharide.....	38
4.3	Les Caractérisation physico-chimique de polysaccharides.....	39
4.3.1	Résultats de tests de solubilité.....	39
4.3.2	Résultats de caractérisations par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR).....	39
4.3.3	Résultats de caractérisation par diffraction rayons X (DRX).....	41
4.3.4	Résultats de mesure la tension superficielle.....	43
4.4	Caractérisation des films.....	43
4.4.1	Propriétés des films.....	43
4.4.2	Caractérisation des films par spectroscopie infrarouge FTIR.....	45
4.4.3	Résultats de la caractérisation rhéologique.....	46
4.5	Matrice d'expériences et matrice de corrélation réponse-réponse.....	48
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>52</b>

**ANNEXE.**

**LISTE DES SYMBOL.**

**LA BIBLIOGRAPHIE.**



## LISTE DES FIGURES

- Figure 2.1: Structure des oses simple.
- Figure 2.2: Structure d'amidon.
- Figure 2.3: Structure de cellulose.
- Figure 2.4: Structure de kératine sulfate.
- Figure 2.5: Structure de héparine.
- Figure 3.1 : Aspect des déchets des coquilles des fruits secs.
- Figure 3.2 : Les déchets de coquilles de fruits secs **a** avant et **b** après traitement (broyage/séchage).
- Figure 3.3 : Refroidissement et centrifugation de la solution.
- Figure 3.4 : Évaporateur rotatif.
- Figure 3.5 : Poudre du polysaccharide extrait (E2).
- Figure 3.6 : Les solutions filmogènes coulés dans les boîtes de Pétri.
- Figure 4.1 : Le produit extrait par la première méthode (E1).
- Figure 4.2 : Le polysaccharides obtenu (E2).
- Figure 4.3 : La superposition des spectres FTIR de E2, HPMC et HEC.
- Figure 4.4 : Diagramme DRX de HEC.
- Figure 4.5 : Diagramme DRX de polysaccharides.
- Figure 4.6 : Images visuelles d' un film de l'essai N°1 de la matrice de HEC.
- Figure 4.7 : Image visuelles d'un film de l'essai N°1 de la matrice de HPMC.
- Figure 4.8 : Image visuelles Film de l'essai N°1 de HEC et polysaccharide E2.
- Figure 4.9 : La superposition des spectres FTIR de films à base HEC et de mélange HEC+E2.
- Figure 4.10 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents gels à 20°C.
- Figure 4.11 : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  d'un des gels du plan d'expériences en fonction de la déformation (%).
- Figure 4.12 : Histogramme illustrant les trois valeurs indicatrices de la qualité au sens statique.
- Figure 4.13 : Contours iso  $G'$  et iso  $G''$  en fonction de la variation simultanée de HEC et Acide acétique.

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 2.1 : Méthodes de caractérisation des polysaccharides.

Tableau 3.1 : Les caractéristiques du glycérol.

Tableau 3.2 : Matrice des films à base de HEC.

Tableau 4.1 : Résultats de test de solubilité de E1.

Tableau 4.2 : Les groupements fonctionnels.

Tableau 4.3 : Résultat de la viscosité et des coefficients de corrélation des gels obtenus par le rhéomètre.

Tableau 4.4 : Matrice expérimentale obtenue par le Modde 6.

Tableau 4.5 : Analyses de la variance pour les réponses.

## INTRODUCTION GENERALE

Nous vivons dans un monde où la technologie évolue de façon exponentielle. L'amélioration de notre quotidien demande toujours plus de ressources, autant en termes d'énergie que de matière première.

La valorisation des déchets est une attitude positive plus économe, plus responsable qui œuvre dans le but de la protection de l'environnement et la santé de l'Homme. De nos jours les déchets constituent un produit qu'il faut exploiter au mieux afin d'en tirer meilleur profit. La valorisation est non seulement utile, mais aussi souhaitable. Toute l'activité humaine consiste à créer des richesses en partant d'un produit pour en fabriquer un autre, en transformant de la matière pour en créer de nouvelles. Le déchet peut être ce produit qu'il faut savoir utiliser et transformer pour en faire un matériau utile, une véritable matière première ou secondaire [1].

Les déchets secs tels que les coquilles de fruits secs sont une catégorie spécifique de déchets qui présentent un grand intérêt quant à leurs existences dans les déchets composables, toute fois leur accumulation peut affecter négativement la biodiversité et engendrer des conséquences écologiques significatives, soulignant la nécessité d'une gestion attentive et innovante de ces déchets. La valorisation durable des déchets des coquilles de fruits secs émerge comme une solution prometteuse face à cette problématique. En convertissant ces déchets en produits utiles tels que le compost, le charbon actif, ou encore des polysaccharides.

L'objectif de notre travail est l'extraction de polysaccharides à partir de coquille de fruits secs constitue une méthode innovante quant à la valorisation de ce type de déchets. Plusieurs méthodes ont été exploitées afin de déterminer celles qui conviennent le mieux en termes de rendement et de propriétés physico-chimiques. Les polysaccharides extraits vont être utilisés pour la fabrication de film alimentaire.

La synthèse de notre travail est présentée dans un manuscrit, subdivisé en deux parties. Une partie théorique constitue de deux chapitres, le chapitre un, nous permettra d'avoir une meilleure compréhension sur les déchets et leurs provenances. Le deuxième chapitre donne des détails sur les polysaccharides et les méthodes d'extractions.

La deuxième partie du manuscrit décrit le matériel et les méthodes utilisés durant notre travail, elle va être surtout consacrée à la discussion des résultats obtenus dans cette étude. Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous résumons les principaux résultats auxquels nous avons aboutis ainsi que des recommandations pour le développement futur de cette thématique.

# **CHAPITRE 1**

## **LES DECHETS**

## **1.1. Définition des déchets**

Le terme déchet peut avoir plusieurs définitions, selon le contexte et aussi le niveau législatif, il varie d'un auteur à un autre et d'un pays à un autre. D'après le programme des nations unies pour le développement 2 et l'article 3 du journal officiel de la République Algérienne de la loi N 01-19 du 19 décembre 2001 relative à la gestion au contrôle et l'élimination des déchets, un déchet est défini comme : « tout résidu d'un processus de production de transformation ou d'utilisation et plus généralement toute substance ou produit et tout bien meuble dont la propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a obligation de se défaire ou de l'éliminer »[2].

### **1.1.1. Définition économique**

Un déchet est défini sur le plan économique comme étant une matière ou un objet dont la valeur économique nulle ou négative, pour son détenteur à un moment et dans un lieu donné et pour que s'en débarrasser ce dernier doit se faire tout seul ou payer quelqu'un pour faire le travail. Bien que cette définition ne soit pas exhaustive elle exclut une bonne part des déchets recyclables, qui possèdent une valeur économique et qui peuvent servir comme de matières premières ou secondaire pour la production d'autres produits voir même des bien pour la communauté aussi bien dans les pays développés ou industrialisés que ceux en développement [2].

### **1.1.2. Définition juridique**

Au niveau juridique on trouve également une conception subjective et une conception objective. Selon la conception subjective, un bien devient un déchet lorsque son propriétaire a la volonté de s'en débarrasser et tant qu'il n'a pas quittée la propriété de cette personne ou l'espace qu'elle loue il reste toujours à lui, mais le jour où ce bien est déposé dans une poubelle ou sur une voie publique il devient également une propriété de la municipalité, car cet acte montre qu'il veut abandonner tout droit de propriété. Selon la conception objective, un déchet est un bien dont la gestion doit être contrôlée au profit de la protection de l'environnement et aussi la santé publique indépendamment de la volonté du propriétaire et de la valeur économique, de plus le détenteur d'un bien est soumis à la réglementation et ne pas se décharger de ses responsabilités envers de ce déchet sous prétexte de sa valeur économique[2].

## **1.2. Impacts des déchets**

### **1.2.1. Impact sur l'environnement**

La décomposition des déchets (les éléments organiques) sous l'action de l'eau, l'air et de la température peuvent provoquer des dangers immédiats ou lointains considérables sur l'environnement et sur l'Homme. Ce phénomène est plus grave lorsque les déchets sont mal gérés. En effet, les déchets sont composés de matériaux fermentescibles, de matériaux recyclables, de matériaux dangereux, inertes et/ou de matériaux plastiques. Les déchets constituent l'un des dangers les plus importants pour l'environnement notamment par la pollution de l'eau, sol et de l'air [3].

### **1.2.2. Impact sur la santé**

Un des effets négatifs et néfastes de l'absence de la gestion des déchets rationnelle, l'apparition de diverses maladies à cause des déchets qui provoquent d'une manière directe ou indirecte. Lorsque l'accumulation de déchets conduit à l'émission de mauvaises odeurs et la prolifération des mouches, des insectes et des rats entraînant des dommages de santé à travers les insectes [3].

## **1.3. La gestion des déchets**

La collecte, le tri, le recyclage et la valorisation des déchets permettent l'atténuation du réchauffement climatique, la protection de l'environnement et des écosystèmes, la préservation de la santé ou encore l'économie des matières premières ou de l'énergie [3].

## **1.4. Classification des déchets**

### **1.4.1. Selon leur nature**

La classification des déchets d'après leur nature aboutit à trois catégories essentielles.

- Déchets solides.
- Déchets liquides.
- Déchets gazeux [4].

### **1.4.2. Selon leur mode de traitement et d'élimination**

Les déchets solides sont regroupés en quatre grandes familles.

- **Déchets inertes** : Généralement constitués d'éléments minéraux stables ou inertes au sens de leur incompatibilité avec l'environnement et qui proviennent de certaines

activités d'extraction minières ou de déblais de démolition (terre, gravats, sables, stériles, etc).

- **Déchets banals** : cette catégorie regroupe essentiellement des déchets constitués de papiers, plastiques, cartons et bois produit par des activités industrielles ou commerciales et déchets ménagers.
- **Déchets spéciaux** : Ils peuvent contenir des éléments polluants et sont spécifiquement issus de l'activité industrielle (boues de peintures ou d'hydroxyde métallique, cendres d'incinération...etc.). Certains déchets sont aussi dits spéciaux lorsque leur production importante sur un même site entraîne des effets préjudiciaires pour le milieu naturel (déchets des centrales thermiques, phosphogypse, ainsi que certains déchets provenant des laboratoires universitaires et hospitaliers...etc.).
- **Déchets dangereux** : Issus de la famille des déchets spéciaux, ils contiennent des quantités de toxiques potentiellement plus importantes et présentent de ce fait beaucoup plus de risques pour le milieu naturel (poussières d'aciéries, rejets organiques complexes, bains de traitement de surface contenant soit du chrome, cyanure ou une forte acidité, les déchets de C.F.C et mercuriels) [4].

#### 1.4.3. Selon le comportement et les effets sur l'environnement

A ce titre on distingue.

- **Les déchets inertes** : Pouvant être différenciés suivant leur caractère plus ou moins encombrant, en débris plus ou moins volumineux jusqu'aux carasses d'automobiles, chars, avions, bus, ...etc.
- **Les déchets fermentescibles** : Principalement constitués par la matière organique, animale ou végétale à différents stades et fermentation aérobies ou anaérobies.
- **Les déchets toxiques** : Poisons chimiques ou radioactifs qui sont générés soit par des industries, soit par des laboratoires ou tout simplement par des particuliers qui se débarrassent avec leurs ordures de certains résidus qui devraient être récupérés séparément (ex : flacons de médicament, seringues, piles, ...etc.) [4].

#### 1.4.4. Selon l'origine

Principalement cette classification comprend de grandes classes de déchets solides basée sur la source de déchets : Déchet industriel et déchets urbains.

- **Les déchets industriels** : Hormis les résidus assimilables ou ordures ménagères, tant par leur nature que par leur volume modeste, on distingue dans cette classe :

- ❖ Les déchets inertes
- ❖ Les déchets urbains [4].

### **1.5. Les Déchets verts**

Les déchets verts sont des déchets organiques issus de l'entretien des espaces verts, des jardins privés, des serres, des terrains de sports... On désigne par déchets verts les feuilles mortes, les tontes de gazon, les tailles de haies, d'arbustes, les résidus d'élagage, les déchets d'entretien de massifs, les déchets de jardin des particuliers collectés séparément ou par le biais des déchetteries [5].

#### **1.5.1. Les types des déchets verts**

Les déchets verts englobent diverses catégories, notamment :

- Les déchets organiques : sont l'ensemble des résidus ou sous-produits issus de l'activité des industries agro-alimentaires, agricoles ou bien les collectivités urbaines et qui posent des problèmes de gestion à leurs détenteurs [6].
- Les déchets de jardin : sont des matières végétales résultant de l'entretien, de l'aménagement ou de l'aménagement d'un espace extérieur tel qu'un jardin, un parc ou terrains de sport et autres espaces verts. Ces déchets sont constitués de diverses matières, notamment des feuilles, des tiges, des branches, des fleurs fanées et des mauvaises herbes etc [7].
- Les déchets agricoles : les déchets agricoles correspondent aux déchets d'élevage, des cultures et de l'industrie agroalimentaire. les activités agricoles génèrent principalement 05 types de déchets :
  1. Les sacs ou bidons vides d'engrais, d'herbicides, de pesticides ;
  2. Les produits phytosanitaires non utilisables correspondant au stock de produits Périmés ;
  3. Les résidus liés aux activités d'élevage ;
  4. Les filme agricoles ;
  5. Les déchets verts (pailles, pelouses...) [8].

### **1.6. La valorisation des déchets**

La valorisation est partielle, spécifique ou local, c'est également le réemploi, le recyclage ou toute autre action a pour but d'obtenir à partir de sous-produit de déchets, des matériaux réutilisables, de l'énergie ou bien de constituer un ingrédient d'un autre processus de production



en vue de la fabrication d'autres produits finis. Tous les types de valorisation des déchets permettent de ménager les ressources, en effet on distingue trois modes de valorisation :

- Valorisation de matière.
- Valorisation énergétique.
- Valorisation biologique (organique) [9].

### **1.6.1. La Valorisation de matière**

#### a) Le Réemploi

Il s'agit d'employer une nouvelle fois le produit pour un usage analogue à celui de sa première utilisation ou en encore plus il s'agit de prolonger la durée de vie du produit avant qu'il ne devienne un déchet tout en réduisant les processus de transformation du produit.

#### b) La Réutilisation

Il s'agit d'utiliser à nouveau un déchet pour un usage différent de son premier emploi.

#### c) La Régénération

Il s'agit d'un procédé chimique ou physique et redonne les propriétés et les caractéristiques d'un déchet afin de l'utiliser en remplacement d'une matière première neuve [9].

#### d) Le recyclage

Le recyclage est la réintroduction directe d'un matériau contenu dans un déchet dans le circuit économique ou dans le cycle de production dont il est issu, en remplacement total ou partiel d'une matière première neuve. Il cible principalement les matériaux suivants : le papier-carton, les emballages, le verre et les métaux dans les pays industriels et déchets plastiques dans les pays en développement et intervient une fois que le déchet est créé. Il ne permet donc pas de l'éviter, mais, il a le mérite d'économiser des matières premières [10].

### **1.6.2. La Valorisation énergétique**

Elle consiste également à utiliser une source d'énergie résultant de la thermolyse ou bien de l'incinération, au niveau d'un système industriel appliquant les principes de l'écologie industrielle on trouve l'application de ces modes de traitement puisqu'ils permettent de récupérer l'énergie de la combustion.

- a) L'Incinération.
- b) La thermolyse [11].

### **1.6.3. La valorisation organique**

La matière organique possède la propriété de la biodégradation de ce fait une action bactérienne, naturelle ou induite peut la décomposer rapidement en molécules simples utilisables par les plantes, cette dégradation peut se faire de deux manières : le compostage ou la méthanisation, comme elle peut être aussi maîtrisée industriellement et appliquée aux déchets ménagers. Est donc l'élimination des déchets et réduite au profit de la valorisation et peut-être utilisé en tant que engrais par les agriculteurs. Ce type de valorisation permet une réduction de 40- 50% du volume de déchets [11].

## **1.7. La structure de la paroi cellulaire végétale**

La paroi cellulaire, assure une certaine rigidité indispensable au maintien de la pression osmotique intracellulaire, essentielle à la survie de la plante. Elle joue un rôle de premier ordre dans le transport, la sécrétion, l'absorption de substances et dans la défense de la plante face à des organismes pathogènes (bactéries, champignons, ...). Elle est également la principale responsable de la taille et de la forme de la cellule. Sa structure (épaisseur et composition) est en relation avec la fonction de la cellule. Ainsi, elle permet souvent de distinguer les différents types cellulaires présents dans les tissus végétaux (tissu de soutien, tissu vasculaire, tissu assimilateur). La paroi cellulaire est composée de la paroi primaire, de la lamelle moyenne et de la paroi secondaire [12].

### **1.7.1. La lamelle moyenne**

La lamelle moyenne est principalement composée de pectine. Elle réunit les parois primaires de deux cellules voisines. Également appelée substance intercellulaire, elle assure la cohésion entre les cellules [12].

### **1.7.2. La paroi primaire**

La paroi primaire est composée de protéines, de celluloses, d'hémicelluloses, de substances pectiques et d'eau. Présente dans toutes les cellules végétales, elle est la seule composante de la paroi cellulaire des cellules en croissance et en division et des cellules adultes participant à la respiration, la photosynthèse et à la sécrétion. L'armature de fibres celluloses, qui la compose, comprend des microfibrilles de cellulose de 10 à 25 nm. Ces fibres sont rattachées à des molécules d'hémicelluloses, de pectines et de glycoprotéines structurales. Les fibres de cellulose s'organisent sans orientation en s'entremêlant, formant une structure dispersée. En association avec le calcium, les molécules de pectine ont pour rôle de retenir l'eau, donnant un aspect de gel

hydraté. Cette paroi riche en eau conserve sa plasticité, tout en étant rigide. Ainsi, lorsque la paroi cellulaire est composée uniquement de la paroi primaire, les cellules ont la possibilité de se diviser et de perdre leurs fonctionnalités pour de nouveau se différencier [12].

### **1.7.3. La paroi secondaire**

La paroi secondaire est principalement formée d'un réseau fibrillaire de cellulose, d'hémicellulose et de lignine (pour le bois). Elle se forme lorsque la cellule a cessé de croître. De structure rigide, elle joue un rôle important pour les cellules impliquées dans la conduction de l'eau et la consolidation des tissus. La paroi secondaire est composée de 3 régions, distinctes, caractérisées par des orientations fibrillaires différentes [12].

## **I.8. Les principaux constituants de la paroi végétale**

### **1.8.1. Les pectines**

La pectine est un biopolymère qu'on trouve dans la plupart des végétations. Plus de 17 autres monosaccharides peuvent entrer dans la composition de la pectine dans différentes proportions en fonction de l'origine de celle-ci. Ces monomères sont principalement : le rhamnose, l'arabinose, le galactose et la xylose [13].

La pectine est principalement utilisée dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique pour ses propriétés physiques, généralement dépendantes de sa structure.

La structure de la pectine la rend insoluble dans les solvants organiques et soluble dans l'eau. La solubilité dans l'eau est généralement dépendante de la distribution des groupements méthoxylés et de la masse molaire. La solubilité de la pectine augmente avec la diminution du DM et pour les petites masses molaires de pectine. De plus, la présence de groupements chargés sur le polymère entraîne des répulsions électrostatiques entre ces groupements chargés, ce qui diminue la formation d'agrégats et facilite sa solubilité. La pectine HM possède cette caractéristique due à son haut poids moléculaire. Ainsi, on retrouve son utilisation dans les boissons fruitées [14].

### **1.8.2. Les protéines structurales**

Une protéine est un polymère linéaire d'acides aminés dans lequel chaque acide aminé est uni au suivant par une liaison peptidique. Plusieurs termes désignent les composés protéiques selon le nombre d'acides aminés qui les composent : un oligopeptide est composé d'un petit nombre d'acides aminés (jusqu'à une dizaine), un polypeptide est composé de plusieurs dizaines d'acides aminés (jusqu'à une centaine) et une protéine contient généralement plus d'une centaine

d'acides aminés. Elles peuvent être classées dans deux grandes catégories, selon leur forme tridimensionnelle [15].

- les protéines globulaires.
- les protéines fibreuses (fibrillaires).

### 1.8.3. Les composés phénoliques

Les polyphénols constituent une famille de molécules organiques largement présente dans le règne végétal. Ils sont caractérisés, comme l'indique le nom, par la présence de plusieurs groupements phénoliques associés en structures plus ou moins complexes généralement de haut poids moléculaire. Ces composés sont les produits du métabolisme secondaire des plantes.

Les polyphénols prennent une importance croissante, notamment grâce à leurs effets bénéfiques sur la santé. En effet, leur rôle d'antioxydants naturels suscite de plus en plus d'intérêt pour la prévention et le traitement du cancer des maladies inflammatoires, cardiovasculaires et neurodégénératives. Ils sont également utilisés comme additifs pour l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique [16].

### 1.8.4. Les lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique, appelée parfois simplement biomasse, est constituée de trois composants majeurs : la lignine, les hémicelluloses (polysaccharides branchés de sucres à 5 et 6 atomes de carbone) et la cellulose (polysaccharide linéaire de glucose) (un polymère complexe aromatique). En moyenne, la biomasse lignocellulosique (bois, paille) contient 45% de cellulose, 25% d'hémicelluloses et 25% de lignine.

#### a. Les lignines

La lignine (du latin lignum qui signifie bois) est une biomolécule, Ce biopolymère est présent principalement dans les plantes vasculaires et dans quelques algues rouges coralligènes, ce qui suggère une convergence évolutive de la biosynthèse des lignines entre ces algues et les trachéophytes. Ses principales fonctions sont de conférer de la rigidité et de la résistance mécanique aux parois cellulaires, ainsi que d'apporter une imperméabilité à l'eau et une résistance à la décomposition. Il existe plusieurs définitions de la lignine du fait de sa grande variabilité et cela au sein même d'une espèce donnée, car sa formation dépend de l'environnement physico-chimique dans lequel le végétal croît. La lignine est donc un nom générique regroupant des molécules aux structures très diverses. La lignine se dépose tout d'abord dans la lamelle moyenne, la paroi primaire et la couche S1 de la paroi secondaire de

certaines cellules végétales, puis imprègne les couches S2 et S3. La paroi aura ainsi une meilleure solidité, car la lignine est très résistante à la compression. De plus, la lignine possède un pouvoir d'imperméabilisation des cellules, du fait de son caractère hydrophobe.

b. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides ramifiés représentant 20 à 30 % de la masse sèche du bois. Avec la cellulose, elles forment ce qu'on appelle l'holocellulose. Elles sont composées de saccharides à 5 et 6 carbones comme la xylose, l'arabinose, le galactose, le glucose, le mannose, et les acides uroniques [8]. Les hémicelluloses de feuillus sont généralement plus riches en pentoses et sont composées principalement de galactoglucomannanes et arabinoglucuronoxylanes, alors que celles des résineux contiennent généralement davantage d'hexoses et sont composées principalement de glucuronoxylanes [17].

c. La cellulose

La cellulose est un polymère naturel appartient de la famille des polysaccharides, elle se situe dans la paroi des cellules végétales. C'est le principal constituant des végétaux, et en particulier de la paroi cellulaire, avec une teneur variant de 15 % à 99 % selon l'espèce végétale. Substance organique la plus abondante dans la nature, elle représente plus de 50 % de la biomasse, soit 90 milliards de tonnes par an synthétisés par les végétaux [18].

**CHAPITRE 2**  
**LES POLYSACCHARIDES**

## **2.1. Généralités sur les polysaccharides**

### **2.1.1. Définition des polysaccharides**

Les polysaccharides, également appelés polyholosides sont des macromolécules composées d'un grand nombre d'unités monosaccharidiques. Ils jouent un rôle important dans le stockage de l'énergie et le maintien de l'intégrité structurelle des organes.

Les structures des polysaccharides isolés de la biomasse provenant de diverses sources sont extrêmement complexes et diverses. Ils sont principalement composés de sucres hexoses et/ou Pentoses reliés entre eux par des liaisons O-glycosidiques. On distinguera les homopolysaccharides constitués d'un seul type de saccharide et les hétéropolysaccharides constitués de plusieurs saccharides. Ces polymères peuvent être linéaires ou ramifiés. Lorsque plusieurs monosaccharides sont présents dans ces structures, c'est le sucre le plus suivi du suffixe "ane" qui donne son nom au polysaccharide. Plus d'oses minoritaires seront associées à ce nom. Par exemple, les glucomannanes sont constitués d'un squelette de mannose (ose principal) substitué par des résidus de galactose [19].

### **2.1.2. Biochimie des polysaccharides**

Les polysaccharides connaissent de nombreux groupes hautement réactifs (acétamide, amine, carboxyle et/ou hydroxyle) qui peuvent être utilisés dans différentes voies métaboliques ou biochimiques. Ils se caractérisent par une hydrophilie élevée due à l'existence d'un grand nombre de groupes hydroxyle dans leur structure. Ainsi, de nombreuses réactions chimiques, mêmes que l'oxydation, la sulfatation, l'estérification, l'amidation, ont été opérées, visant à générer des dérivés aux propriétés déterminées [19].

#### **2.1.2.1. Structure des glucides**

Les glucides sont des molécules organiques se caractérisent par la présence de liaisons carbone avec des fonctions hydroxyle, aldéhyde ou cétone et possiblement des fonctions carboxyle ou amine. Ils comprennent les sucres simples ou monosaccharides (ou oses), les polysaccharides et leurs dérivés. La diversité des structures et fonctionnes des glucides leur donne des propriétés physicochimiques et biologiques très variée [19].

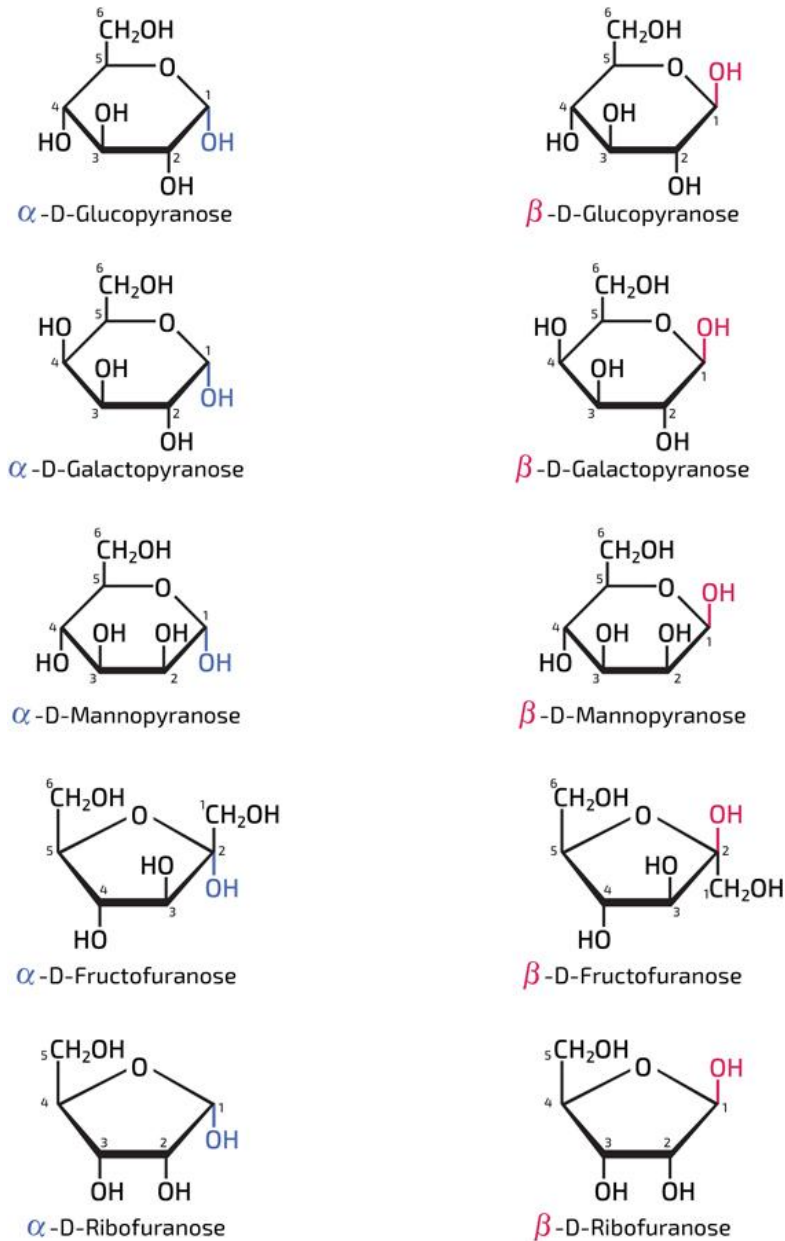


Figure 2.1: Structure des oses simples.

### 2.1.2.2 Polysaccharides hydrosolubles

Les polysaccharides hydrosolubles, souvent appelés hydro colloïdes, sont des substances muqueuses largement répandues, généralement issues de tissus animaux (glycosaminoglycane, chitine, etc.), de microorganismes bactériens ou fongiques (xanthane, gellane, curdlane, scléroglycane, etc.), des micro et macro algues (carraghénanes, alginates de porphyne, etc.), et même des plantes terrestres comme les succulentes, les plantes à gomme et autres (pectine, gomme arabique, guar, etc.)[19].



## 2.3 Classification des polysaccharides

### 2.3.1. Selon la structure

Les polysaccharides ont été classés selon leurs structure :

#### 2.3.1.1. Homopolysaccharides

Les homopolysaccharides (Homoglycanes) résultant de la condensation d'un grand nombre de molécules d'un ose. Elles peuvent être classées en fonction de la nature de leur unité monosaccharides.

#### 2.3.1.2. Hétéropolysaccharides

Les hétéropolysaccharides comportent, comme leur nom l'indique, plusieurs types d'oses et jouent un rôle important dans le tissu de soutien et la matrice extracellulaire de l'organisme. Ils sont constitués de longue chaîne d'oses indépendantes ou liées à un noyau protéique .[20]

### 2.3.2 Selon l'origine

#### 2.3.2.1 Polysaccharides végétaux

Les polysaccharides végétaux sont nombreux parmi lesquelles la cellulose, le galactane, et l'amidon.

##### a. Amidon

L'amidon est un mélange de glucanes que les plantes synthétisent comme réserve nutritive principale. On le trouve dans le cytoplasme sous forme de granules insolubles constitués d' $\alpha$ amylose et de amylopectin.

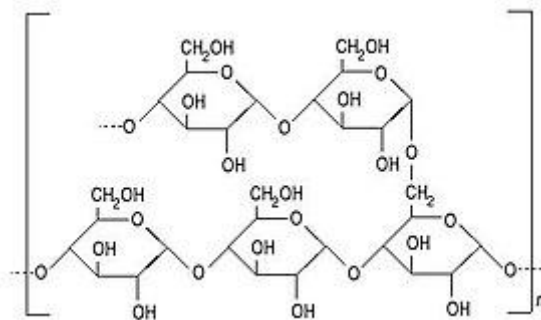


Figure 2.2: Structure d'amidon.

##### b. Cellulose

La cellulose polysaccharides extrêmement abondant dans la nature puisque composant major des parois des cellules végétales, est un polymère du glucose ; uniquement linéaire ; avec l'enchaînement  $\beta$ -D-glucopyranosyl (1 $\rightarrow$ 4)  $\beta$ -D-glucopyranose. La cellulose joue un rôle de soutien chez les plantes.

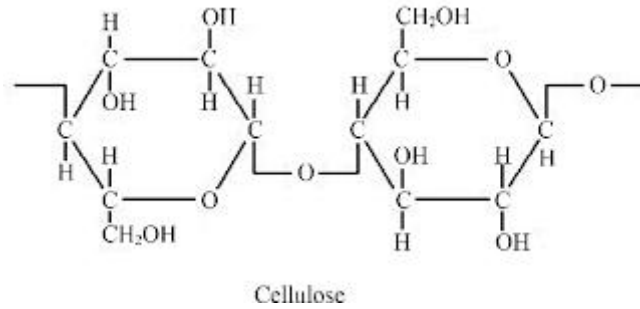


Figure 2.3: Structure de cellulose.

c. Gommes de graines

On l'extrait des graines broyées en farine. La caroube provient des graines du caroubier qui est un arabe de la famille des fabacées du bassin méditerranéen.  $\beta$  (1→4) avec en ramification un unique résidu de galactose, tous les 4 résidus de mannose .il y a également des restes d arabinose présents .

d. Inuline

Il s'agit en effet de levanes constituées de chaînes nom ramifiées assez courtes de, en moyen, 30 à 35 résidus de montre un résidu glucose est présent au début de la chaîne (glycosidopoly fructoside). Une molécule de saccharose serait le « noyau initiateur », sur lequel une levane sucrase transfère un résidu de fructose pris à une autre molécule de saccharose [39].

e. Galactane

Ce sont des constituants des matières pectiques végétale, dans lesquelles les unités de Dgalactose sous forme puranique sont unies par des liaisons osidiques  $\beta$  (1→4), alors que les galactanes animaux correspondent à des liaisons  $\beta$  (1→6) et  $\beta$  (1→3).

### 2.3.2.2 Polysaccharides des animaux

Les glycosaminoglycanes constituants de la substance fondamentale on trouve des molécules formées de 50 à 1000 unités disaccharidique dont les proportions varient selon le tissu et l'espèce. Les plus répandues de ces substances sont données ci-dessous : glycogène, acide hyaluronique kératine sulfate, dermatan sulfate, chondritine sulfate, héparine sulfate.

a) Glycogène

On trouve la structure ramifiée du glycogène à partir d'une structure linéaire sont fixées sur une protéine, des ramifications apparaissent toutes les 4 à 10 résidus glucose fixées sur la chaîne linéaire par des liaisons  $\alpha$  (1→6).

b) Acide hyaluronique

Il s'agit d'une longue chaîne constituée de la répétition d'environ 5000 unités disaccharidique ; ce motif unitaire est constitué par l'acide glycuronique lié par une liaison  $\beta$

(1→4) à une N-acetyl hexosamine ; la  $\beta$ -D-acétyl-glycsamine chaque unité disaccharidique est reliée à la suivante par une liaison  $\beta$  (1→4). L'acide hyaluronique est une molécule riche en charges électriques négatives lui conférant un étirement important. Elle occupe donc un grand volume dans l'espace extracellulaire.

c) Kératine sulfate

Il est présent dans le cartilage, la cornée et les disques intervertébraux avec une protéine, il forme un protéoglycane, L'unité de base est la N-acétyllactosamine sulfatée sur la position 6 de la N-acetyl-glucosamine, On compte quelques dizaines d'unités disaccharideique par chaine.

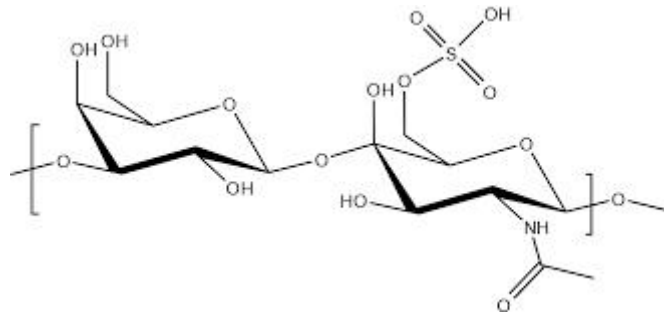


Figure 2.4: Structure de kératine sulfate.

d) Dermatan sulfate

Ainsi appelé car il est très ré pondu dans la peau, défère de la chondroïtine-4-sulfate par l'inversion de configuration du C5 des résidus de  $\beta$ -4-glucuronate ce qui donne l' $\alpha$ -L induronate, cela résulte de l'épimérisation enzymatique de ces résidus après la formation de la chondroïtine ; l'épimérisation est généralement incomplète d'où la présence de résidus glucuronate.

e) Chondritine sulfate

On la trouve dans le cartilage et dans les os en voie de croissance la présence de groupement sulfates porteurs de deux charges négative permet à cette molécule de retenir les cations calcium  $\text{Ca}^{2+}$  et donc de participer à la calcification osseuse. C'est une molécule très étirée qui occupe un volume important ; présentant une grande résistance mécanique.

f) Héparine

L'héparine fait de D-glucuronate 2-sulfate et de N-sulfo-D-glucosamine-6-sulfate réunis par liaison  $\alpha$  (1→4) est de distribution plu restreinte. On la retrouve dans des grains de sécrétion de cellules présentes à la surface vasculaire et abondante dans les poumons le foie et la peau. Sécrétée par les mastocytes ; a propriété anticoagulante.

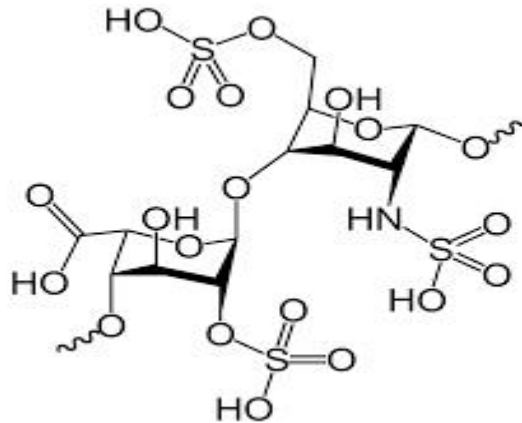


Figure 2.5: Structure de héparine.

### 2.3.2.3 Polysaccharides bactérienne et fongiques

Les microorganismes produisent une grande variété des polysaccharides telle que :

#### a) Muréine

Constituant de la paroi bactérienne formé de l'alternance N-acétyl D-glucosamine. Et d'acide N-acétyl D-muraminique liés en  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) ces chaînes glycanne. Et sur laquelle est greffé ; sur la position 3 acétylée du glucose ; un peptide de constitue en général de L-Ala ; D-Glu : L-Lys (ou un analogue) et D-Ala, qui sera lié à un polypeptide bactérien par l'intermédiaire d'un résidu L-Lys.

#### b) Dextranes

Le dextrane est un polymère du glucose ou les résidus de glucose sont généralement liés par des liaisons  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6). Tout fois quelques ramifications interviennent. Egalement celles-ci sont typiquement formées par liaisons  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 2) ;  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) ou  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4). Leur intérêt réside dans leur utilisation thérapeutique comme agents de substitution du plasma sanguin.

#### c) Xanthan

Est un polysaccharide de masse moléculaire élevée produit par fermentation de glucides par *Xanthomonas campestris*. Est une substance colloïdale. Il contient en particulier du glucose, du mannose et de l'acide glucuronique. On l'ajoute aux aliments comme stabilisant et épaississant.

#### d) Chitine

C'est un polymère de la N-acétyl glucosamine dont les molécules sont unies en enchainements linéaires par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Associée à des sels minéraux et à des protéines, elle constitue l'exosquelette des Arthropodes. On le trouve aussi dans la paroi

cellulaire de champignons et nombreuses algues. Son importance pour la biomasse approche celle de la cellulose [20].

### **2.3.3 Selon leur fonction biologique**

#### **2.3.3.1 Les polysaccharides de réserve**

Le glycogène et l'amidon qui sont respectivement dans les cellules animales et Végétales, des formes de stockage du glucose.

#### **2.3.3.2 Les polysaccharides de structure**

La cellulose possède un rôle structural comme composant majeur de la paroi des Cellules végétales. La chitine est le constituant structural fondamental de l'exosquelette d'invertébrés[20].

### **2.4 Caractérisation des polysaccharides végétaux**

Généralement, la majorité des polysaccharides naturels sont des biopolymères précieux pour leur vaste spectre d'activités biologiques. Les polysaccharides issus des végétaux sont reconnus spécialement par leurs activités antioxydantes et anticancéreuses. Pourtant, plusieurs études sur la propriété des polysaccharides ont réussi conclure que ces fonctions sont étroitement associées aux propriétés structurales.

Selon, les caractéristiques physique et structurelles des polysaccharides sont généralement déterminés par :

- La composition et les séquences de monosaccharides ;
- Le poids moléculaire ;
- La configuration et la position de liaisons glycosidiques ;
- Le degré de polymérisation des branches ;
- La grandeur moléculaire ;
- La solubilité et les propriétés rhéologiques [21].

Les méthodes de caractérisation des polysaccharides sont illustrées dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : Méthodes de caractérisation des polysaccharides [21].

Les caractéristiques déterminées	Les méthodes
Détermination et distribution du poids moléculaire	Pression osmotique, DLS, Viscosimétrie
Analyse de la composition en monosaccharides	Hydrolyse acide, HPLC, CG, CG/SM
Analyse des liaisons glycosidiques	Méthylation, CG/SM
Les formes anomériques ( $\alpha$ , $\beta$ )	Hydrolyse acide, spectroscopie infrarouge, résonance magnétique
Position en monosaccharides	Méthylation, oxydation de Smith, oxydation périodique, CG/SM, résonance magnétique

## 2.5 Extraction des polysaccharides

L'extraction des polysaccharides est un processus biochimique et technique par lequel les polysaccharides, des macromolécules composées de longues chaînes de monosaccharides (sucres simples), sont isolés et purifiés à partir de diverses sources naturelles telles que les plantes, les algues, les champignons, les bactéries, et les tissus animaux. Ce processus implique plusieurs étapes clés, allant de la préparation du matériau de base à la purification finale des polysaccharides extraits [22]

### 2.5.1 Paramètres influençant l'extraction des polysaccharides

A ce jour, différentes études sur les paramètres influents l'extraction des polysaccharides ont été fait, avec ces ciblés sur des composés spécifiques. Lee et ses collègues ont étudié l'influence de la température et la concentration de l'acide sur le Fucose contenant polysaccharides sulfatés, la température était le paramètre le plus influent et a donné une augmentation de la réponse (rendement d'extraction) lorsque la température d'extraction a été augmentée.

Le même effet a également été remarqué pour l'influence du temps d'extraction. L'effet de la concentration en acide a été signification négative parce que l'augmentation de la concentration en acide a diminué le rendement de polysaccharide sulfaté contenant du Fucose.

De plus, les interactions entre ces paramètres ont également influencé le rendement d'extraction

La température d'extraction a aussi une très grande importance dans le processus d'extraction. L'élévation de la température permet l'accroissement de la solubilité et de la diffusivité du soluté et la diminution de la viscosité. Elle doit être limitée pour éviter les risques d'extraction des composés nuisibles et la dégradation thermique du soluté [23].

### **2.5.2 Les propriétés physiques des polysaccharides**

Les propriétés seront mises en exergue en fonction de leur utilisation dans le domaine alimentaire. La nature des polysaccharides influence fortement leurs propriétés physiques. Dans le domaine alimentaire ce sont les propriétés en solution qui revêtent le plus d'importance en milieu aqueux. Les molécules linéaires forment généralement des solutions plus visqueuses que les molécules branchées car elles ont un volume hydrodynamique plus important. Les molécules linéaires ont aussi une plus grande tendance à précipiter en milieu concentré car leur conformation favorise les interactions intermoléculaires.

Il peut en résulter un état plus ou moins cristallin ; comme pour l'amidon lors de la rétrogradation certains homoglycannes comme la cellulose sont insolubles car les ponts hydrogène intra et intermoléculaires sont très stables et forment un réseau cristallin hautement organisé empêchant la pénétration de l'eau. Les composés ramifiés sont souvent plus solubles que les composés linéaires et forment plus facilement des gels car les interactions intermoléculaires sont moins fortes. Par contre, les solutions sont souvent plus collantes à cause de l'enchevêtrement des chaînes latérales.

La charge des polymères exerce aussi une influence sur leur comportement en fonction du pH ou de la présence de sels. Par exemple, la pectine et l'alginate précipitent à bas pH lorsque les groupements carboxyles sont neutralisés, par contre, lorsque ces groupements sont déportés la répulsion entre les charges fait que les molécules prennent une conformation étendue, donnant des solutions visqueuses. La présence de sels peut aussi induire des associations de chaînes car des cations divalents peuvent stabiliser des groupements chargés, et former des structures de type egg-box ou boîte œufs.

La viscosité d'une solution est fonction de la taille de la structure des molécules. La structure des molécules influence leur flexibilité ou leur rigidité, par exemple la rotation autour des liaisons glycosidiques, et ainsi la forme que la molécule adoptera en solution [23].

## **2.6. Les applications des polysaccharides**

Les polysaccharides sont des ressources végétales très importantes tels que les hémicelluloses et les pectines, ils sont utilisés dans plusieurs secteurs comme les industriels pharmaceutique et agroalimentaire [24].

### **2.6.1 Les applications industrielles**

Les polysaccharides, en particulier les xylanes peuvent être utilisés comme substrats de base pour l'élaboration de films plastiques potentiellement biodégradables. Face à l'épuisement des ressources pétrolières, les scientifiques s'intéressent à la fabrication de ces nouveaux films d'origine végétale. De nombreuses études décrivent l'utilisation d'autres ressources naturelles ou de co-produits comme matière première pour la synthèse de plastiques. C'est le cas de la paille de blé, des polysaccharides d'algues rouges, de la cellulose ou encore des hémicelluloses. Ces derniers, dans le cas d'arabinoxylanes d'orge, peuvent former des films sans ajout de plastifiant. Les films alors obtenus par casting, sont rigides, assez cassants, hygroscopiques et amorphes[24].

### **2.6.2 Les applications pharmaceutiques**

La cellulose et les hémicelluloses sont des fibres insolubles qui selon Garrett et Grisham, stimulent les fonctions normales du colon, et réduiraient ainsi le risque de cancer du côlon. Quant aux pectines, solubles dans l'eau, forment des suspensions visqueuses, ce qui ralentirait la vitesse d'absorption intestinale de nombreux nutriments, y compris des oses; elles abaisseraient dans certains cas le taux du cholestérol sanguin. La littérature est abondante à ce propos et témoigne de l'intérêt des polysaccharides dans ce domaine et, en particulier, les xylanes suscitent un intérêt croissant. Des propriétés antioxydants ont été rapportées sur des extraits de sauge et de coquilles d'amandes . Des activités antitussives et des effets anti-ulcération rapportées sur des plantes médicinales. Les xylanes sulfatés, présentent, quant à eux, des propriétés anticoagulantes et anti VIH [24].

### **2.6.3 Les applications alimentaires**

Les polysaccharides sont employés en tant que fibres alimentaires. Ils ne sont pas dégradés par les enzymes digestives humaines et permettent ainsi d'accélérer le transit intestinal. En outre, leur ingestion diminuerait de manière significative l'accumulation des lipides dans le foie et le taux de cholestérol sanguin. Les hémicelluloses tous comme les pectines, sont utilisées comme additifs alimentaires, épaississants, émulsifiants, agents gélifiants, adhésifs et adsorbants. Les pectines sont utilisées ces dernières années comme substitut de la graisse ou du sucre dans les aliments à faible teneur en calories [24].

### **2.6.4 Les films alimentaires**

Les films à base de polysaccharides, aussi appelés films à base d'hydrates de carbone, sont des polymères hydrophiles et présentent donc de très faibles propriétés barrières à l'humidité.



Une variété de polysaccharides et leurs dérivés ont été utilisés comme matrices filmogènes biodégradables. Ils comprennent l'amidon et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés, les alginates, les pectines, le carraghénane, le chitosane et diverses gommés

La plupart des efforts pour améliorer les propriétés de ces films ont été, à l'origine, consacrée à la cellulose et à l'amidon. En tant que biopolymères, ces polysaccharides sont d'un intérêt primordial en raison de leur disponibilité et de leur coût relativement faible [25].

**CHAPITRE 3**  
**PARTIE EXPERIMENTALE**

### 3.1. Matériels et Méthodes

#### 3.1.1 Introduction

Les biopolymères sont des produits de sources naturelles, ils présentent de nombreux avantages environnementaux comme la diminution de la pollution.

Dans ce chapitre nous présentons, en premier lieu, les différentes méthodes d'extraction du polysaccharide ainsi que la caractérisation de notre biopolymère et les procédures de préparation pour l'élaboration de films dont la matrice à base de polysaccharide, HPMC et HEC et les différents films obtenus sont soumis aux différents tests afin de déterminer leurs propriétés.

#### 3.1.2. Matériels

##### 3.1.2.1 Matériel végétales

La matière végétale est composée de mélange déchets de coquilles de fruits secs qui nous a été proposés par une unité industrielle. L'aspect des déchets est présenté sur la figure 3.1.



Figure 3.1 : aspect des déchets des coquilles des fruits secs.

##### 3.1.2.2 Produits chimiques utilisés

Les réactifs sont essentiellement utilisés lors des phases d'extraction du polysaccharide

- **Solution de HCl** : 1,5M utilisée pour la déminéralisation de la carapace de déchet bio et pour constituer le milieu dans lequel est observé la formation du radeau.
- **Solution de NaOH** : 1,25M, 0.5 M utilisée pour la déprotéinisation de la carapace de déchet bio ainsi que pour la désacétylation de la chitine pour l'extraction du chitosane, et 1M utilisée pour neutraliser le surnageant (la solution).
- **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : utilisé principalement dans le blanchiment de la chitine.
- **Acétone** : utilisé pour l'élimination des résidus lipidiques.
- **Ethanol** : pour précipiter les polysaccharides et purifier en éliminant les contaminants.

- **Glycérol** : c'est un plastifiant permis de réduire de la rigidité et pour les rendre flexibles, résistant et transparents.

### 3.1.2.3 Equipements utilisés

Le matériel utilisé dans le cadre de ce travail est dédié spécifiquement à l'extraction du polysaccharide et à la préparation des films. Également ce matériel a été utilisé pour les différentes étapes de caractérisation du produit extrait ainsi que films fabriqués. Il est constitué de :

- Une Centrifugeuse, type *Pro-Analytical* utilisé pour séparer des éléments solides d'éléments liquides.
- Un Rota vapeur, type *Heidolph 2* utilisé pour évaporer les solvants à bas température sous pression réduite, ce qui permet de concentrer les solutions.
- Un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourier (FTIR), SHIMADZU Cette technique employée pour l'identification des composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Ainsi la présence de pics correspondant à des liaisons montre l'existence de groupements fonctionnels. L'analyse a été effectuée au laboratoire d'analyse physicochimique du département de Génie des procédés de l'université de Blida 1.
- Un Diffractomètre de rayon X, Cette analyser permet de caractériser la structure des matériaux, déterminer leur arrangement atomique, identifier les phases présentes, mesurer les tailles de grains, et évaluer les contraintes internes.
- Un rhéomètre type... *Anton paar* Les mesures rhéologiques ont été effectués au laboratoire de recherche d'Analyse Fonctionnelle des Procédés Chimiques du département génie des procédés de l'université de Blida-1, avec un rhéomètre de marque Anton Paar Modulat Compact Rhéomètre MCR 302, relié à un bain thermostaté et un logiciel Rhéoplus qui permet de faire rentrer les commandes et de traiter les données : Rhéomètre de marque Anton Paar MCR302. L'objectif de ce travail consiste à étudier l'effet de sel, de température et des forces de cisaillement pour plusieurs polymères. Ce qui permet de sélectionner ceux qui présentent les propriétés optimales. Ces derniers vont être sollicités afin d'améliorer le déplacement mais aussi pour stabiliser les émulsions en présence de tensioactif.
- Un tensiomètre type « **GIBERTINI** » pour mesure la tension superficielle des liquides, importante pour comprendre les interactions moléculaires et les propriétés des liquides dans divers domaines scientifiques et industriels.

### 3.1.3 Méthodes

#### 3.1.3.1. Extraction des polysaccharides

Afin d'optimiser le rendement et chercher un extrait ayant les meilleur caractéristique l'extraction de polysaccharide a été effectuée par deux méthodes différentes.

##### Première méthode

Pour préparer notre matière végétale afin de l'utiliser à l'extraction de polysaccharides, nous avons séché le mélange de déchets, puis nous l'avons broyé à l'aide d'un broyeur, la matière a été tamisée en utilisant un tamis de diamètre 0,16mm. Une poudre très fine a été obtenue, cette dernière a été séchée dans une étuve à 55°C.

La méthode d'extraction a été semblable à celle de l'extraction du chitosane [26]. Cette dernière comprend les étapes suivantes :

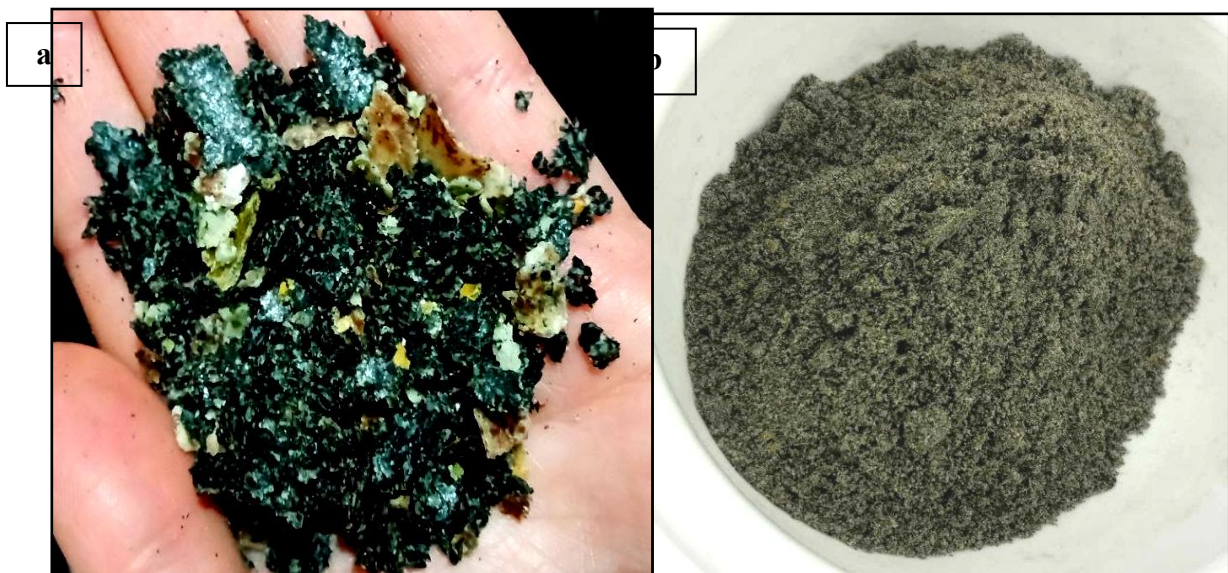


Figure 3.2 : les déchets de coquilles de fruits secs **a** avant et **b** après traitement (broyage/séchage).

##### A. Déminéralisation

La déminéralisation s'effectue en dispersant 10g de la matière première dans 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1.5 M sous agitation constante pendant 1 h à Température ambiante, la réaction produit un violent dégagement de gaz carbonique qui doit être maîtrisé en ajoutant graduellement la matière première ainsi que l'ensemble doit être ouvert. Théoriquement. La réaction se termine lorsqu'il n'y a plus de dégagement gazeux. Le contenu est ensuite filtré sur papier whatman et rincé abondamment à l'eau distillée.

## B. Déprotéinisations

Le résultat est introduit dans un flacon en plexiglas, dans lequel est ajouté 100 ml de NaOH (1,25M) à une température de 60 °C pendant 18 heures. Le contenu du flacon est à nouveau filtré et rincé abondamment à l'eau distillée.

## C. Blanchiment

Après le rinçage à l'eau distillée, un autre rinçage avec un volume de 20 ml de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est réalisé pour faire blanchir le produit, ensuite, un ultime rinçage à l'acétone permet d'entraîner les impuretés lipidiques résiduelles. Le contenu du flacon est à nouveau rincé abondamment à l'eau distillée et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité, le filtrat est alors transféré dans une coupelle préalablement pesée qui sera par la suite placée en étuve à 55°C pendant 32 heures.

## D. Désacétylation

Le polysaccharide a été obtenu par désacétylation par une solution de soude selon le mode opératoire suivant :

La matière blanche a été traitée avec 10 ml d'une solution de soude 0,5 M au 1 g de chitine, la solution est agitée pendant 24 heures à 50°C. La solution est ensuite filtrée, le polysaccharide retenu est lavé en continu, afin d'éliminer la soude résiduelle, et ce jusqu'à ce que le pH de l'eau du lavage atteigne la neutralité, le polysaccharide est rincé avec l'eau distillée puis séché à l'étuve à 60°C pendant 24 h [55]. Le polysaccharide obtenu (E1) est conservé dans une boîte hermétique loin de la lumière pour éviter sa dégradation.

## Deuxième méthode

- Dans un ballon, suspendre 10 g de la poudre de déchet bio dans de 75 ml d'eau distillée. La suspension est agitée 500 rpm pendant 2 heures à 60 °C sous reflux.
- 
- Le mélange est ensuite refroidi à 4°C dans un bain de glace puis centrifugé (Max, 15 minutes, 20°C). Le surnageant (surnageant 1) est conservé à 4°C.

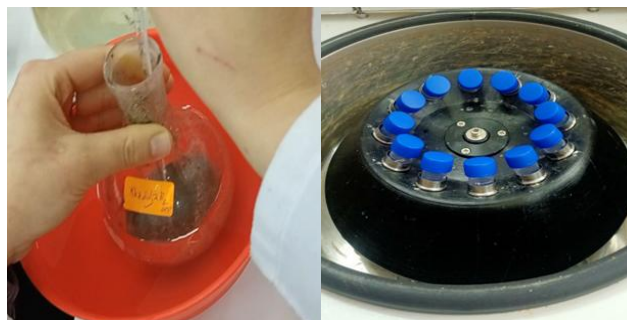


Figure 3.3: Refroidissement et centrifugation de la solution.

- L'insoluble est retraité comme précédemment à reflux dans 250 ml d'eau distillée à 55 °C pendant 2 heures pour récupérer le maximum de polysaccharides (épuisement). La suspension est alors refroidie à 4 °C puis centrifugée (Max, 15 minutes, 20 °C).
- Le surnageant (surnageant 2) est mélangé avec le surnageant 1 puis l'ensemble est filtré sous vide à l'aide d'un verre fritté (porosité n°3) pour éliminer les particules insolubles résiduelles.
- Le filtrat obtenu est concentré 10 fois sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif à une température de 75°C. Le concentrât est refroidi à 4 °C dans un bain de glace [27].



Figure 3.4: Évaporateur rotatif.

- Le surnageant est neutralisé par une solution de soude (1 M)
- Puis les polysaccharides sont précipités par trois volumes d'éthanol 96 % sous agitation pendant 30 minutes avant d'être collectés par centrifugation (Max, 15 minutes, 4 °C).
- Le polysaccharide extrait (E2) est séché à 45 °C pendant 24 heures dans une étuve puis broyé dans un mortier en une fine poudre. (Figure 3.6) [27].



Figure 3.5 : Poudre du polysaccharide extrait (E2).



### 3.1.4. Les méthodes de caractérisation

#### 3.1.4.1. Test de solubilité

Pour tester la solubilité des polysaccharides extraits par les deux méthodes (E1, E2) dans quelques solvants tels que l'eau distillée, l'acide acétique : 0.05 g d'échantillon ont été introduits séparément et sous agitation magnétique pendant 24h dans un volume de 50 ml.

#### 3.1.4.2. Caractérisations par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR)

L'analyse des matériaux par FTIR peut nous permettre d'accéder à des informations concernant les phases amorphes. La spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier est une méthode d'analyse non destructive pour l'échantillon, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [28].

##### ➤ Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoire. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence de vibrations proche de celle de l'une ou l'autre de leurs fréquences de vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibration d'élongation ou de déformation).

Le spectre IR conduit à l'obtention d'un spectre pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmittance (T) qui est exprimée en pourcentage (%) sur les spectres que nous avons obtenus.

De même les longueurs d'ondes ont exprimées sous forme de nombre d'onde  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) sachant que  $\nu = 1/\lambda$  (pour moyen IR :  $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ) [28].

##### ➤ Mode opératoire

Mettre 3mg de notre échantillon (polysaccharide) avec 20mg de KBr dans un mortier en Agathe, puis déposer le mélange dans le moule pour obtenir une pastille translucide, ensuite nous mettrons le moule dans la presse à pastille et presser l'échantillon jusqu'à 5 tonne maximum. Après on va démouler la pastille de KBr avec polysaccharide et le placer dans le support et analyser dans l'appareil IR.



### 3.1.4.3. Caractérisation par diffraction rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier des phases cristallisées ainsi que de caractériser l'arrangement des réseaux cristallins. Seule l'interprétation qualitative est utilisée ; on ne peut identifier que les phases cristallisées majoritaires [28].

#### ➤ Principe

La méthode générale consiste à bombarder le matériau par un faisceau de rayons X monochromatique ( $0,1 \text{ \AA} \ll \lambda < 10 \text{ \AA}$ ) de longueur d'onde  $1,54051 \text{ \AA}$ , produit par une anticathode de cuivre, à mesurer l'angle par rapport au rayonnement incident des rayons X diffractés et l'intensité des rayonnements X diffractés au moyen d'un compteur à scintillation. Celui-ci tourne autour du même axe que l'échantillon mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence  $\Theta$ , l'angle mesure par le déplacement du compteur sera donc de  $2\Theta$ .

Le traitement des diffraction grammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les fiches d'une base de données faisant correspondre les distances inter réticulaires  $d$  aux angles  $2\Theta$  enregistrés.

La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi quantitatives, en considérant que l'intensité d'une raie est proportionnelle à la quantité de la substance correspondant dans l'échantillon. Cependant, les substances mal cristallisées ou amorphes ne pourront pas être observées par cette technique [28].

### 3.1.4.4. Mesure la tension superficielle par tensiomètre de Wilhelmy

La tension superficielle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi lesquelles nous avons choisi la méthode de Wilhelmy. Son principe repose sur le comportement de la surface du liquide en fonction de la quantité de principe actif qu'il contient. Sur le plan expérimental, on plonge une lame de verre (lame Wilhelmy) de surface connue, liée à une balance, dans une solution de tensioactif afin de mouiller l'intégralité de la lame, ensuite la lame est remontée jusqu'à ce que son extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide [29].

### 3.1.4.5. Contrôle du pH

Le pH des suspensions finales est mesuré à l'aide d'un pH mètre. Le principe de la méthode est de mesurer le PH de polysaccharide liquide en mettant 0.1 g de la poudre dans 50 ml de l'eau distillée. Les électrodes sont étalonnées au moyen de solution tampons. Rincées avec

l'eau distillée et plongées dans la solution sucrée, la lecture intervient après une attente de 5 minutes lorsqu'on peut estimer que potentiel d'équilibre.

### 3.1.5. Préparation des films

#### 3.1.5.1. Les produits utilisés

Le matériau polymère utilisé dans la fabrication des films composites est :

- Polysaccharides extrait des déchets bio et le polymère d'hydroxyéthylcellulose (HEC)

##### a) Le polymère d'hydroxyéthylcellulose (HEC)

L'hydroxyéthyl cellulose (HEC) est une macromolécule renouvelable, obtenue à partir de la cellulose (figure I-8), après avoir subi un enchaînement de réaction d'éthérisation, en faisant réagir l'oxyde d'éthylène avec un alcalin-cellulose qui est un produit de l'action de la soude caustique sur la cellulose. C'est un polymère non ionique [30].

Une fois dans l'eau le HEC se dissout en fraction de seconde quelle que soit sa température. Comme le reste des celluloses, il a l'aptitude de retenir l'eau et gonfler considérablement, en formant des solutions homogènes [30]. Cette propriété est très importante dans le cas où la viscosité d'une préparation doit augmenter, d'autant plus qu'il peut former des films lisses [31].

L'écoulement des solutions du HEC est non newtonien, à cause de l'instabilité de la viscosité avec le taux de cisaillement, cette propriété a un usage très prometteur afin de contrôler la viscosité des solutions, des dispersions et des émulsions.

##### b) Le polymère d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)

L'HPMC est une modification synthétique du polymère naturel 'la cellulose'. Plus précisément, il s'agit d'une modification de la cellulose alcaline, qui est produite lorsque la pâte de bois purifiée est traitée avec une solution à 18 % d'hydroxyde de sodium. Des groupes éther méthylique et hydroxypropylique sont introduits dans la molécule en faisant réagir la cellulose alcaline avec du chlorure de méthyle et de l'oxyde de propylène, respectivement.

Ces groupes ajoutés confèrent à la molécule ses propriétés uniques d'être soluble dans l'eau froide. Tout en présentant une gélification réversible lorsqu'ils sont chauffés et refroidis [32].

##### c) L'acide acétique

L'acide acétique, également connu sous le nom d'acide éthanoïque, est un acide organique de la famille des acides carboxyliques. Ces derniers contiennent un ou plusieurs

groupe carboxyles de formule R–COOH. L'acide acétique porte la formule CH<sub>3</sub>COOH. L'acide acétique pur, sans eau, se présente sous forme de cristaux de glace [33]. Utilise une solution acide acétique 1%.

- Préparation la solution d'acide acétique 1% : dissoudre 1 ml d'acide acétique dans une fiole jaugée contenant 100 ml d'eau distillée.

#### d) Glycérol

Le glycérol, couramment appelé glycérine, est un polyalcool de formule C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (1,2,3 propanetriol). La glycérine se présente sous forme d'un liquide visqueux transparent, incolore et inodore, au goût légèrement sucré. En ajoutant du glycérol à la matrice polymère du film comme plastifiant pour améliorer sa flexibilité et sa résistance [34], dont les caractéristiques sont amenées au tableau suivant :

Tableau 3.1 : Les caractéristique du glycérol [35].

Caractéristique	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Glycérol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92.09	1.23	18-20	290

### 3.1.6. Formulation de film

Pour la planification expérimentale des essais, nous avons eu recours aux plans d'expériences, qui permettent de réduire au maximum le nombre d'essais expérimentaux et d'assurer une meilleure qualité des résultats.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, Y, et des variables, Xi. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques telles que les plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type :  $Y=F(X_i)$  permettant de lier une réponse à différentes variables. Cette méthode permet d'obtenir un maximum d'informations avec le minimum d'expériences. Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la « réponse », c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables ou encore « facteur » [38]. Dans notre cas,

le but est d'optimiser la formulation de film et d'étudier l'effet de variation des concentrations des paramètres de formulation sur les caractéristiques rhéologiques et la qualité des films.

### 3.1.6.1. Films à base de HEC

1. Ont appliqué une matrice des 17 essais, à chaque fois on met une quantité de HEC (1.5g\_ 2g) dans 10 ml de l'eau distillée, après l'agitation, la solution se dissout et devient un mélange homogène. On ajoute de l'acide acétique (0.5ml \_1ml) et du glycérol en quantités allant de 0.1 ml a 1 ml a température 60 °C jusqu'à ce que le mélange devienne gel lourd et visqueuse.

Tableau 3.2 : Matrice des films à base de HEC.

Essai	L'eau distillée (ml)	HEC (g)	Acide acétique (ml)	Glycérol (ml)
01	10	02	0.5	0.5
02	10	1.5	1	0.1
03	10	1.75	0.75	0.75
04	10	02	0.50	01
05	10	1.75	0.75	0.75
06	10	1.75	0.50	0.75
07	10	1.50	0.50	0.50
08	10	1.75	0.75	01
09	10	1.75	0.75	0.75
10	10	1.75	0.75	0.50
11	10	02	01	0.50
12	10	02	0.50	01
13	10	1.50	0.75	0.75
14	10	1.50	01	01
15	10	02	0.75	0.75
16	10	1.50	01	01
17	10	02	01	01

2. Préparer une surface propre et plane, telle qu'une plaque en verre, en la nettoyant avec un solvant et en la séchant.

3. Verser délicatement la solution de polymère sur la surface préparée. La solution doit être versée lentement pour éviter la formation de bulles d'air et pour assurer une répartition uniforme de la solution sur la surface.
4. Étaler la solution de polymère uniformément sur la surface en utilisant une spatule ou un rouleau de peinture. Cette étape est importante pour obtenir un film mince et homogène
5. Laisser évaporer le solvant à température 45°C dans l'étuve.
6. Une fois que tout le solvant a évaporé, le film mince peut être retiré de la surface et utilisé pour diverses applications

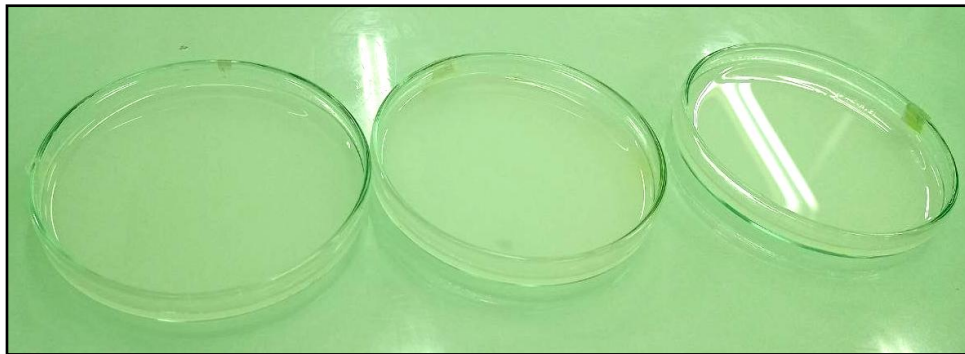


Figure 3.6: Les solutions filmogènes coulés dans les boîtes de Pétri.

### 3.1.6.2. Films à base de mélange de Polysaccharide extrait et Biopolymère

De la même manière que pour les films de HEC et HPMC, les films du mélange polysaccharide extrait (E2) et HEC ont été préparés. L'idée était de prendre un rapport de mélange E2/HEC=1. La même matrice a été exploitée pour la formulation de films.

### 3.1.7. **Les méthodes de caractérisation des films**

Dans cette partie nous présentons les caractérisations de nos échantillons. On a utilisé une série de techniques de caractérisation.

#### 3.1.7.1. **Caractérisation par la spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR)**

Le principe est mentionné précédemment.

##### ➤ Mode opératoire

D'abord on a découpé une petite portion du notre film solide à la taille appropriée pour qu'il tienne sur le porte-échantillon (le film doit être propre), assurer que le film est bien positionné et qu'il reste en place et assurer aussi que le film est bien aligné pour que le faisceau

IR le traverse correctement et qu'il n'y a pas de lumière externe interférente. Finalement, analyser dans IR.

➤ Préparation un échantillon (film et polysaccharide dissoudre dans l'eau distillée) pour la caractérisation microscope optique

D'abord on prépare l'échantillon sur une lame de verre propre, puis le placer délicatement sur la platine du microscope, ensuite réaliser une mise au point grossière, puis fine et régler la luminosité et le contraste.

### 3.7.1.4. Caractérisation rhéologique

Le rhéomètre utilisé est de type MCR 302 Anton Paar Physica (Aton Paar, GmbH, Germanv), relié à un thermostat ou la temperature est fixée à 20°C. Le viscosimètre est piloté par un microordinateur doté d'un logiciel de commande et de traitement type Rheoplus US200.

Un test d'écoulement est effectué permettant le tracé de la variation de la viscosité  $\eta$  (Pa. s) en fonction de la vitesse de cisaillement  $\frac{dy}{dt}$  ( $s^{-1}$ ) imposée par le rhéomètre.

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique des gels dans le domaine linéaire et sous écoulement. Pour se faire, deux tests ont été effectués :

✓ Le test de viscoélasticité

Les propriétés viscoélastiques des solutions ont été mesurées en monde dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation de 0,1 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique 5 point/ décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules  $G'$ ,  $G''$  dans le domaine linéaire viscoélastique.

$G'$  : le module de conservation, il représente le caractère élastique de film, L'énergie emmagasinée dans le matériau.

$G''$  : le module de perte, qui représente le caractère visqueux de film et correspond à l'énergie dissipée [36].

**CHAPITRE 4**  
**RESULTATAS ET DISSCUSIONS**

#### 4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les différents résultats obtenus lors de l'extraction et de la caractérisation des polysaccharides hydrosolubles extraits de déchets bio, et les résultats de son application dans les films.

#### 4.2. Extraction du polysaccharide

➤ Produit extrait par la première méthode (E1) :

La première méthode d'extraction a été réalisée selon le protocole de l'extraction du chitosane, après une Déminéralisation, Déprotéinisations, Blanchiment, Désacétylation et un séchage et broyage l'extrait obtenu était sous forme d'une poudre fine de couleur marron sans aucune odeur spécifique voir (Figure 4.1).

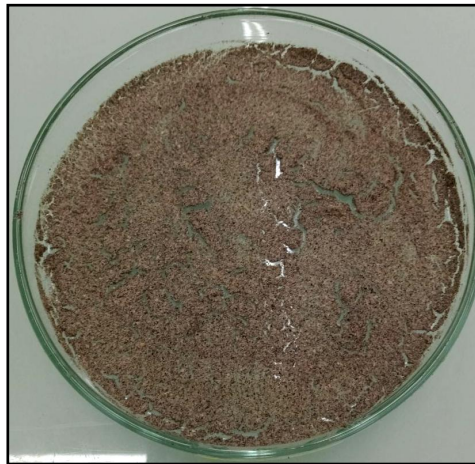


Figure 4.1 : Le produit extrait par la première méthode (E1).

➤ Produit extrait par la deuxième méthode (E2) :

La dernière étape de l'extraction le séchage et la collecte du polysaccharides, ce derniers et broyé et tamis en une poudre fine de couleur marron claire sans aucune odeur spécifique voir (Figure 4.2 ).



Figure 4.2 : Le polysaccharides obtenu (E2).



### 4.3. Les Caractérisation physico-chimique de polysaccharides

#### 4.3.1. Résultats de tests de solubilité

Afin de tester la solubilité des polysaccharides extrait E1 et E2, des solutions ont été préparé dans deux solvants (eau, acide acétique), les résultats de la solubilité sont regroupés dans le tableau

Tableau 4.1 : Résultats de test de solubilité de E1.

<b>Solution</b>	<b>E1 (g)</b>	<b>Résultats</b>
<b>Eau distillée (50 ml)</b>	0.05	Pas soluble
<b>Acide acétique (10 ml)</b>	0.02	Pas soluble

D'après les résultats de test de solubilité on remarque que l'extrait E1 est peu soluble dans de l'eau et dans de l'acide acétique, donc peu hydrosoluble et que l'extrait E2 est soluble dans les deux solvants, par conséquent on a choisi l'extrait E2 comme étant le mieux approprié pour la suite de notre travail.

#### 4.3.2. Résultats de caractérisations par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR)

Afin d'avoir une idée sur la structure de polysaccharide extrait de coquille de fruits secs, une spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été réalisé à l'aide d'un spectromètre IRAffinity<sup>-1</sup> dans la région de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>. Les échantillons à analyser ont étaient préparé à l'aide du KBr en poudre sous forme de pastille.

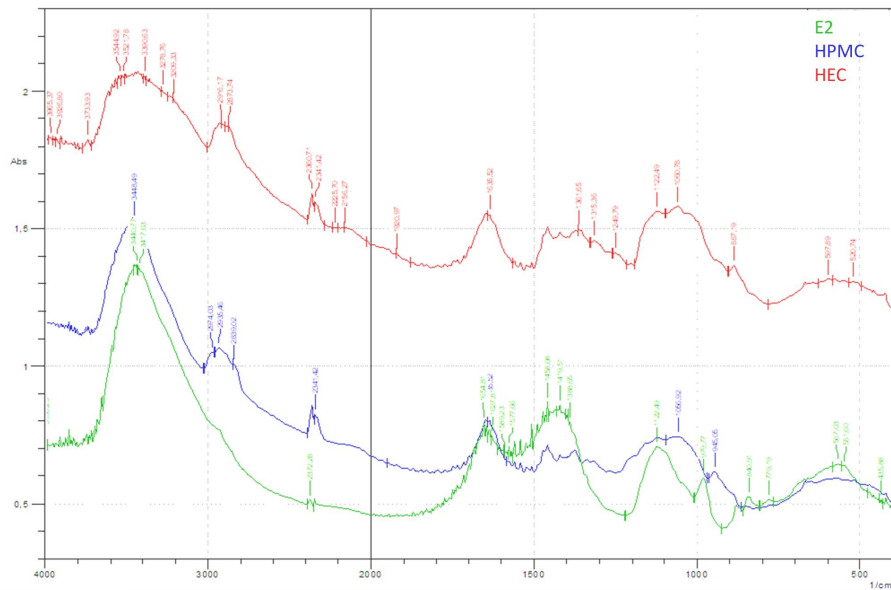


Figure 4.3 : La superposition des spectres FTIR de E2, HPMC et HEC.

Les groupements fonctionnels qui correspondent aux principaux pics sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 4.2 : Les groupements fonctionnels

Numéros	Piques	Types de vibrations
1	3390,6	-O-H (non associée) alcools, phénols, acides
2	3278,76	$\equiv$ C-H alcynes monosubstitués
3	3209,33	-NH <sub>3</sub> + chlorhydrates d'amine
4	2873,74 2916,17	CH <sub>3</sub> élongation asymétrique CH <sub>3</sub> élongation symétrique
5	2372,28	C $\equiv$ N élongation
6	1654,81	C=C élongation C=O élongation
7	1589,23	N-H déformation dans le plan
8	1458,08	C-C élongation
9	1388,65	CH <sub>3</sub> déformation dans le plan symétrique
10	1122,49	-C-O valence éthers, alcools
11	1056,92	-C-N valence amides.

- Région i : 4000–2500  $\text{cm}^{-1}$ . Généralement, une bande forte et large à 3600–3000  $\text{cm}^{-1}$  peut être trouvée dans le spectre IR du polysaccharide. Cette bande intense correspond à la vibration d'étirement de l' OH abondant dans le polysaccharide. De plus, un groupe bien résolu de bandes modérées situées dans une région de 3000 à 2500  $\text{cm}^{-1}$  peut être affectée aux vibrations d'étirement symétrique et asymétrique de CH et de CH<sub>2</sub> dans les polysaccharides [37].
- Région ii : 1800–1500  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région est la région dite des « doubles liaisons ». Les bandes de cette région peuvent être affectées à des vibrations d'étirement des doubles liaisons. Le Doublet COO qui est caractéristique des polysaccharides pectiques est situé dans cette région. De plus, une bande d'eau apparaît à environ 1635  $\text{cm}^{-1}$  dans cette région et peut se déplacer en fonction de la force des interactions [38].
- Région iii: 1500–1200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette région est considérée comme une région de «symétrie locale», comprenant principalement des vibrations de déformation des groupes à symétrie locale, tels que CH<sub>2</sub> et les nombreuses déformations C-OH rencontrées en glucides. Cependant, en raison du chevauchement de différentes bandes de différentes vibrations, cette région est relativement encombrée et l'affectation de bandes observées par des corrélations de fréquences de groupe classiques est difficile [39].
- Région iv: 1200–1000  $\text{cm}^{-1}$ . En général, la région de fréquences entre 1200  $\text{cm}^{-1}$  et 800  $\text{cm}^{-1}$  peut être appelée région par rapport aux monosaccharides, l'apparition de nouvelles bandes dans la région 1175–1140  $\text{cm}^{-1}$  serait le résultat de la formation de liaison glycosidique dans les polysaccharides [40].

#### 4.3.3. Résultats de caractérisation par diffraction rayons X (DRX)

Dans le but de déterminer l'état structural du HEC commerciale et du polysaccharide extrait à partir de coquille de fruits secs E2, nous les avons caractérisés par rayons X. La diffraction de gramme obtenus est présentée sur la (figure 4.4) pour le HEC et la (figure 4.5), pour le polysaccharide.

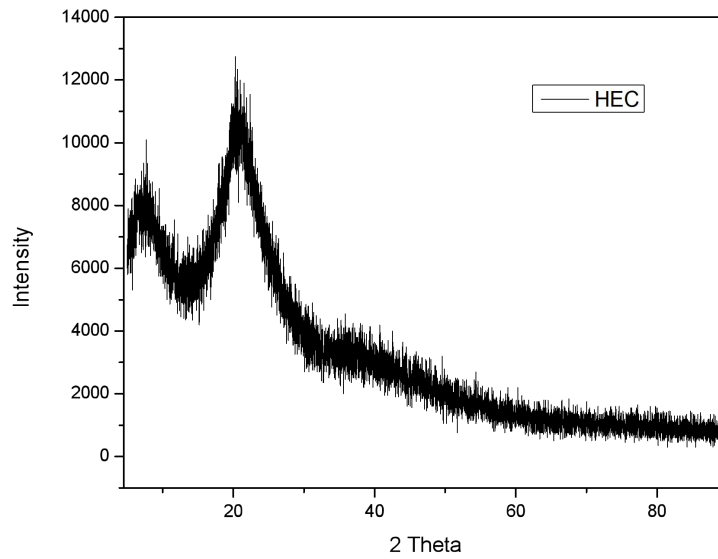


Figure 4.4 : Diagramme DRX de HEC.

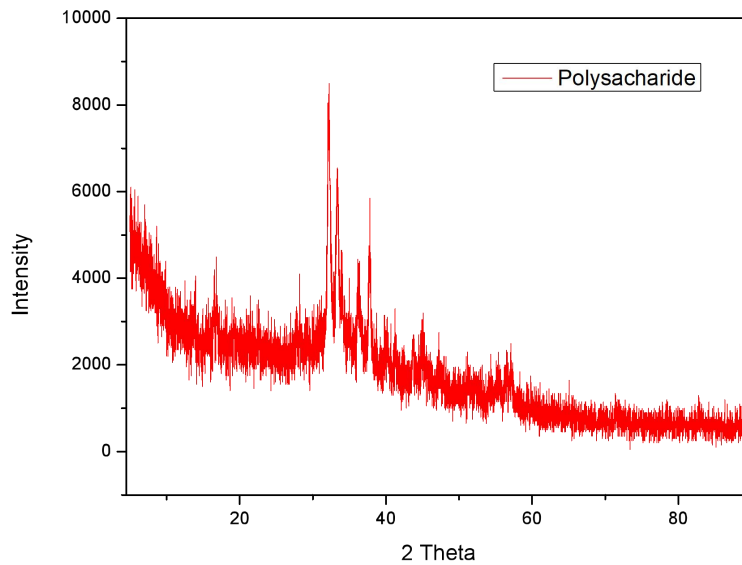


Figure 4.5 : Diagramme DRX de polysaccharides.

On remarque que sur la (figure 4.4) et (figure 4.5) que la présentation de les spectres pris sur la gamme de  $0^{\circ}$  – $90^{\circ}$  montre une structure amorphe, ce qui identique aux résultats obtenu pour les polysaccharides solubles dans l'eau rapportés dans la littérature [41].

#### 4.3.4. Résultats de mesure la tension superficielle

La tension superficielle est une force qui attire les molécules d'un liquide vers l'intérieur du liquide, ce qui crée une surface tendue. Elle est causée par les forces intermoléculaires entre les molécules du liquide.

Pour la mesure de la tension superficielle par tensiomètre on doit de préparer une solution soluble (0.1 g de polysaccharide dans 50 ml d'eau distillé), puis on immerge la lame de verre (lame de Wilhelmy) dans notre solution. On lire le résultat sur l'ordinateur qui y est connecté, dans notre cas la tension superficielle de notre échantillon est égale 44.35 m N/m.

#### 4.3.5. Résultats de mesure le pH

Après avoir mesuré le pH avec le ph mètre dans une solution dissoute, on obtient une valeur égale 7.

### 4.4. Caractérisation des films

#### 4.4.1. Propriétés des films

Les films à base de polysaccharide ont été préparés en présence de glycérol et d'acide acétique suivant une matrice établie par le logiciel modde 6 contenant 17 essais.

##### A) Films à base HEC obtenu

Les 17 essais de la matrice ont été préparés aisément car les solutions étaient plutôt fluides faciles à écouler. Après séchage tous les films présenté un aspect lisse sans aucune déchirure. Les films sont transparents, flexibles, élastiques et adhésifs (voir figure 4.6 et annexe)



Figure 4.6 : Image visuelle d'un film de l'essai N°1 de la matrice de HEC.

### B) Films à base de HPMC obtenu

La préparation des films s'est effectuée avec beaucoup d'anomalie pour certains essais (formation de bull, solution à l'état gel, difficulté d'écoulement). Après séchage les films présentés un pas très lisse même rigoureux pour certains, transparents, pas de flexibilité, pas d'adhésion, pas élastique, dure (solide), (voir figure 4.7, et Annexe).



Figure 4.7 : Image visuelle d'un film de l'essai N°1 de la matrice de HPMC.

### C) Film à base de mélange de HEC et polysaccharide E2

La préparation des films s'est effectuée d'une manière facile. Après séchage trois des essais présentés des déchirures, les autres présentés des propriétés recherchés dans le domaine de l'alimentaire voir un aspect plutôt lisse, très élastique, adhésif, flexible mais aussi très résistant, (voir Figure 4.8, et Annexe)



Figure 4.8 : Image visuelle d'un film de l'essai N°1 de HEC et polysaccharide E2.

#### 4.4.2. Caractérisation des films par spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une des technique la plus utilisé de déterminer la présence de groupements fonctionnels existant ainsi cette technique peut nous permettre d'identifier le moindre changement qui peut être apporté sur la molécule ainsi que l'intensification ou la disparition de certains groupements fonctionnels. Une spectroscopie infrarouge a été effectuée sur les base de HEC et du mélange HEC+E2, les spectres de cette analyse sont présentés sur la (figure 4.9).

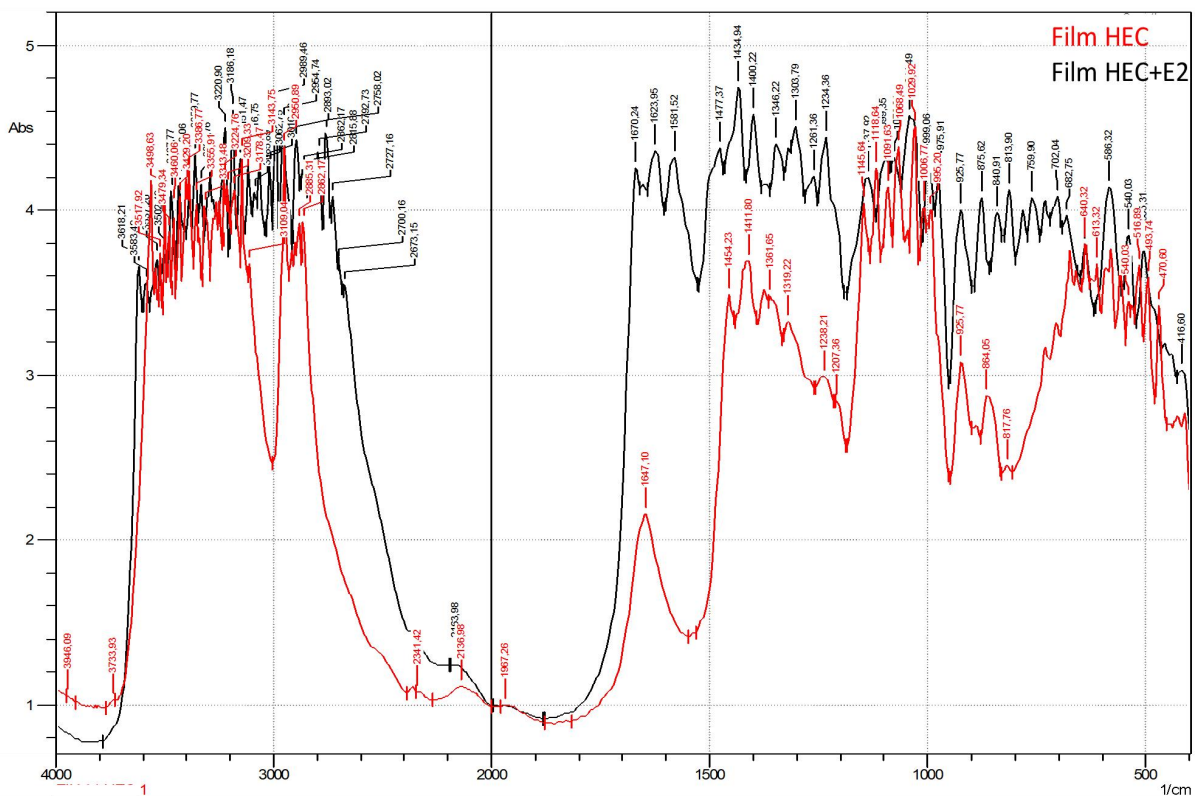


Figure 4.9 : La superposition des spectres FTIR de films à base HEC et de mélange HEC+E2.

On remarque sur les spectres de la (figure 4.9) que les pics existant sur les films à base de HEC sont présent dans le film du mélange (HEC+E2) mais certains sont beaucoup plus intense. L'apparition de la fonction amide l'emporte sur la fonction hydroxy existante sur la molécule de HEC avec une formation de pont d'hydrogène. Cela peut expliquer l'augmentation de la résistance des films à base du mélange (HEC+E2).

### 4.4.3. Résultats de la caractérisation rhéologique

#### 4.4.3.1. Comportement visqueux des gels :

La Figure 4.10 montre une courbe typique d'écoulement des gels réalisés, exprimée en termes de viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement. Aussi, son bon ajustement par le modèle de Carreau, appuie la présence de la première région Newtonienne et du comportement intermédiaire rhéofluidifiant. Lorsque la viscosité apparente diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation de cisaillement, les macromolécules de HEC et du PE subissent une déstructuration partielle qui dépend de l'intensité du cisaillement et qui se manifeste par leur dispersion. Les valeurs du coefficient de détermination R de tous les essais sont proches de 1. Ce même type de comportement, ajusté par le modèle de Carreau a été trouvé par Yahoum et al, [42]. dans le cas des solutions de xanthane variant de 0,75 à 1%.

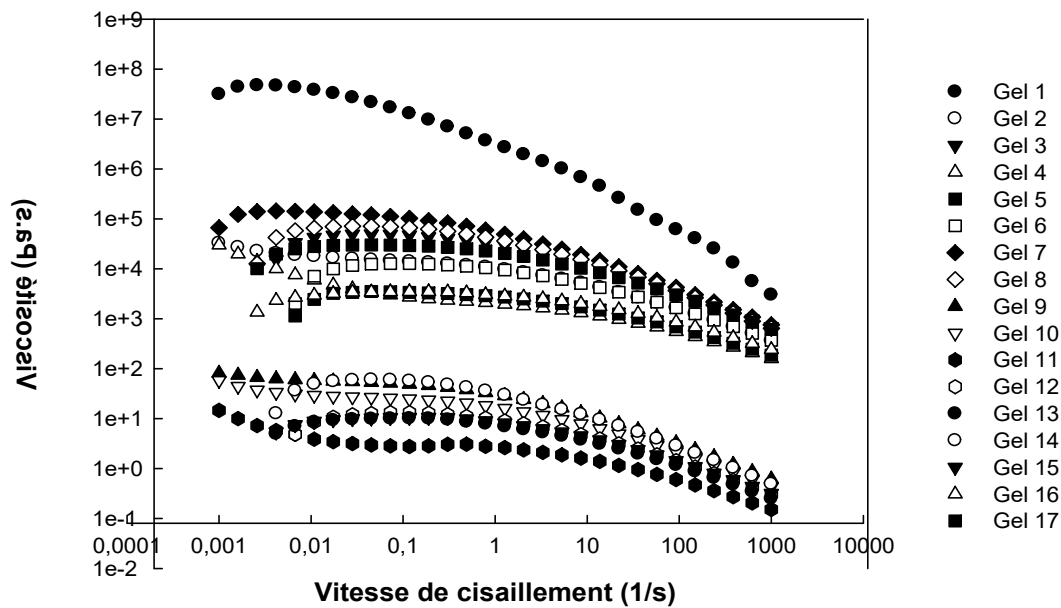


Figure 4.10 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents gels à 20°C.

#### 4.4.3.2. Comportement viscoélastique des gels :

La Figure 4.11 illustre l'évolution des deux modules  $G'$  et  $G''$ , en fonction de la déformation, d'un des gels typiques du plan d'expériences. Dans le domaine où le gel se comporte comme un corps viscoélastique linéaire (LVE), auquel cas  $G'$  et  $G''$  sont insensibles à la déformation (constants), on remarque que  $G' > G''$ . Donc, les gels exhibent le comportement



d'un solide viscoélastique [43]. Hors domaine du LVE,  $G'$  commence à diminuer pour intercepter  $G''$  au point gel ( $G'=G''$ ). Au-delà de ce point,  $G''$  devient supérieur à  $G'$ , ce qui a pour conséquence une inversion du comportement rhéologique d'un solide viscoélastique à un liquide viscoélastique non linéaire avec un caractère plastique. Dans ce cas de figure, les déformations importantes ne sont plus récupérables totalement.

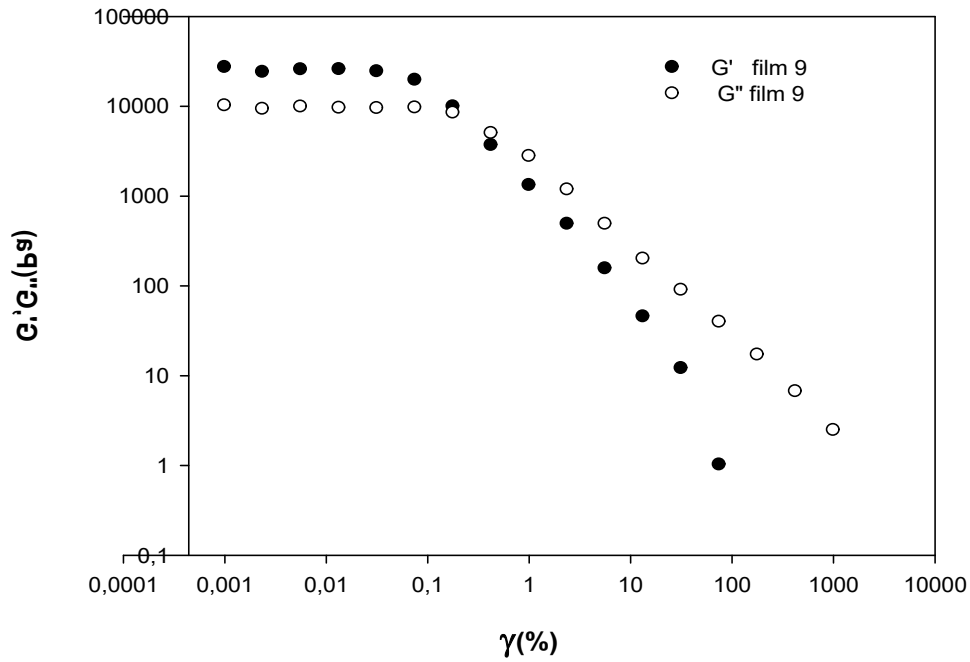


Figure 4.11 : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  d'un des gels du plan d'expériences en fonction de la déformation (%).

Tableau 4.3 : Résultat de la viscosité et des coefficients de corrélation des gels obtenus par le rhéomètre

Essais	Viscosité (Pa.s)	R <sup>2</sup>
1	11.23	0.95
2	16.03	0.91
3	45.28	0.98
4	2.39	0.97
5	3.20	0.98
6	11.03	0.94
7	117.05	0.92
8	61.53	0.95
9	52.64	0.96
10	27.42	0.93
11	2496	0.86
12	12.064	0.98
13	9.37	0.98
14	55.31	0.98
15	9.83	0.98
16	3.24	0.98
17	27.96	0.98

On remarque du tableau 4.3 que les valeurs de la viscosité varient beaucoup d'un essai à un autre, alors que la formulation N°11 est de 2496 (Pa.s) celle de la formulation N°4 est de 2.39 (Pa.s) Ces viscosités peuvent avoir une influence sur le comportement du gel.

#### 4.5. Matrice d'expériences et matrice de corrélation réponse-réponse :

Le calcul des paramètres des modèles polynomiaux de surface de réponse présentés dans le tableau 4.4, s'effectue par la méthode des moindres carrés partiels (PLS), en utilisant les

valeurs expérimentales des réponses en fonction des concentrations des constituants. La qualité au sens statistique des résultats, obtenue à l'issue des ajustements, est conditionnée par le coefficient expliquant la variance,  $R^2$ . Il indique à quel point le modèle explique les valeurs observées. Plus il est proche de 1, plus le modèle est bien ajusté (adéquat).

Les valeurs de  $R^2$  et  $Q^2$  et la reproductibilité en fonction des réponses sont montrées dans l'histogramme de la (figure 4.12).

Tableau 4.4 : Matrice expérimentale obtenue par le Modde 6.

Run order	HEC	Acide acétique	Glycérol	G'	G''	$\eta_0$	$\eta_\infty$
13	0,6	0,75	0,3	9,28	16,7	9,377	3e-008
16	0,4	0,5	0,5	4,7	9,31	3,247	3e-008
7	0,8	0,5	0,5	108	100	117,05	9,004e-008
6	0,6	0,75	0,1	14,8	20,9	11,029	4,39e-008
2	0,6	0,5	0,3	16,1	18,1	16,03	4,36e-008
8	0,8	0,5	0,1	55	50,4	61,529	7,628e-008
14	0,8	0,75	0,5	54,5	58,7	65,284	5,827e-008
4	0,4	0,5	0,1	3,5	5,51	2,3975	1,89e-008
9	0,8	1	0,1	41,1	57,1	52,639	7,326e-008
10	0,6	0,75	0,3	23,2	32,1	27,418	5,122e-008
12	0,6	0,75	0,3	14,8	23,8	12,064	3,64e-008
5	0,4	1	0,5	4,67	7,71	3,2	2,22e-008
11	0,4	1	0,1	3,34	8,21	2496,9	1,817e-008
15	0,4	0,75	0,3	13,9	22,7	9,83	3,802e-008
17	0,6	0,75	0,3	4,55	10,1	27,96	7,2653e-008
1	0,6	1	0,3	17,1	17,6	11,23	4,38e-008
3	0,8	1	0,5	41,3	44,8	45,28	8,283e-008

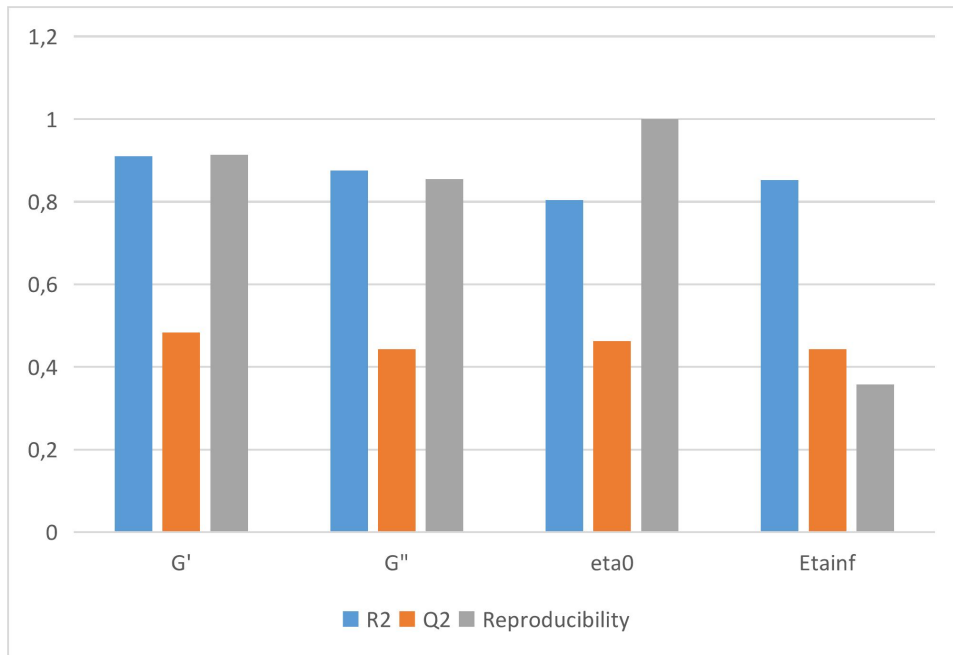


Figure 4.12 : Histogramme illustrant les trois valeurs indicatrices de la qualité au sens statique.

La (figure 4.12) illustre le pourcentage des trois indicateurs de qualité tels que  $R^2=0,91$ ,  $Q^2=0,48$  et la reproductibilité= $0,913858$ .

Avec ces valeurs, il est clairement que la qualité statique des modèles est satisfaisante et en conséquent on peut dire que les modèles sont potentiellement exploitables en terme de prédiction, donc le modèle est valide.

#### ➤ Analyse de variance ou ANOVA

La table d'ANOVA est une méthode d'analyse qui permis d'envisager l'étude de la dépendance d'une variable quantitative ou qualitative (ou plusieurs variables) nous permettant d'assurer la validité de modèles, à partir de résultats du tableau 4.5, est positive on peut dire que l'hypothèse est alternative et que l'analyse de la variance (ANOVA) nous confirme que le modelé est valide.

Tableau 4.5 : Analyses de la variance pour les réponses.

Coefficients \ Réponses	R <sup>2</sup>	Q <sup>2</sup>
G'	0,91	0,48
G''	0,87	0,444
$\eta_0$	0,85	0,443

➤ Le modèle mathématique

D'après l'étude statistique, l'équation des effets obtenus est la suivante :

$$Y = -62,26 + 217,239X_1 + 228,97X_2 - 273,70X_3 + 66,2X_1^2 + 123,861X_2^2 + 71,44X_3^2 - 201,7X_1X_2 + 183,45X_1X_3 - 207,07X_2X_3$$

D'après l'équation mathématique on trouve que le HEC a l'effet le plus important dans notre expérience.

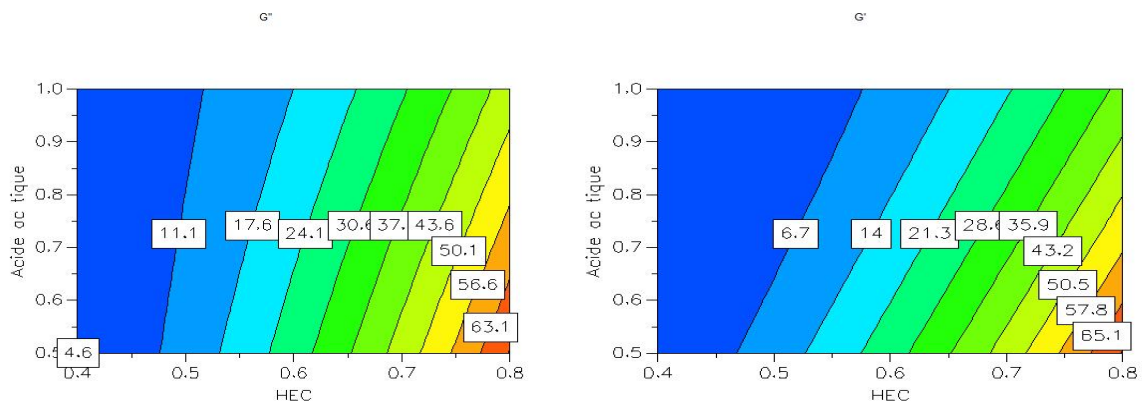


Figure 4.13 : Contours iso G' et iso G'' en fonction de la variation simultanée de HEC et Acide acétique.

Le gradient de ces contours, semble prendre une direction constante qui est plus orientée suivant l'axe de HEC Ceci démontre l'effet prépondérant positif de HEC sur le module de conservation G'. Aussi, nous pouvons déduire que plus nous augmentons la concentration de HEC, plus le gel est plus fort.

## CONCLUSION GENERALE

Notre étude s'est concentrée sur la valorisation des déchets secs qui ont été intégrés comme composant dans la formulation de film alimentaire. Les résultats ont démontrés que l'ajout de ces matériaux améliore non seulement les propriétés mécaniques et rhéologiques mais contribue également à leur biodégradabilité. Cette approche permet de transformer des déchets problématiques en matériaux utiles, offrant une solution doublement avantageuse : la réduction des déchets et la création de produits respectueux de l'environnement.

L'étude de solubilisation des extraits (E1 et E2) ont permis de sélectionner l'extrait E2 pour la suite du travail.

L'analyse par infrarouge de l'extrait E2 a permis confirmer les groupements fonctionnels correspondant aux polysaccharides.

L'analyse DRX a révélé que l'extrait E2 présente une structure plutôt amorphe.

Les films à base de HEC formulés en présence du polysaccharide E2 présentent des propriétés très intéressantes à savoir une bonne flexibilité et une bonne résistance.

L'étude rhéologique montre un domaine où le gel se comporte comme un corps viscoélastique linéaire (LVE), auquel cas  $G'$  et  $G''$  sont insensibles à la déformation.

Le pourcentage des trois indicateurs de qualité tels que  $R^2$ ,  $Q^2$  et la reproductibilité montre clairement que la qualité statique des modèles exploités lors de la formulation est satisfaisante.

En conclusion, la valorisation des déchets secs présente une opportunité précieuse pour avancer vers une économie circulaire. En réutilisant ces matériaux dans des applications telles que les films alimentaires, nous pouvons réduire la dépendance aux plastiques conventionnels, diminuer l'empreinte écologique des déchets, et promouvoir des pratiques industrielles plus durables. Les résultats de cette recherche encouragent le développement continu de technologies et de méthodes visant à maximiser les bénéfices environnementaux et économiques de la valorisation des déchets secs.

## ANNEXE



Matrice HEC film 1



Matrice HEC film 2



Matrice HEC film 3



Matrice HEC film 4



Matrice HEC film 5



Matrice HEC film 6



Matrice HEC film 7



Matrice HEC film 8



Matrice HEC film 9



Matrice HEC film 10



Matrice HEC film 11



Matrice HEC film 12



Matrice HEC film 13



Matrice HEC film 14



Matrice HEC film 15





Matrice HEC film 16



Matrice HEC film 17

Figure 1 : Les différents films à base HEC.



Matrice HPMC film 1



Matrice HPMC film 2



Matrice HPMC film 3



Matrice HPMC film 4



Matrice HPMC film 5



Matrice HPMC film 6



Matrice HPMC film 7



Matrice HPMC film 8



Matrice HPMC film 9





Matrice HPMC film 10



Matrice HPMC film 11



Matrice HPMC film 12



Matrice HPMC film 13



Matrice HPMC film 14



Matrice HPMC film 15



Matrice HPMC film 16



Matrice HPMC film 17

Figure 2 : Les différents films à base HPMC.



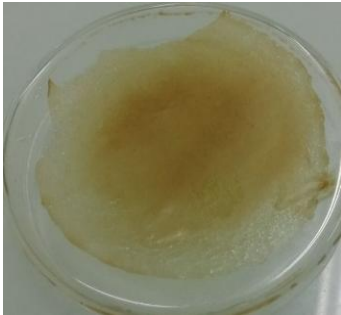
Matrice de mélange film 5



Matrice de mélange film  
11



Matrice de mélange film  
12



Matrice de mélange film  
14



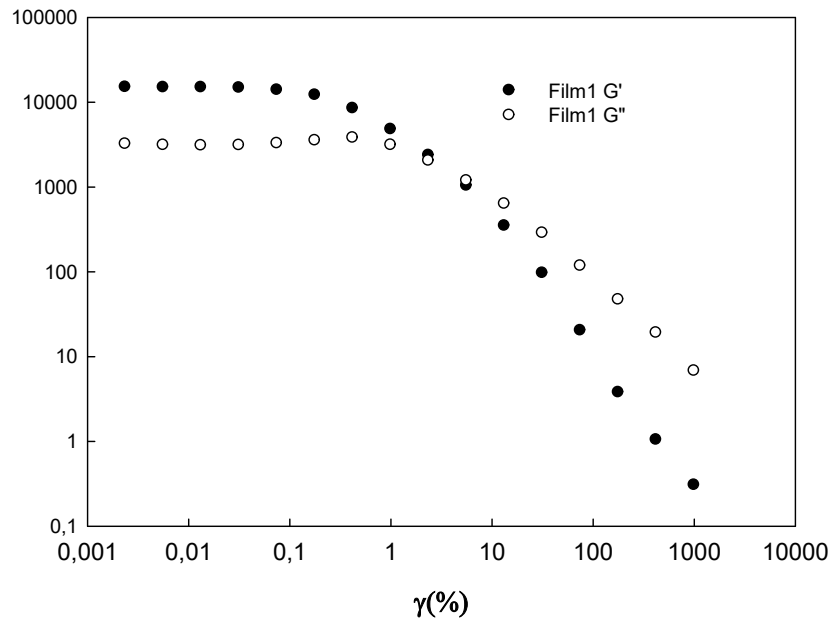
Matrice de mélange  
film 15



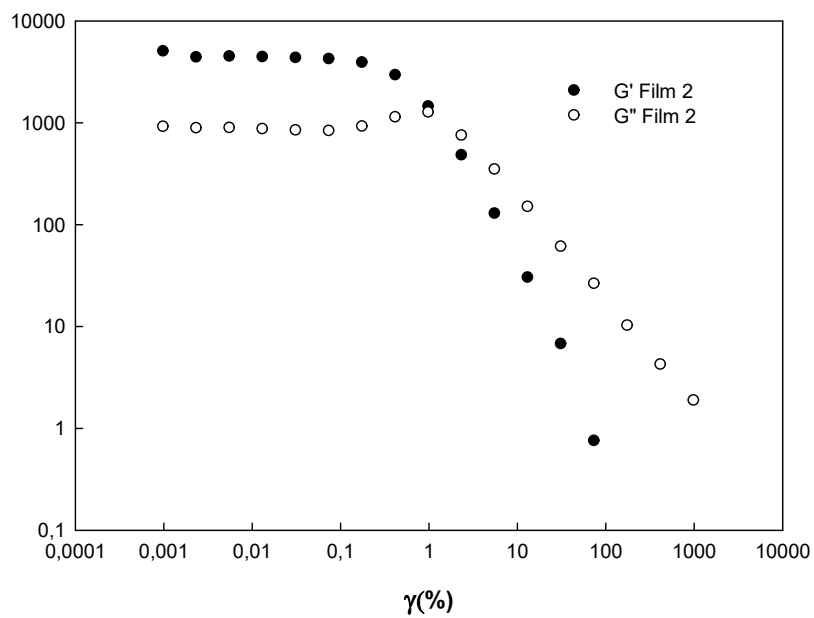
Matrice de mélange film 16

Figure 3 : Les différents films à base HEC et E2.

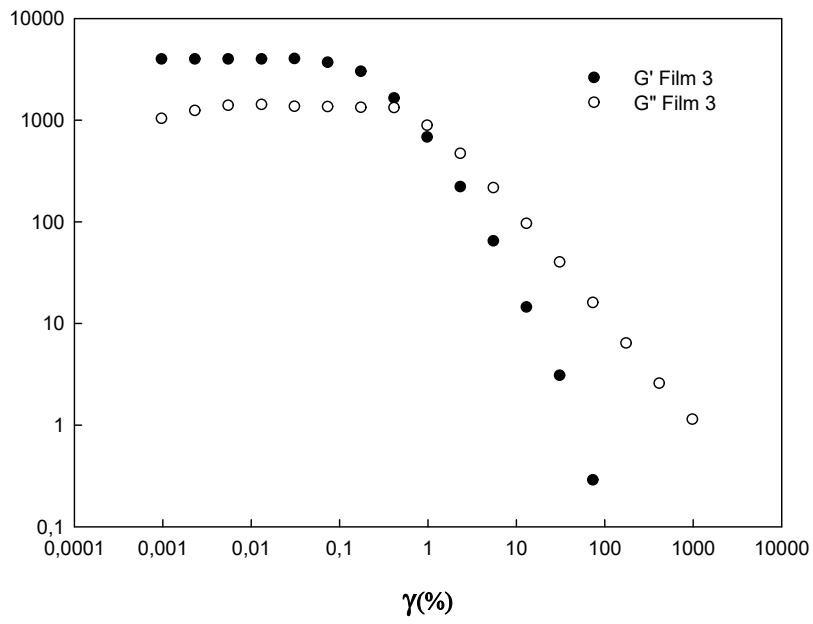
### Les courbes de films viscoelasticité de mélange.



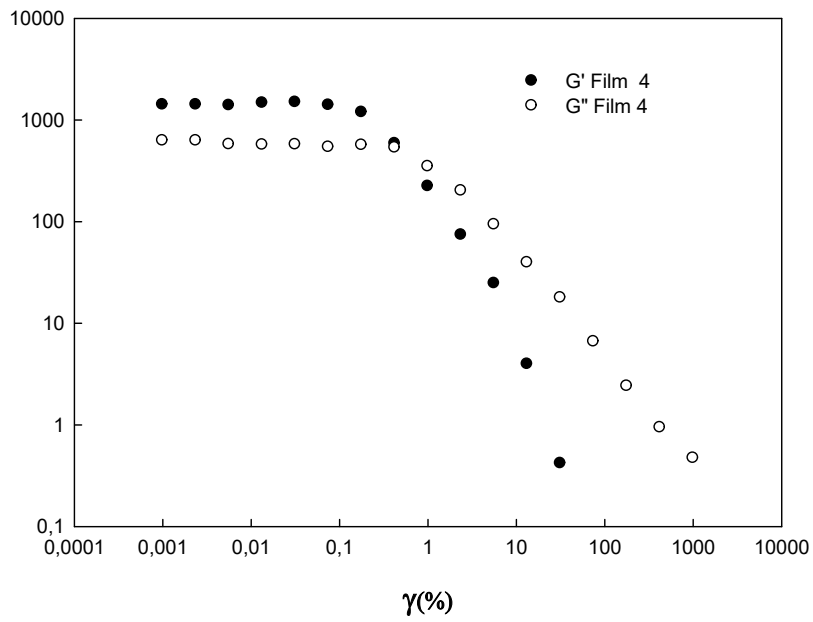
**Figure 4 :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 1 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



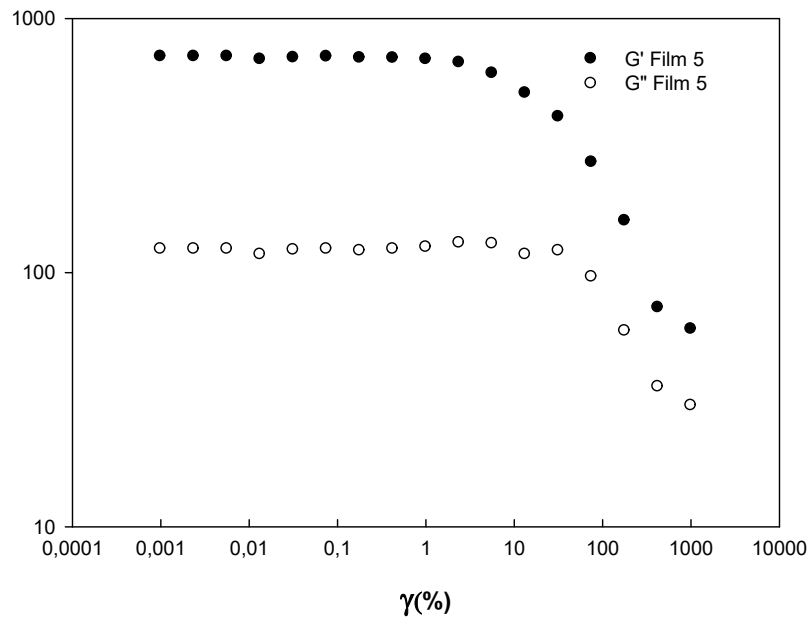
**Figure 5 :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 2 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



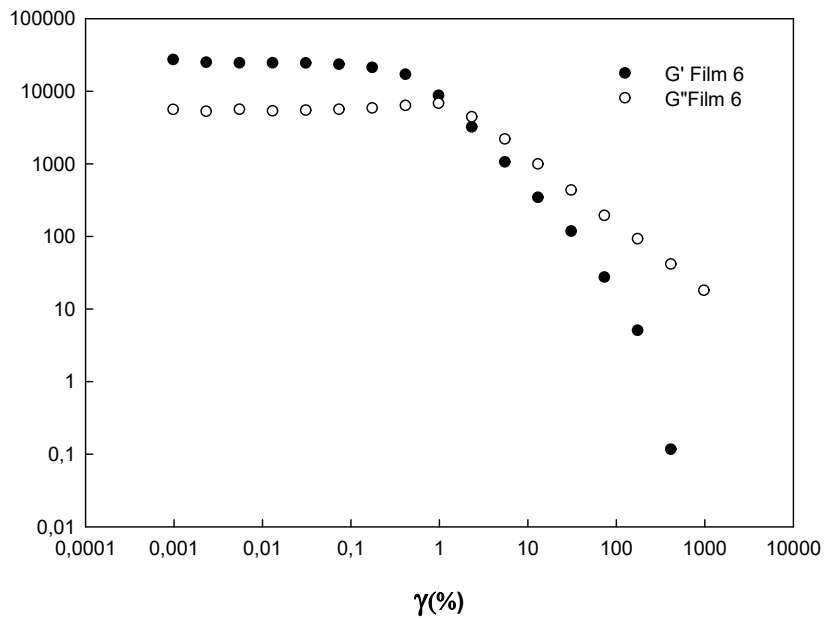
**Figure 6** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 3 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



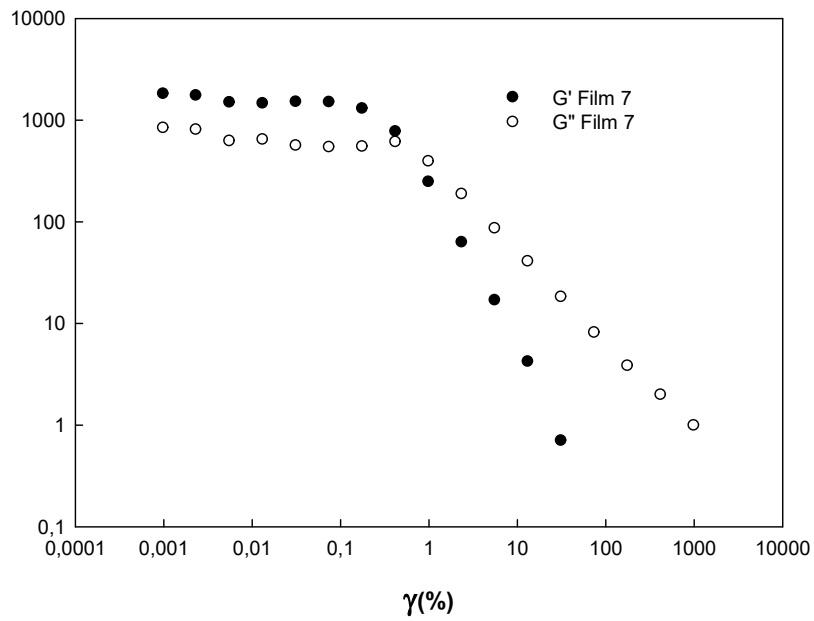
**Figure 7** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 4 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



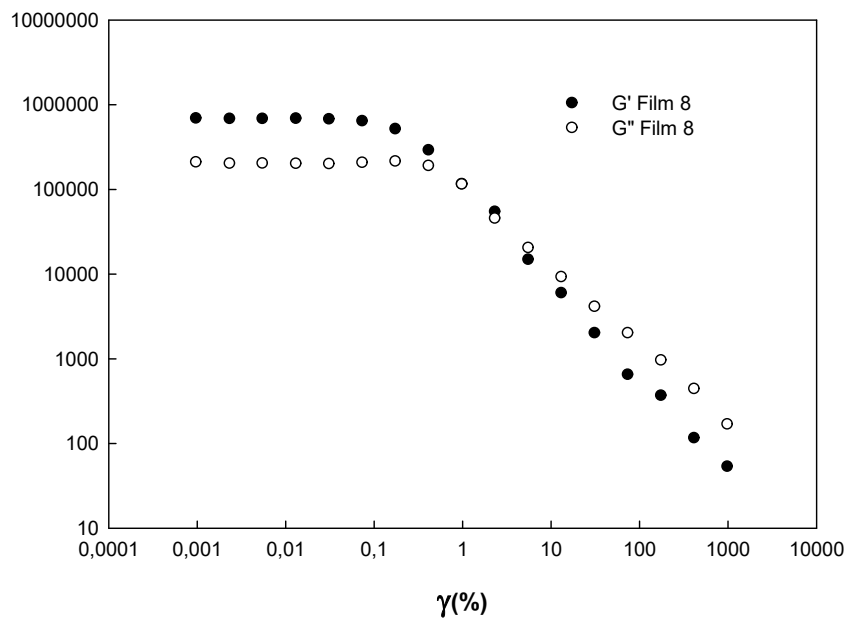
**Figure 8** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 5 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



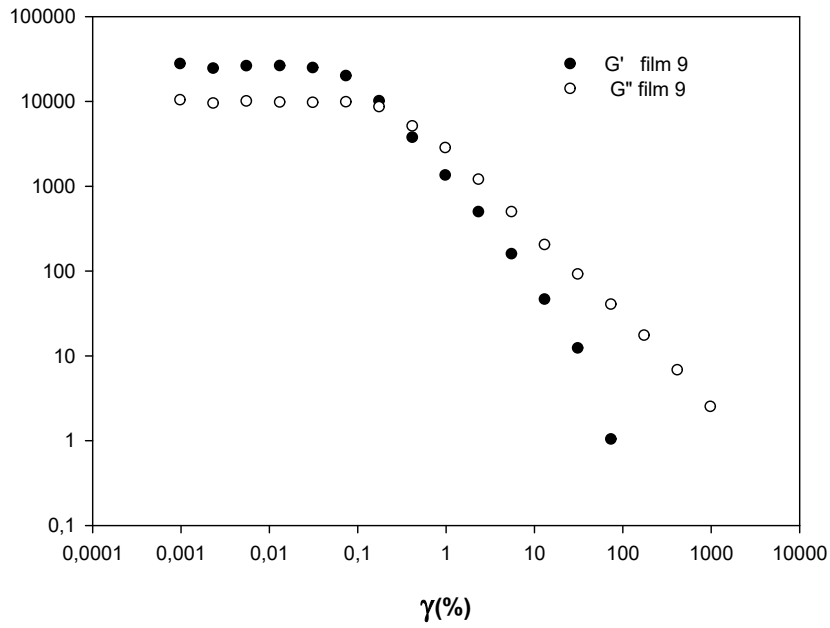
**Figure 9** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 6 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



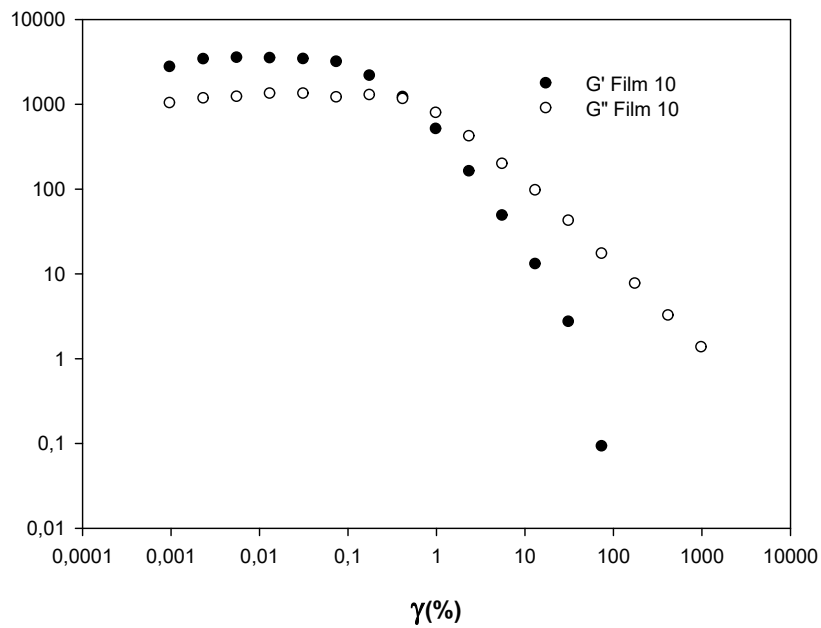
**Figure 10** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 7 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



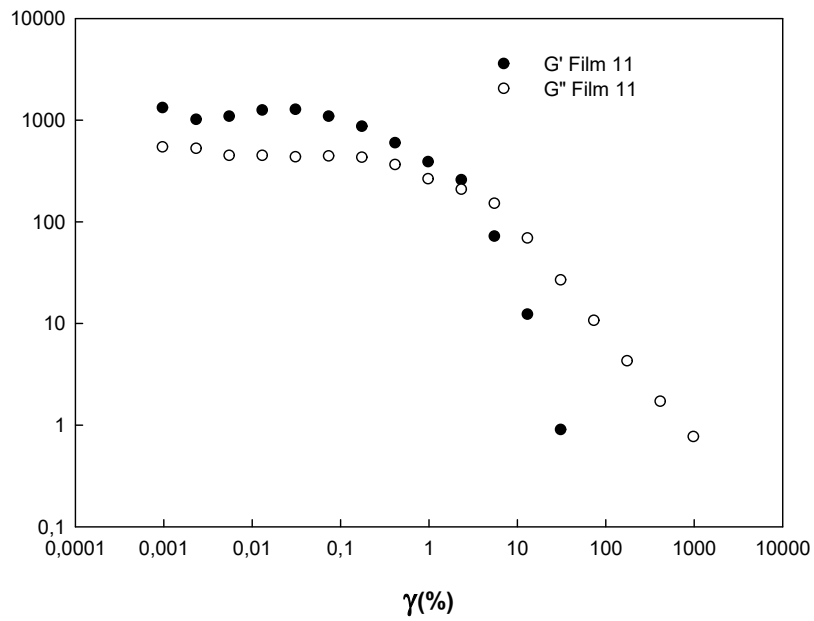
**Figure 11** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 8 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



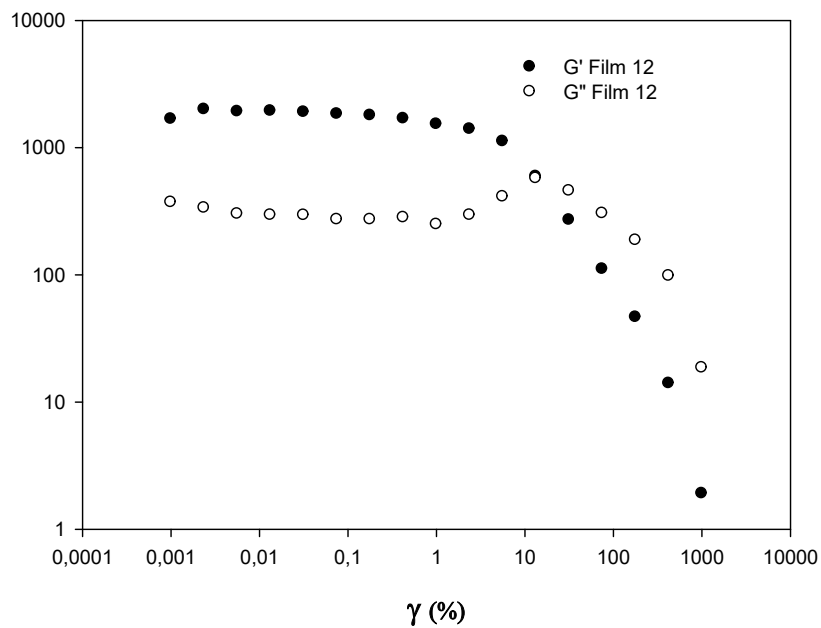
**Figure 12** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 9 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ\text{C}$ .



**Figure 13** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 10 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ\text{C}$ .

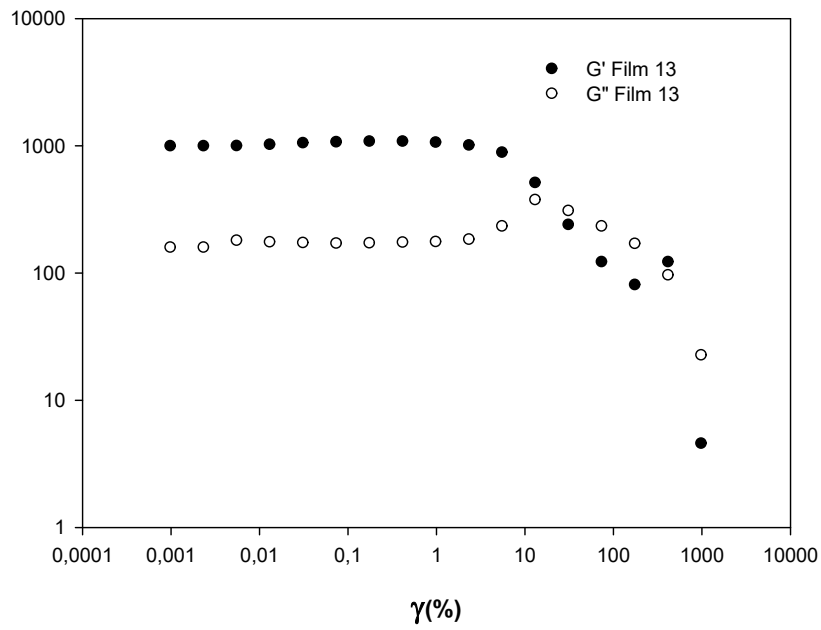


**Figure 14** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 11 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ\text{C}$ .

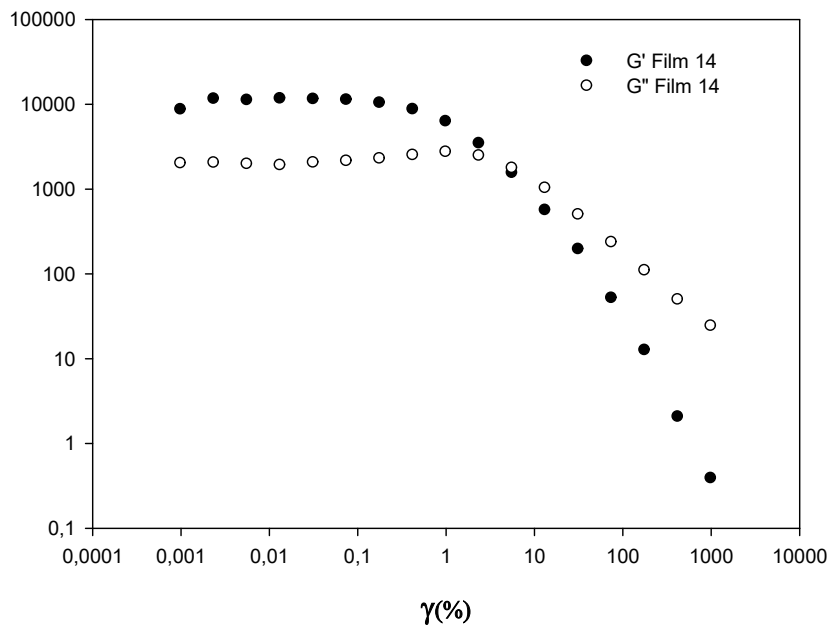


**Figure 15** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 12 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ\text{C}$ .

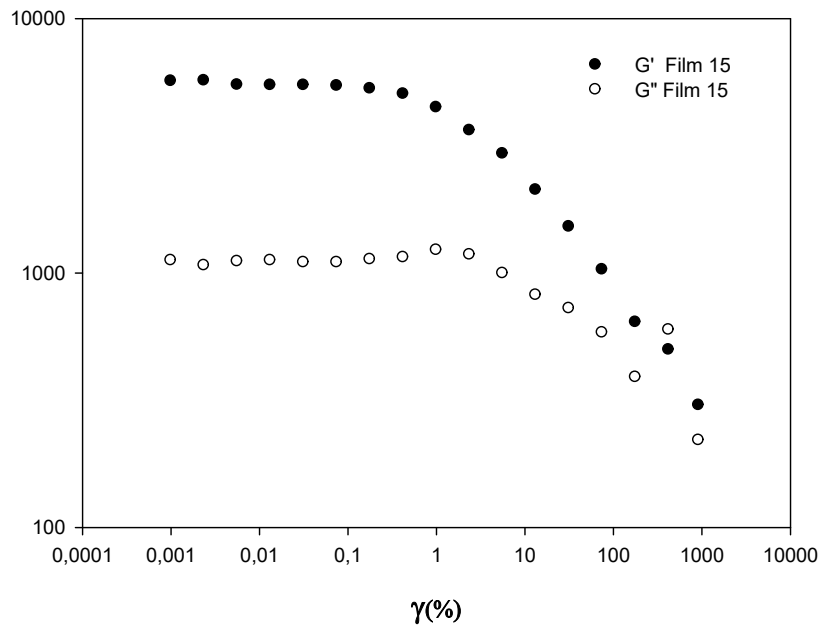




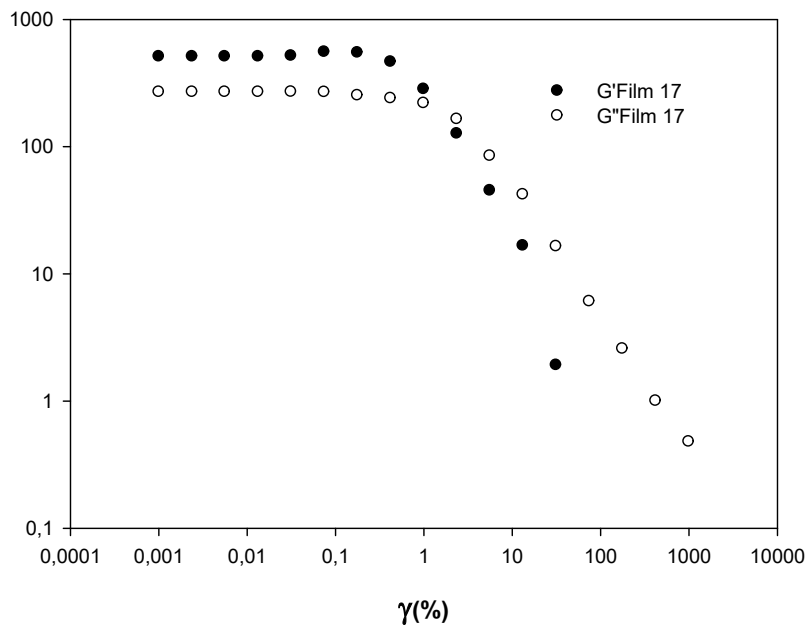
**Figure 16** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 13 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .



**Figure 17** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 14 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ \text{C}$ .

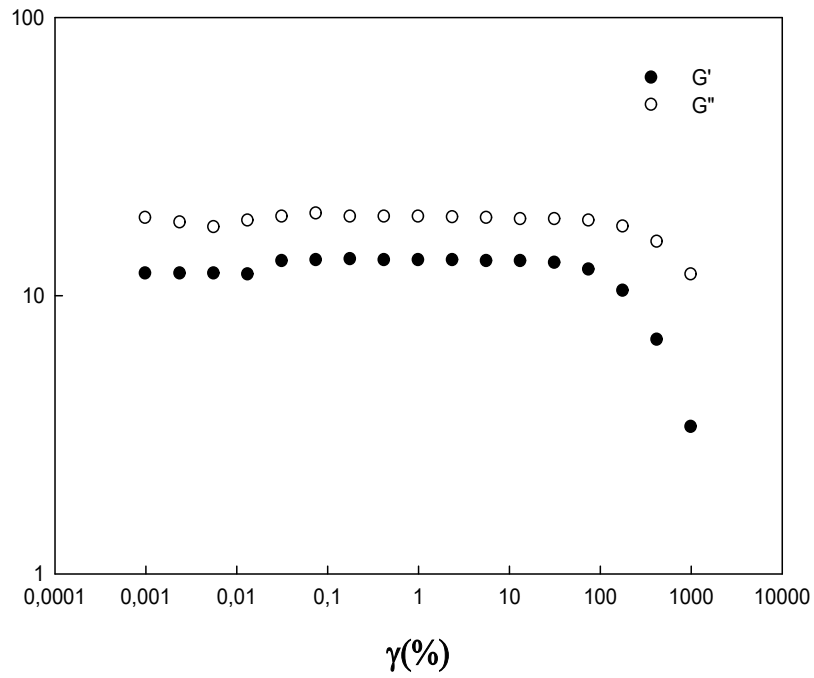


**Figure 18** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 15 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ\text{C}$ .

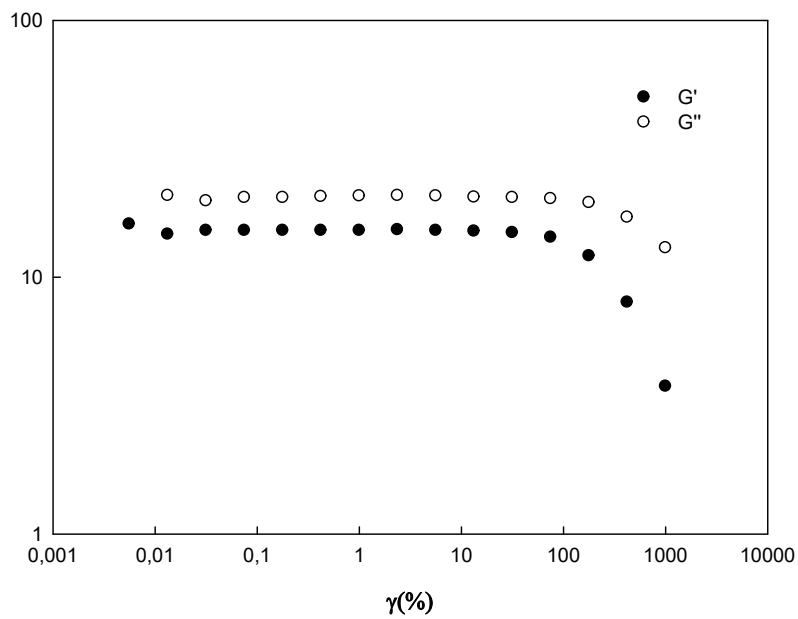


**Figure 19** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du film 17 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ\text{C}$ .

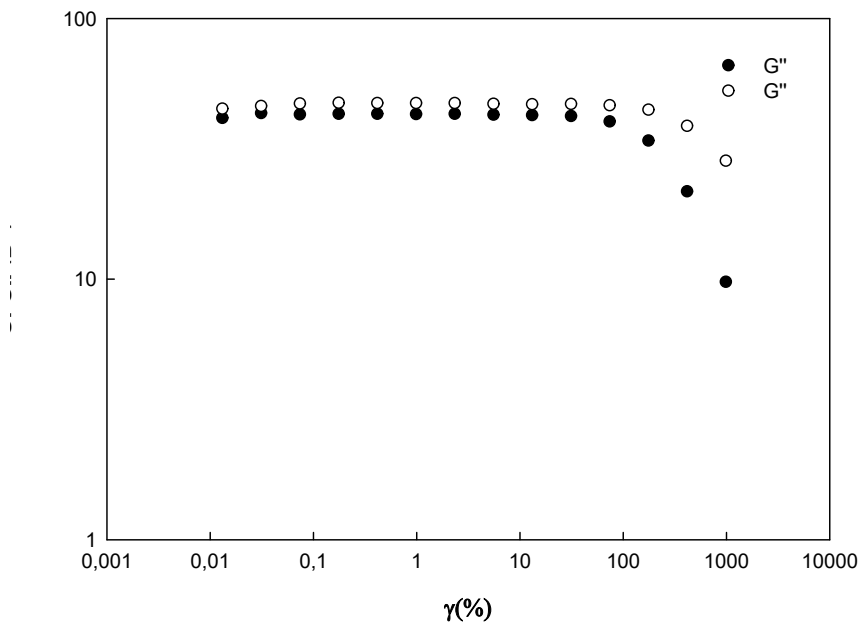
**Les courbes de viscoelasticité du gel de mélange.**



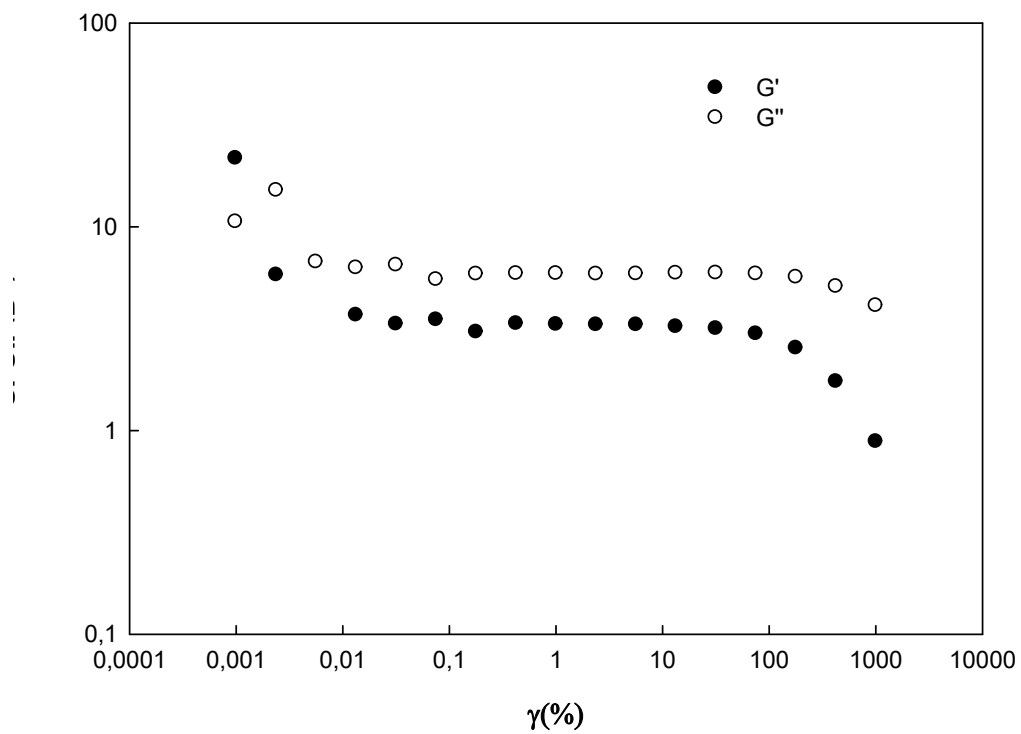
**Figure 20 :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 1 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T=20^\circ\text{C}$ .



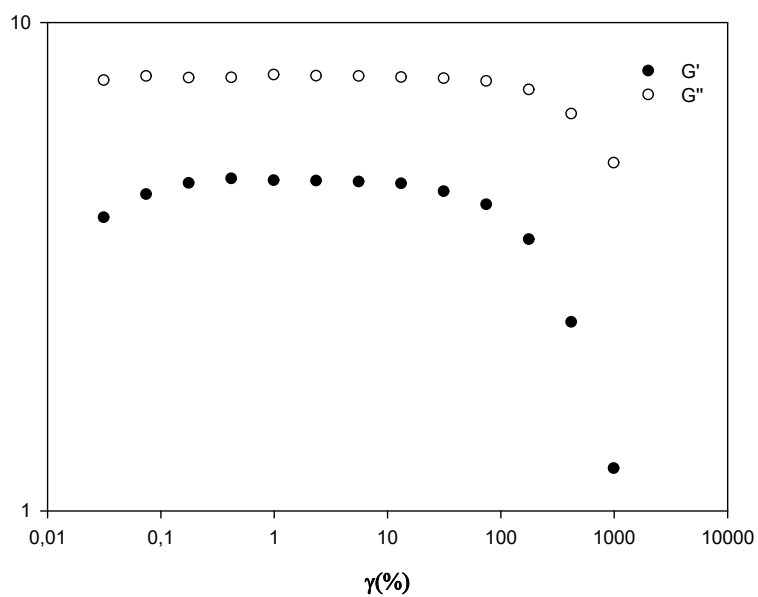
**Figure 21 :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 2 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^\circ\text{C}$ .



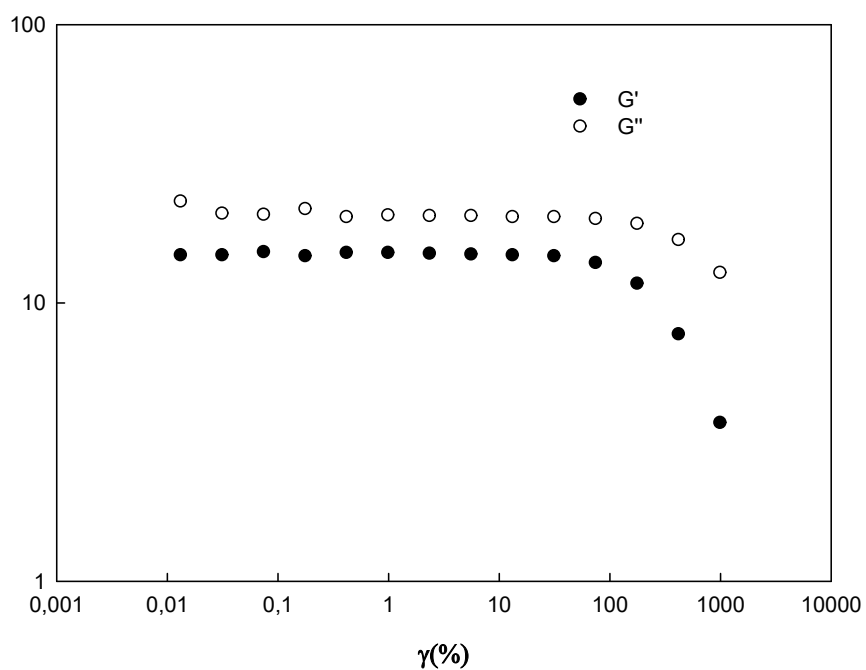
**Figure 22** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 3 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



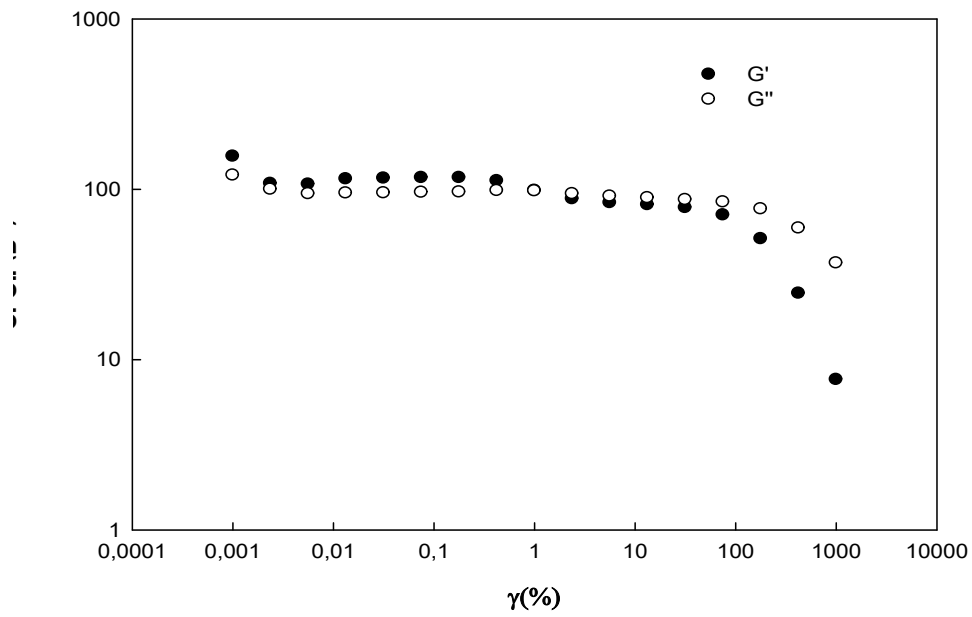
**Figure 23** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 4 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



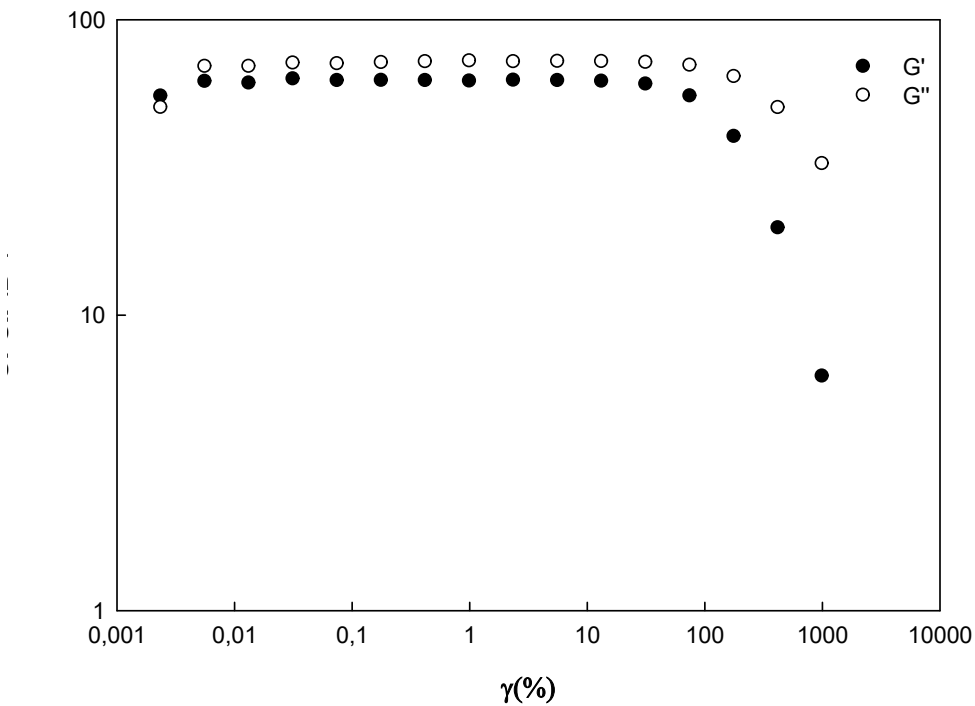
**Figure 24** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 5 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



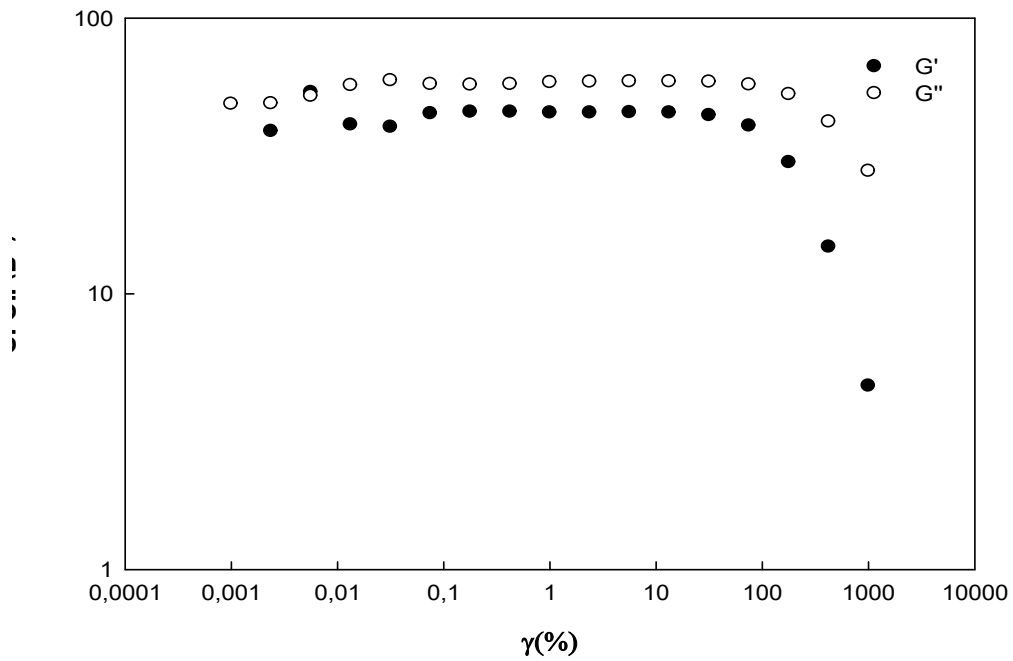
**Figure 25** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 6 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



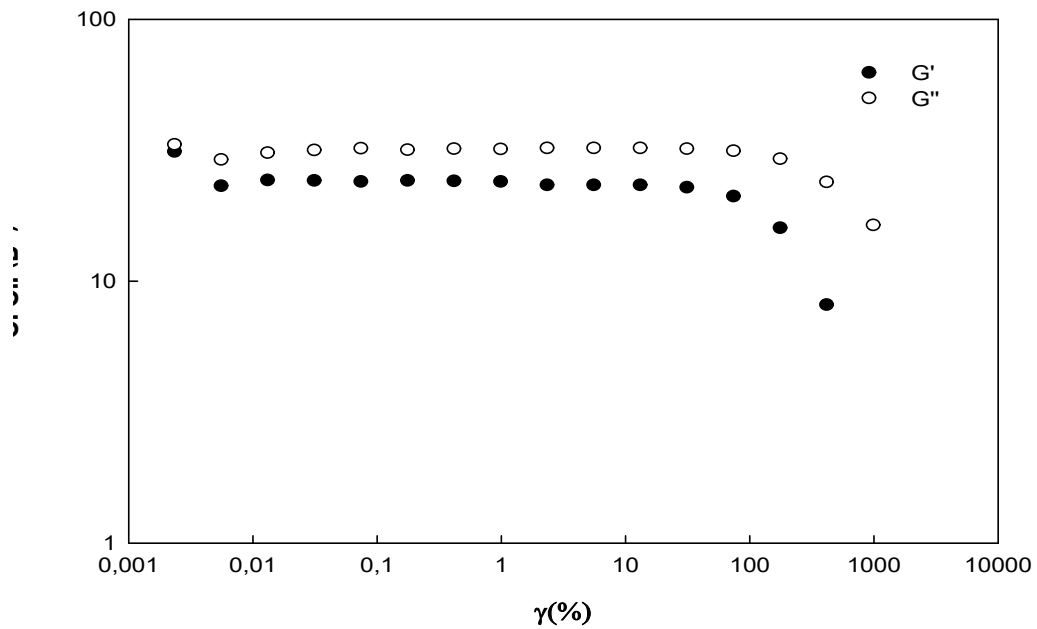
**Figure 26** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 7 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



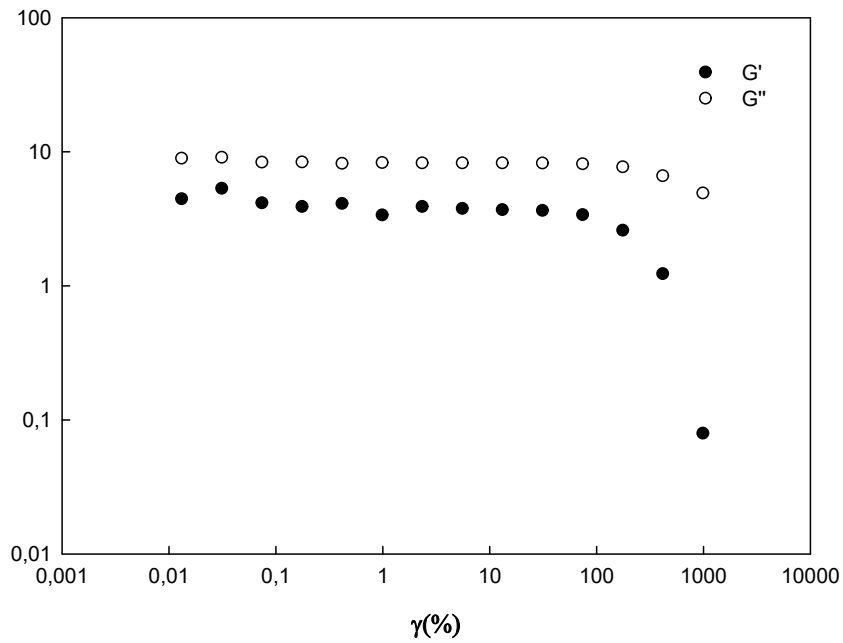
**Figure 27** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 8 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



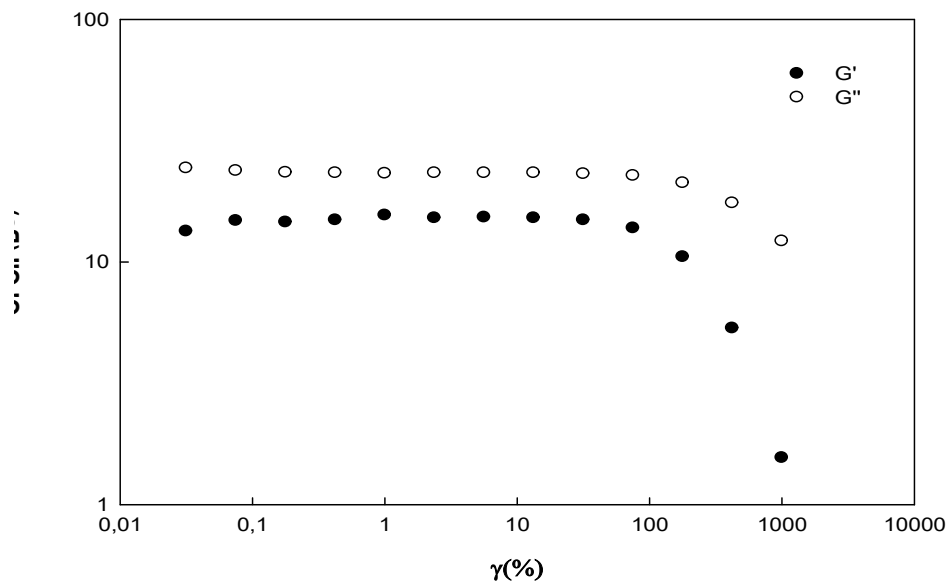
**Figure 28** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 9 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 29** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 10 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .

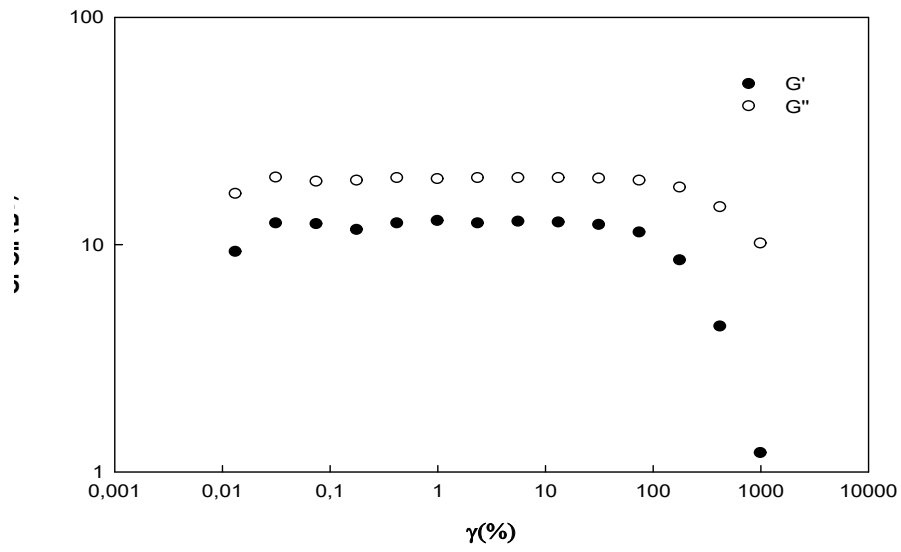


**Figure 30** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 11 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .

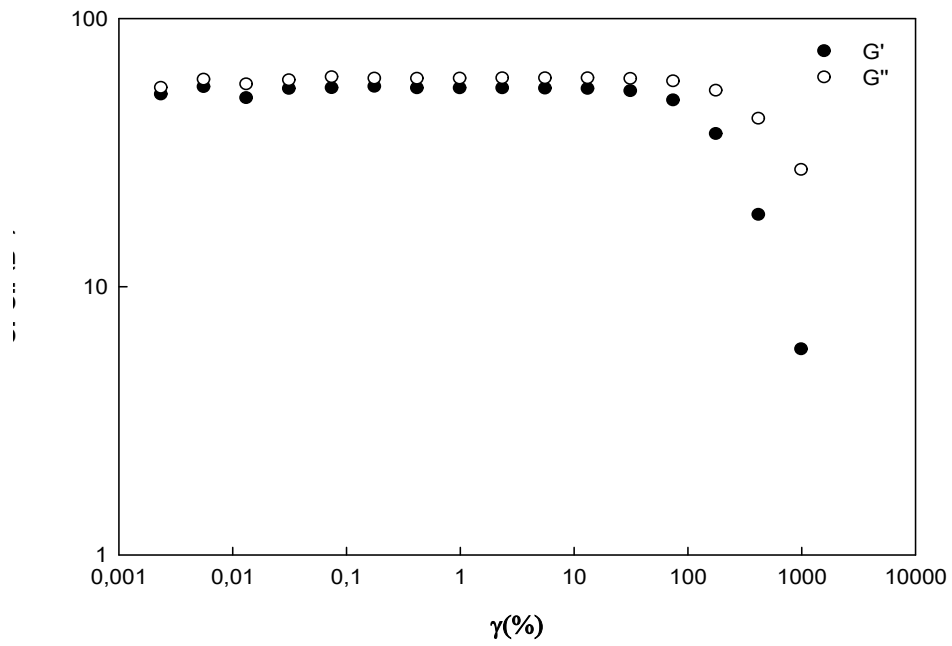


**Figure 31** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 12 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .

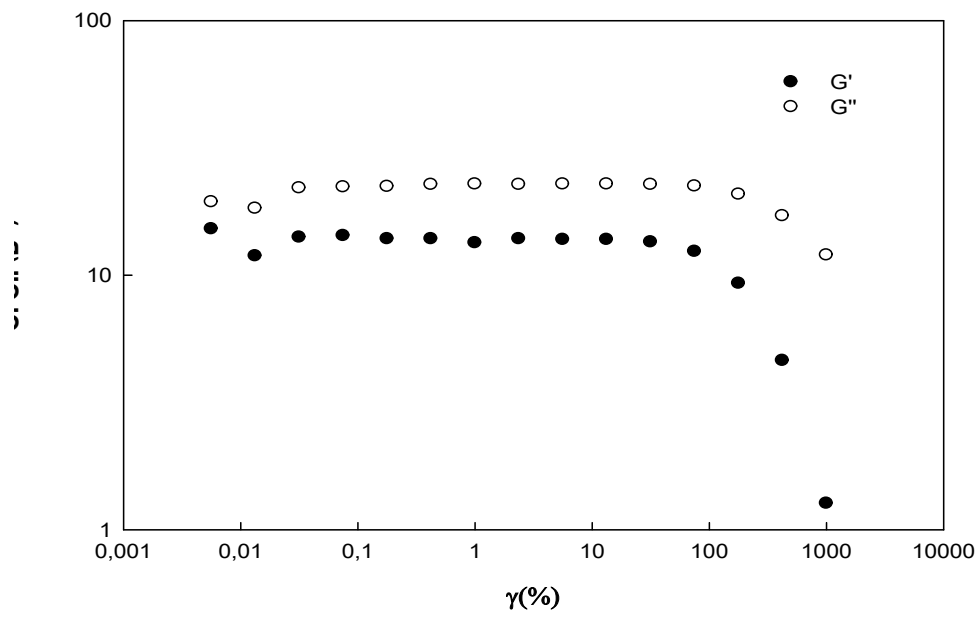




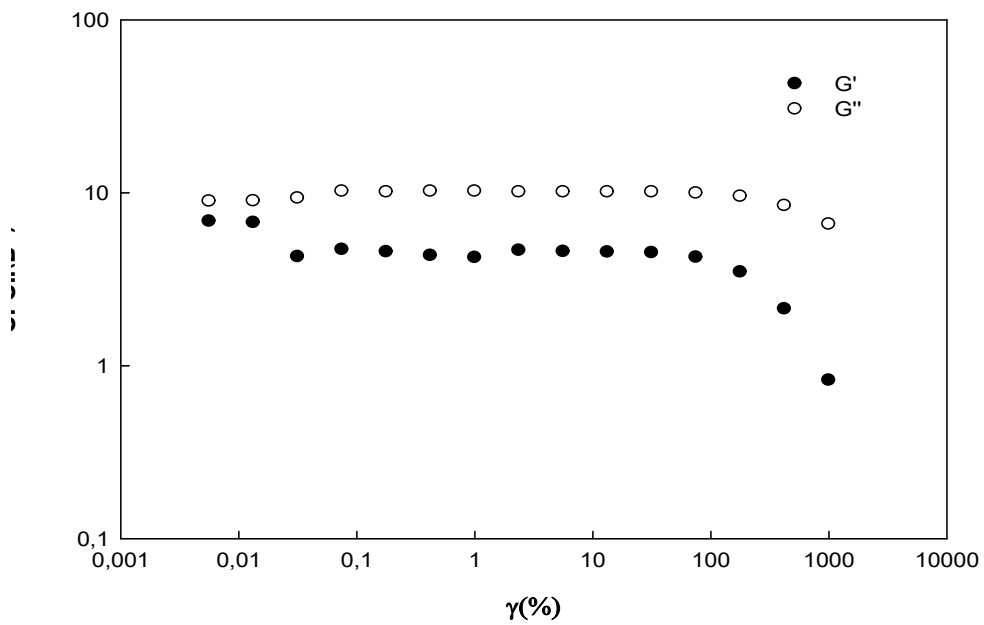
**Figure 32** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 13 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



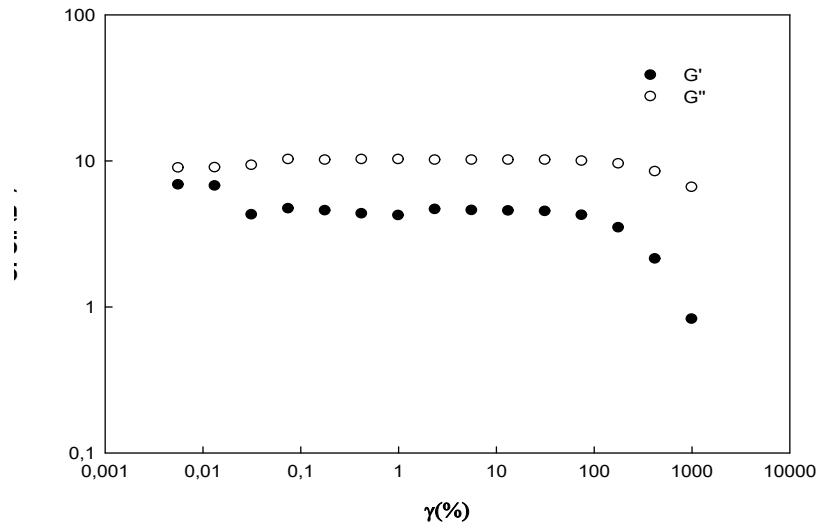
**Figure 33** : Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 14 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 34 :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 15 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .

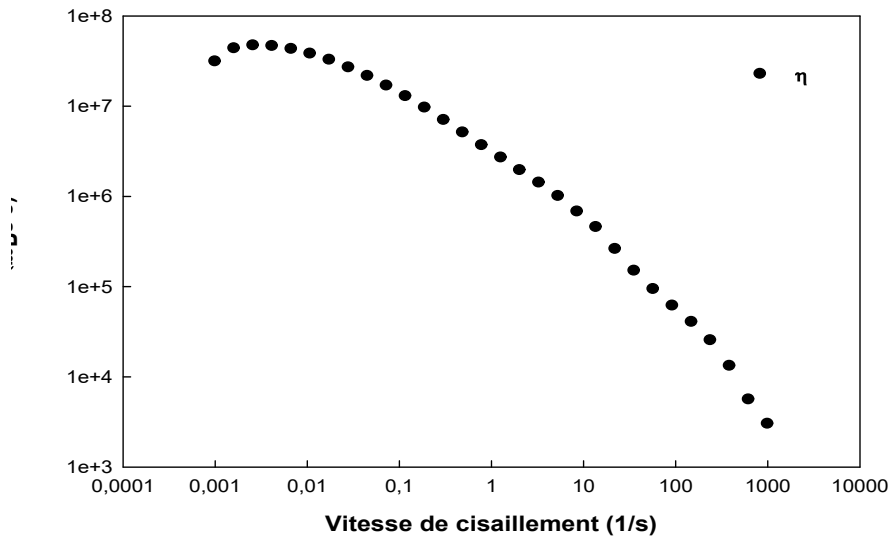


**Figure 35:** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 16 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$ .

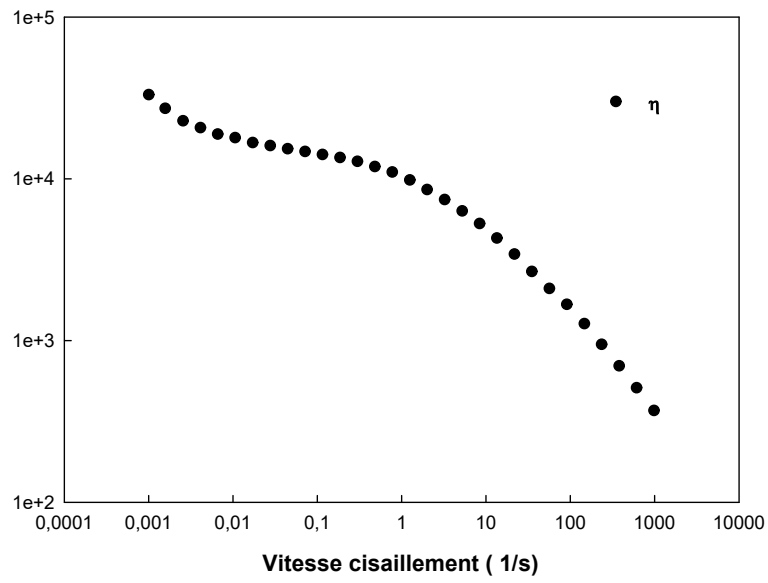


**Figure 36 :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du gel 17 du plan d'expériences en fonction de la déformation (%),  $T= 20^{\circ}\text{C}$

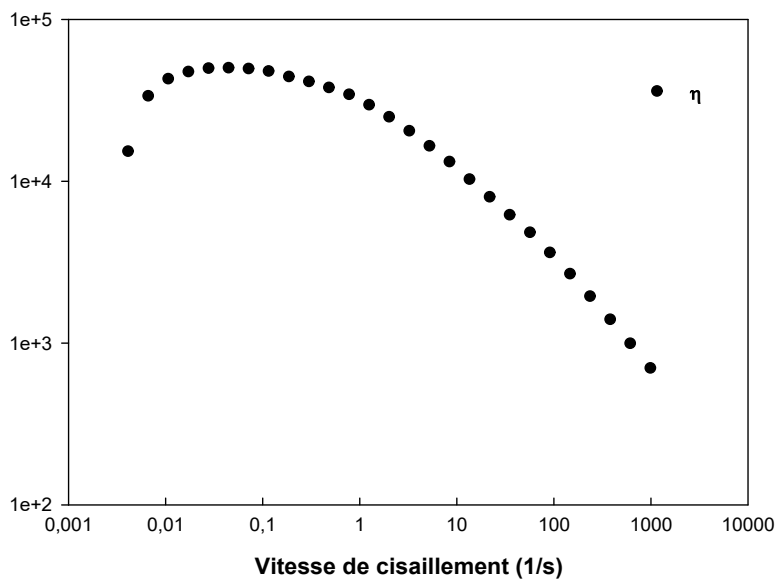
### Les courbes d'écoulement des gels



**Figure 37 :** L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 1 a  $20^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 38 :** L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 2 a 20 °C.



**Figure 39 :** L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 1 a 20 °C.

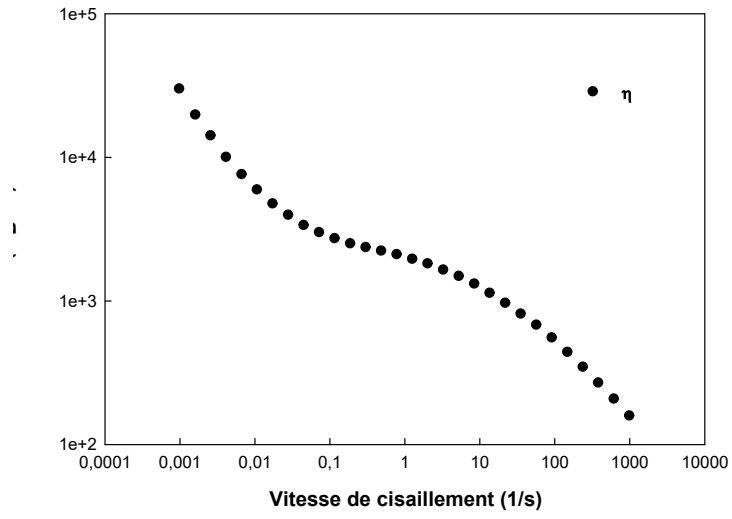


Figure 40: L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 3 a 20 °C.

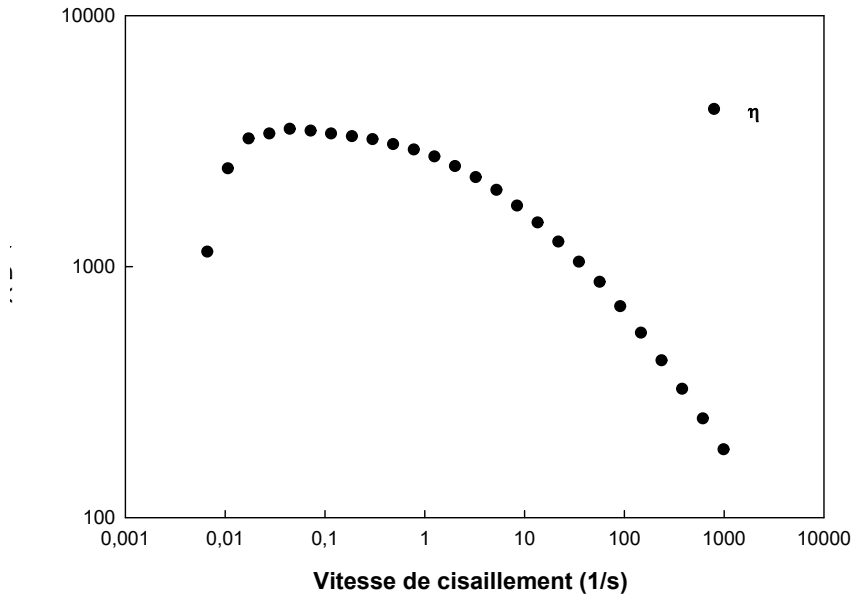


Figure 41 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 4 a 20 °C.

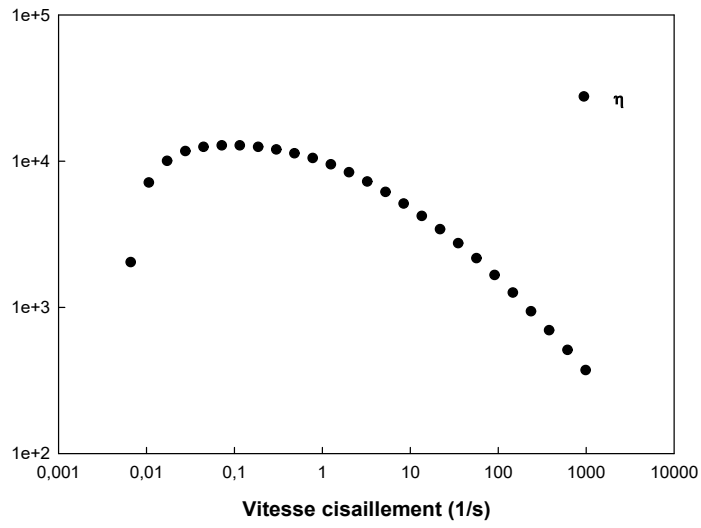


Figure 42 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 5 a 20 °C.

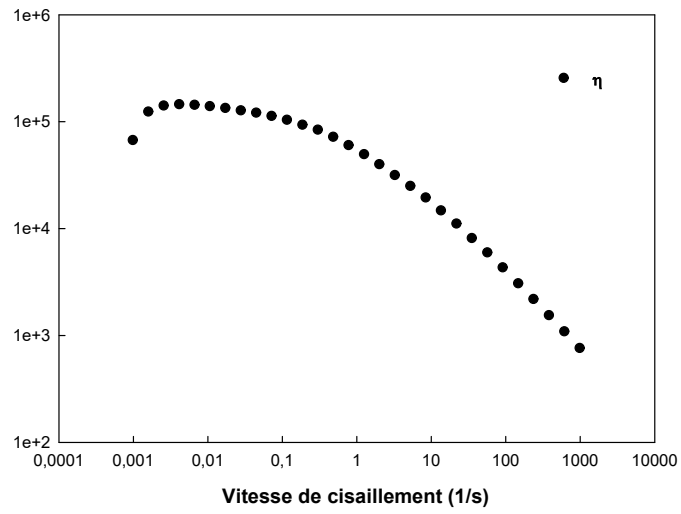


Figure 43 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 6 a 20 °C.

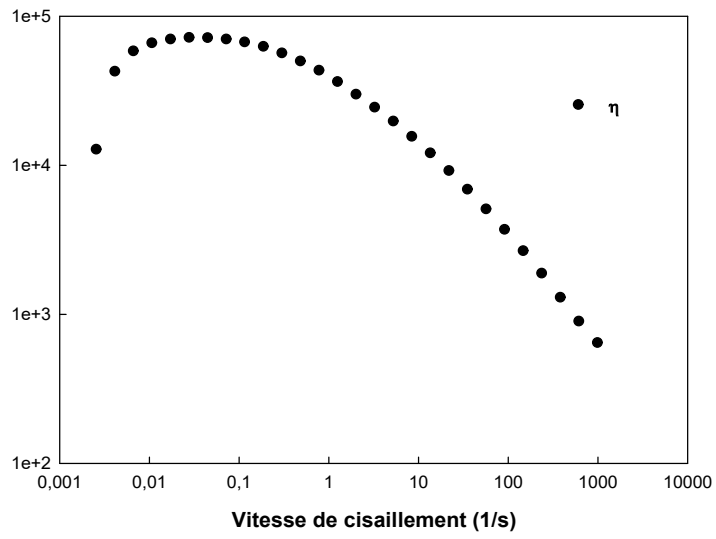


Figure 44 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 7 a 20 °C.

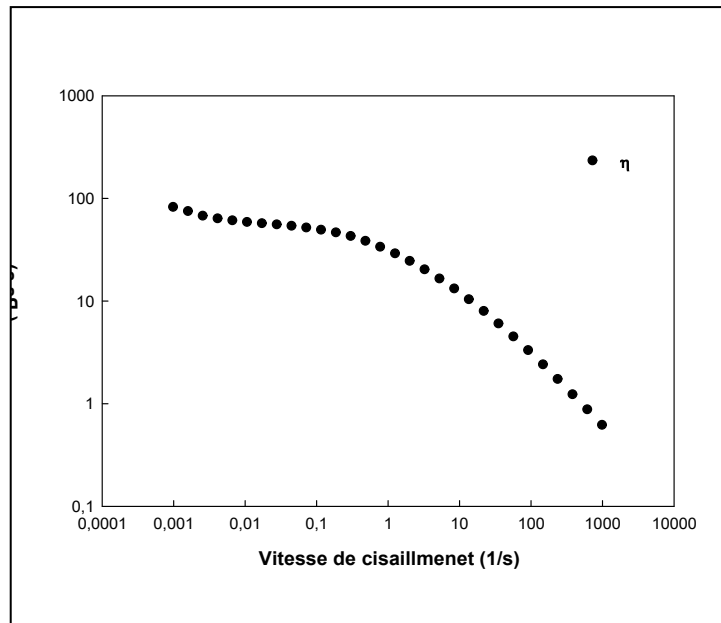


Figure 45 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 8 a 20 °C.

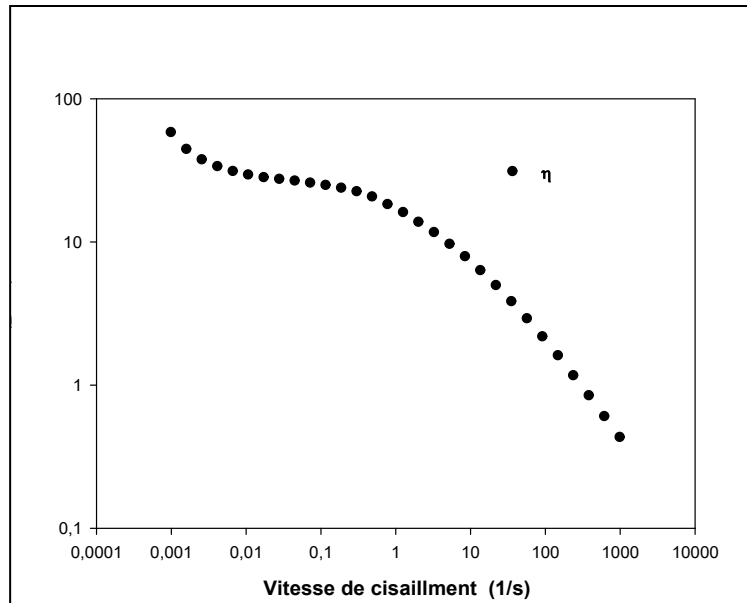


Figure 46 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisailment pour gel 9 a 20 °C.

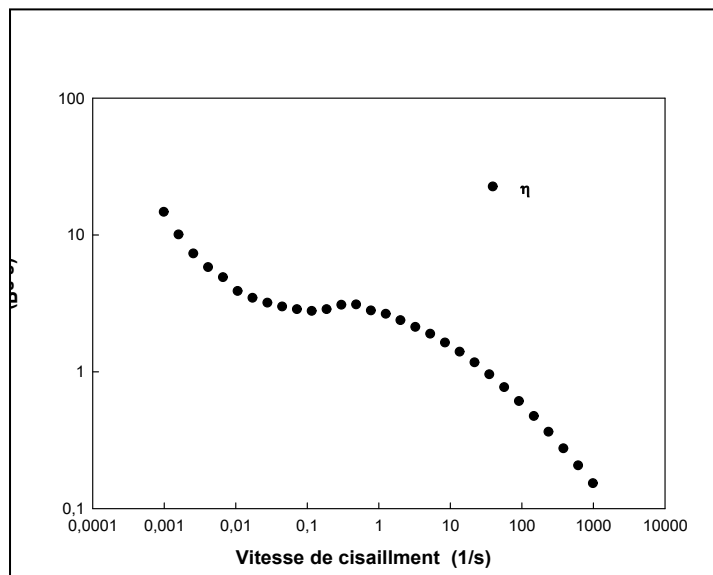


Figure 47 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisailment pour gel 10 a 20 °C.



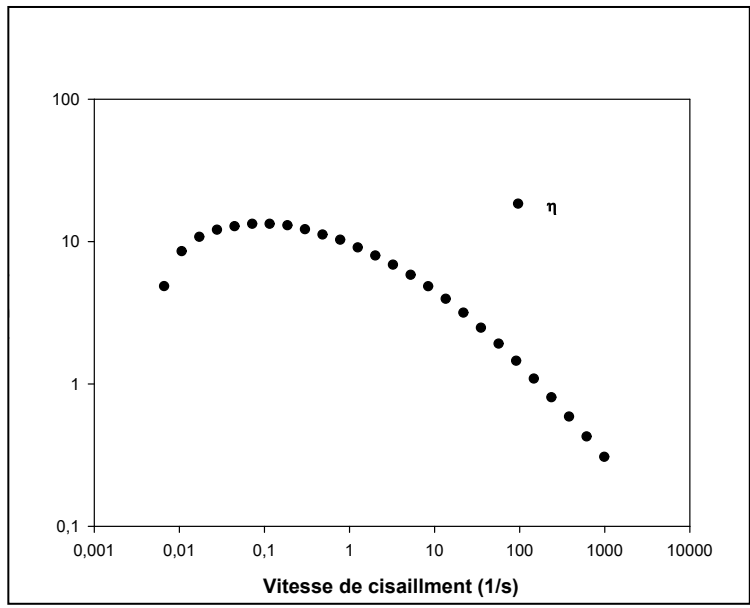


Figure 48 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisailment pour gel 11 a 20 °C.

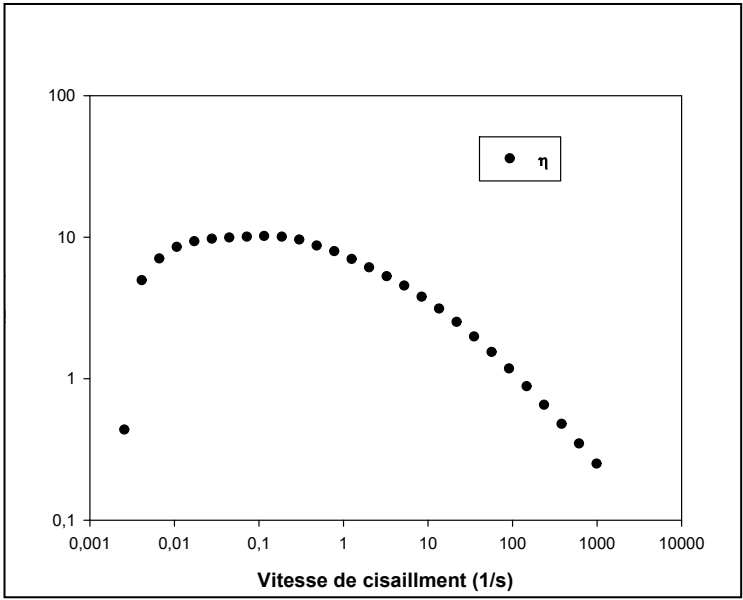


Figure 49 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisailment pour gel 12 a 20 °C.

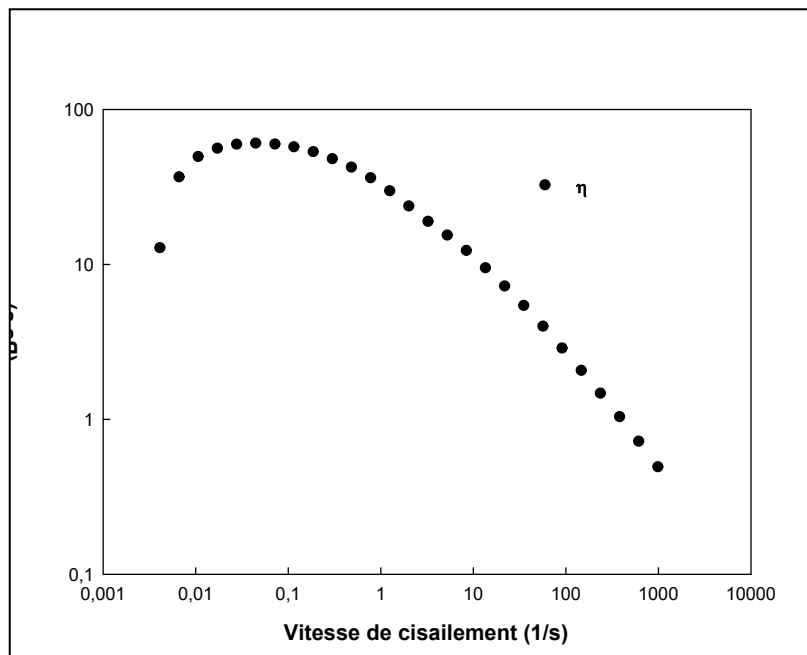


Figure 50 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 13 a 20 °C.

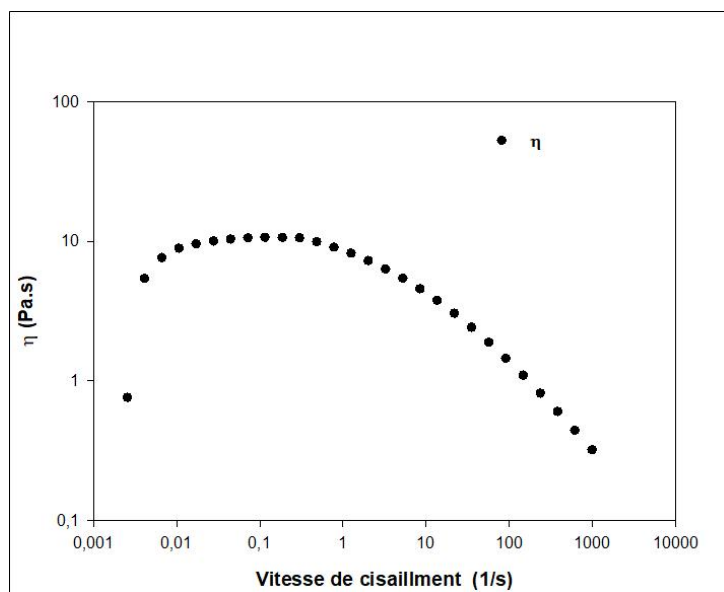


Figure 51 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour gel 14 a 20 °C.

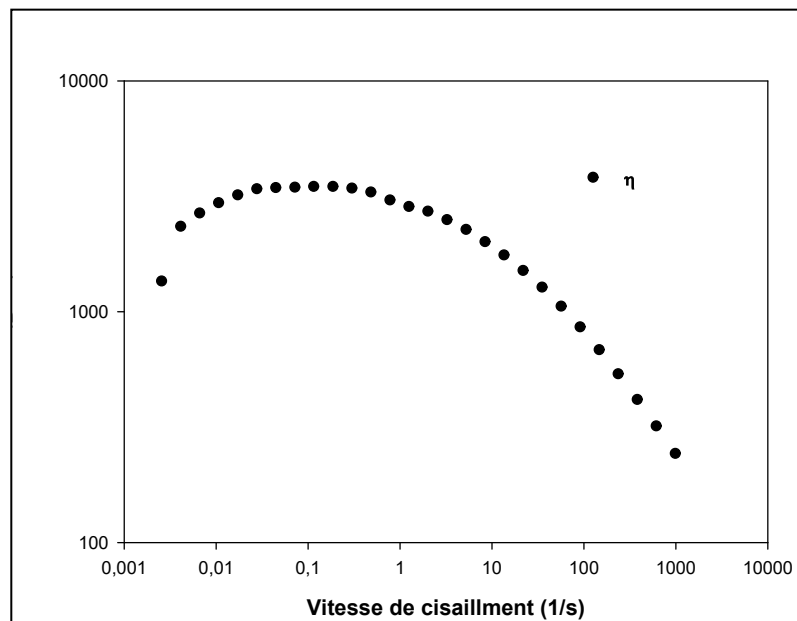


Figure 52 : L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisailment pour gel 105a 20 °C.

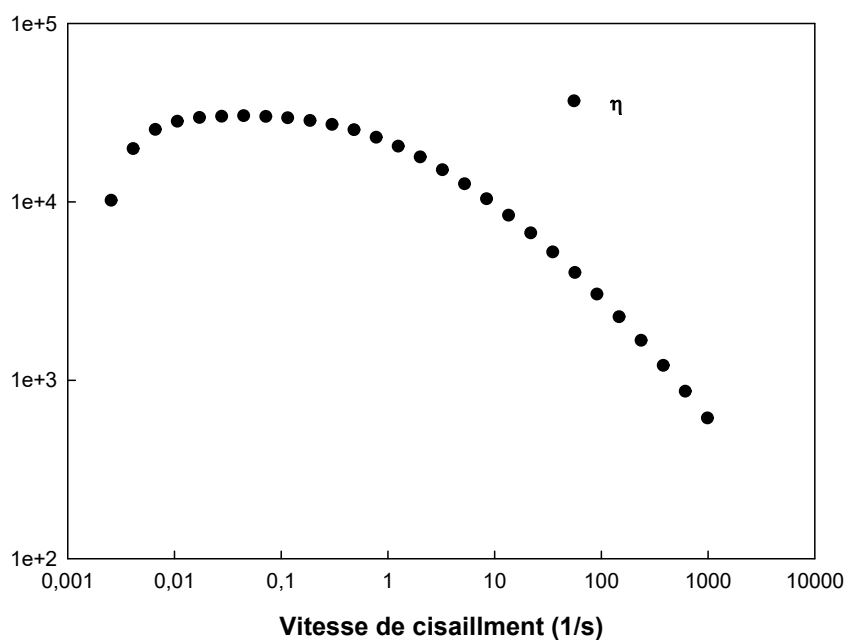


Figure 53: L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisailment pour gel 10 a 20 °C.

<b>G'</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>SD</b>
			(variance)			
Total	16	19979,2	1248,7			
Constant	1	8805,01	8805,01			
Total Corrected	15	11174,2	744,945			27,2937
Regression	9	10173,9	1130,43	6,78079	<b>0,015</b>	33,6219
Residual	6	1000,27	166,711			12,9117
Lack of Fit (Model Error)	3	807,754	269,251	4,19583	<b>0,135</b>	16,4089
Pure Error (Replicate Error)	3	192,514	64,1712			8,01069

N = 16      Q2 = 0,483      Cond. no. = 5,5702  
 DF = 6      R2 = 0,910      Y-miss = 0  
 Comp. = 4 R2 Adj. = 0,776      RSD = 12,9117

<b>G''</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>SD</b>
			(variance)			
Total	16	21618,7	1351,17			
Constant	1	12378,8	12378,8			
Total Corrected	15	9239,93	615,995			24,8192
Regression	9	8087,4	898,6	4,67808	<b>0,037</b>	29,9767
Residual	6	1152,52	192,087			13,8596
Lack of Fit (Model Error)	3	884,597	294,866	3,30163	<b>0,176</b>	17,1717
Pure Error (Replicate Error)	3	267,927	89,3092			9,45035

N = 16      Q2 = 0,444      Cond. no. = 5,5702  
 DF = 6      R2 = 0,875      Y-miss = 0  
 Comp. = 4 R2 Adj. = 0,688      RSD = 13,8596

<b>Etainf</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>	<b>SD</b>
			(variance)			
Total	16	4,55529e-014	2,84706e-015			
Constant	1	3,71789e-014	3,71789e-014			
Total Corrected	15	8,37404e-015	5,58269e-016			2,36277e-008
Regression	9	7,13795e-015	7,93105e-016	--	--	2,81621e-008
Residual	6	1,23609e-015	2,06014e-016			1,43532e-008
Lack of Fit (Model Error)	3	1,60133e-016	5,33776e-017	--	--	7,306e-009
Pure Error (Replicate Error)	3	1,07595e-015	3,58651e-016			1,89381e-008

N = 16      Q2 = 0,443      Cond. no. = 5,5702  
 DF = 6      R2 = 0,852      Y-miss = 0  
 Comp. = 4 R2 Adj. = 0,631      RSD = 0,0000

## LISTE DES SYMBOLES

<b>FTIR:</b>	Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.
<b>DRX:</b>	La diffraction de rayon X.
<b>C.F.C:</b>	C. Chlorofluorocarbones.
<b>HM:</b>	Hautement méthylée.
<b>DLS:</b>	Diffusion dynamique de la lumière.
<b>HPLC:</b>	Chromatographie en phase liquide de a haute performance.
<b>CG:</b>	Chromatographie en phase gazeuse
<b>CG/SM:</b>	Chromatographie en phase gazeuse/ Spectrométrie de masse.
<b>VIH:</b>	Virus de l'immunodéficience humaine.
<b>HPMC:</b>	Hydroxypropylméthylecellulose.
<b>HEC:</b>	Hydroxyéthylcellulose.
<b>PH:</b>	Potentiel hydrogène.
<b>2<math>\theta</math>:</b>	L'angle entre le faisceau incident de rayon X et le faisceau diffracte.
<b><math>\eta</math> :</b>	Viscosité apparent (Pa.s).
<b><math>\eta_{\infty}</math> :</b>	Viscosité apparent à cisaillement infini (Pa.s).
<b><math>\eta_0</math> :</b>	Viscosité apparent a cisaillement initiale (Pa.s).
<b><math>\gamma</math>:</b>	Déformation (%).
<b>LVE:</b>	Corps viscoélastique linéaire.
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation.
<b>PLS:</b>	moindres carrés partiels ( Partial Least Squares).

## LA BIBLIOGRAPHIE

- [1] Brik,L . Guerliche,A. « La valorisation des déchets ». Mémoire des Science de la Nature et de la Vie. Faculté des Science de la Nature et de la Vie. Université des frères Mentouri Constantine. Algérie .2021.
- [2] Agabi,R . Bouhadid,A . Lahouareche,Y . « La valorisation des déchets organiques ». Mémoire des Sciences Alimentaires. Faculté des Science de la Nature et de la Vie Science de la terre et de l'Univers. Université 8 Mai 1945 Guelma. Algérie .2020.
- [3] Fragou,B .« Valorisation des déchets végétaux par la recherche de l'activité antibactérienne » . Mémoire de Sciences Biologiques Appliquées et santé. Faculté des sciences et techniques de Fès. Maroc. 2021.
- [4] Benabdesslam,F .Djaoud,H . « Etude de la spéciation chimique du plomb avec les phases d'hydratation formées dans des matrices cimentaires ». Mémoire de génie chimique. Faculté de technologie. Université Abderrahmane Mira de Bejaia. Algérie .2020.
- [5] Yahiaoui,W . « Etude et Evaluation Des déchets verts par compostage ». Mémoire de gestion conservatoire de l'eau, des sols de l'environnement. Faculté des sciences de la nature et de la vie. Université Abdelhamid Ibn Badis\_Mostaghanem. Algérie .2020.
- [6] Agabi,R . Bouhadid,A . Lahouareche,Y . « La valorisation des déchets organiques ». Mémoire des Sciences Alimentaires. Faculté des Science de la Nature et de la Vie. Science de la terre et de l'Univers, Université 8 Mai 1945 Guelma. Algérie .2020.
- [7] Yahiaoui,W . « Etude et Evaluation Des déchets verts par compostage ». Mémoire de gestion conservatoire de l'eau, des sols de l'environnement. Faculté des sciences de la nature et de la vie. Université Abdelhamid Ibn Badis\_Mostaghanem. Algérie .2020.
- [8] Chouittar,AW . Gaouba,AF . « Etude de la valorisation des déchets végétaux et ménagers dans l'amélioration des sols pauvres de la région de Djelfa ». Mémoire de Ecologie Végétale et Environnement (EVE). Faculté des Science de la Nature et de la Vie. Université Ziane Achour – Djelfa. Algérie .2023.
- [9] Agabi,R . Bouhadid,A . Lahouareche,Y . « La valorisation des déchets organiques ». Mémoire des Sciences Alimentaires. Faculté des Science de la Nature et de la Vie. Science de la terre et de l'Univers, Université 8 Mai 1945 Guelma. Algérie .2020.
- [10] Brik,L . Guerliche,A. « La valorisation des déchets ». Mémoire des Science de la Nature et de la Vie. Faculté des Science de la Nature et de la Vie. Université des frères Mentouri Constantine. Algérie .2021.

- [11] Agabi,R . Bouhadid,A . Lahouareche,Y . « La valorisation des déchets organiques ». Mémoire des Sciences Alimentaires. Faculté des Science de la Nature et de la Vie. Science de la terre et de l'Univers, Université 8 Mai 1945 Guelma. Algérie .2020.
- [12] [Raven P. H., Evert R. F. et Eichhorn S. 2008. « Biologie végétale » 7e éd., De Boeck, Bruxelles, 733 p.]
- [13] [Novosel'skaya I. L., Voropaeva N. L., Semenova L. N., et al. 2000. « Trends in the science and applications of pectins ». Chemistry of Natural Compounds 36 (1) : 1–10]
- [14] [Chen C-H., Sheu M-T., Chen T-F. et al. 2006. « Suppression of Endotoxin-Induced Proinflammatory Responses by Citrus Pectin through Blocking LPS Signaling Pathways ». Biochemical Pharmacology 72 (8): 1001-1009]
- [Thakur B. R., Singh R. K. et Handa A. K. 1997. « Chemistry and uses of pectin A review ». Critical Reviews in Food Science and Nutrition 37 (1): 47-73]
- [Tilly G. 2010. « Pectines ». Techniques de l'ingénieur 1-11]
- [15] [Gregory A. Petsko, Dagmar Ringe, "Structure et fonction des protéines", traduction de l'édition anglaise par Chrystelle Sanlaville ; révision scientifique de Dominique Charmot-Bensimon, de boeck 2004 New Science Press Limited]:
- [16] Rached,FZ.Mokhtari,W. «Contribution à l'étude des composés phénoliques des céréale et de leur pouvoir antioxydant ». Mémoire de biochimie moléculaire et santé. Faculté des sciences de la Nature et de la vie. Université Constantine 1. Algérie. 2014.
- [17] Fournier, A. « Modifications chimiques de la lignine en vue de l'intégrer comme polyol à des mousse de polyuréthane ». Mémoire des science et génie des matériaux. Université de Québec à Trois-Rivières. 2016.
- [18] Fkair,A. Mokhtari,N. « Comportement en phase d'un mélange de dérivés cellulosiques à base d'un système thermosensible et d'un polyélectrolyte ». Mémoire en génie des procédés. Faculté de Technologie. Université BLIDA 1.2015.
- [19] Seriah,S . Khermonche,A . Khaldi,S . « Caractérisation des extraits bruts des polysaccharides du fruit du palmier dattier ». Mémoire de Biochimie Appliquée. Faculté des Science de la Nature et de la Vie et Science de la Terre Université de Ghardaïa. 2022.
- [20] Djafar,S . Mezerreg,I . « Les activités biologiques des polysaccharides ». Mémoire de Toxicologie. Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie. Université des Frères Mentouri Constantine. Algérie. 2018.



- [21] Seriah,S . Khermonche,A . Khaldi,S . « Caractérisation des extraits bruts des polysaccharides du fruit du palmier dattier ». Mémoire de Biochimie Appliquée. Faculté des Science de la Nature et de la Vie et Science de la Terre Université de Ghardaïa. 2022.
- [22] "Polysaccharides : Structural Diversity and Functional Versatility" par Severian Dumitriu.  
 "Introduction to Polysaccharide Biotechnology" par Glyn O. Phillips et Peter A. Williams.
- [23] Djabali,I . Ababsa,H . Kaibi,f . « Les activités biologiques des polysaccharides ». Mémoire de Toxicologie et Santé. Faculté des Science de la Nature et de la Vie. Université des frères Mentouri. Constantine. Algérie. 2016.
- [24] Kheloufi,A . « Analyse quantitative et qualitative des polysaccharides pariétaux Des tiges de Juncus Martinus ». Mémoire de biologie. Faculté des sciences de la nature et de la vie. Université Dr Moulay Taher-Saida. Algérie. 2016.
- [25] Seriei,AN . EN,EL-kechebour,CH . « Elaboration de film polymérique à partir d'un dérivé Cellulosique ». Mémoire de génie des polymères. Faculté de Technologie. Université de Blida 1. Algérie. 2023.
- [26] Adim,H . Belkhier,Z . « Formulation d'une crème bio à base du chitosane ». Mémoire de pharmacie industrielle. Faculté de Technologie. Université de BLIDA 1. 2016.
- [27] Saadoun,S . Fruitier,A . « Caractérisation structurale et activités biologiques des polysaccharides d'Astragalus gombo bunge ». Mémoire de Nutrition et science des Aliments. Ecole Doctorale de la vie, santé, agronomie, environnement. France. 2017.
- [28] Benabdesslam,F .Djaoud,H . « Etude de la spéciation chimique du plomb avec les phases d'hydratation formées dans des matrices cimentaires ». Mémoire de génie chimique. Faculté de technologie. Université Abderrahmane Mira de Bejaia. Algérie .2020.
- [29] Kedjour,A . Rafea,KH . « Effet du glycérol en tant que Co-solvant sur le comportement en phase des éthers de cellulose ». Mémoire de génie de la formulation. Faculté de Technologie. Université de Blida 1. Algérie. 2015
- [30] Belmimoun,DJ , Zoubida, R . « Réticulation d'un mélange Chitosane-Hydroxyéthyl cellulose ». Mémoire de chimie des matériaux. Faculté des sciences. Université Abou-Bekr Belkaid -Tlemcen. Algérie. 2021.
- [31] Yahiaoui,W . « Etude et Evaluation Des déchets verts par compostage ». Mémoire de gestion conservatoire de l'eau, des sols de l'environnement. Faculté des

sciences de la nature et de la vie. Université Abdelhamid Ibn Badis\_Mostaghanem. Algérie 2020.lucides.

- [32] Mazouzi,NDJ. « Etude de l'effet de deux polymères « l'hydroxypropyl méthyl cellulose (HPMC) et le polyalcool vinylique (PVA) » sur l'élaboration des bio films pour un usage topique ». Mémoire de génie des polymères. Faculté de Technologie. Université de BLIDA 1. Algérie. 2019.
- [33] [https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire\\_environnement/definition/acide\\_acetique.php4](https://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/acide_acetique.php4)
- [34] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-glycerol-3534/>
- [35] Ilyas,L . « Préparation et caractérisation de film à base d'amidon renforcés par la montmorillonite : Effet de l'ajout de la polyvinylpyrrolidone et du formaldéhyde ». Mémoire de physique des polymères. Faculté des sciences. Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen. Algérie. 2019.
- [36] Touait,F .Rachedi,I . « Elaboration et étude des propriétés mécanique et rhéologiques des films bioplastiques à base d'amidon par l'incorporation des oxydes métalliques (TiO<sub>2</sub>, ZnO) » Mémoire de génie des polymères. Faculté de Technologie. Université de Blida 1. Algérie. 2019.
- [37] [Y.-X. Wang, Y. Xin, J.-Y. Yin, X.-J. Huang, J.-Q. Wang, J.-L. Hu, F. Geng, S.-P. Nie, Revealing the architecture and solution properties of polysaccharide fractions from *Macrolepiota albuminosa* (Berk.) Pegler, *Food Chemistry*, 368 (2022),p. 130772, 10.1016/j.foodchem.2021.130772].
- [38] [Y.-J. Wan, T. Hong, H.-F. Shi, J.-Y. Yin, T. Koev, S.-P. Nie, R.G. Gilbert, M.-Y. Xie,Probiotic fermentation modifies the structures of pectic polysaccharides from carrot pulp, *Carbohydrate Polymers*, 251 (2021), p. 117116, 10.1016/j.carbpol.2020.117116
- [39] [E. Wiercigroch, E. Szafraniec, K. Czamara, M.Z. Pacia, K. Majzner, K. Kochan, ..., K. Malek Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review  
*Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 185 (2017), pp. 317-335]
- [40] [B. Pasandide, F. Khodaiyan, Z.E. Mousavi, S.S. Hosseini, Optimization of aqueous pectin extraction from *Citrus medica* peel *Carbohydrate Polymers*, 178 (2017), pp. 27-33]. Par rapport aux monosaccharides, l'apparition de nouvelles bandes dans la région 1175–1140 cm<sup>-1</sup> serait le résultat de la formation de liaison glycosidique dans les polysaccharides]
- [41] [Akram, K., Shahbaz, H. M., Kim, G.-R., Farooq, U. & Kwon, J.-H. Improved extraction and quality characterization of water-soluble polysaccharide from

gamma-irradiated *Lentinus edodes*. *J. Food Sci.* 82, 296–303 (2017).

- [42] M.M. Yahoum, N. Moulai-Mostefa, D. LeCerf “Synthesis, physicochemical, structural and rheological characterizations of carboxymethyl xanthan derivatives” *Carbohydrate Polymers*, V.154, (2016), 267–275.
- [43] « Etude et mise au point de suspensions buvables médicamenteuses à libération prolongée par gélification in situ. » Thèse de doctorat Belhadji 2018