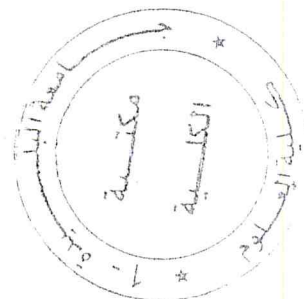


11A-540-150-1

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de Recherche Scientifique
Université SAAD DAHLAB – Blida



Faculté des Sciences
Département de Chimie



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

En : **Physico-chimie des milieux dispersés et des formulations**

TITRE DU MEMOIRE

**Contribution à l'encapsulation et à la valorisation de
dérivés fibreux de *Luffa cylindrica***

Présenté par :

Mme. DILMI Noussaïba

Mme. NADER Asmaa

Proposé et dirigé par :

Pr. Y. BAL

Soutenu le: 29/11/2016

Devant le jury composé de :

Mr. R.BELAL

USDB1

Président

Mr. AIT YAHYA

USDB1

Examinateur

Mr. BAL

USDB1

Directeur de thèse

Promotion 2015/2016

MA-540-150-1

Remerciement

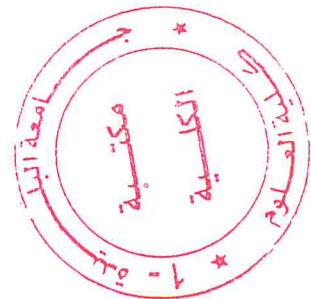
Nos remerciements vont en premier lieu à Dieu, le tout puissant de nos avoir donné la volonté, la force, la santé et la patience durant toutes ces années d'études.

Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus vifs à notre encadreur professeur Y.BAL qui a su nous encadrer, guider et nous apporter son soutien à accomplir cette étude tout en ayant bénéficié d'une partie de son savoir-faire, de son expérience et précieux conseils.

Nos respects aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'apprécier ce travail.

Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé, à titre professionnel ou personnel à la réalisation de ce travail surtout M^{lle} A.BOUJAMAA et M^{me} K.HADAD, M^{lle} ELACHEACHE et M^{me} BEN FOUJIL

Nous voulons exprimer toute la reconnaissance que nous devons à nos familles, pour son soutien moral très précieux et inestimable tout au long de ces années.



Dédicace

À mon très cher père Sidali qui est toujours dans mes pensées et je souhaite qu'il serra au paradis.

À la personne qui est la source de succès dans ma vie, avec ses prières, ses encouragements et sa tendresse, ma très chère mère Hamida.

À mon mari Anes et sa famille.

À ma très belle fille Alaa.

À mon frère Souhaib.

À mes sœurs Roumaïssa, Houria, Maria.

À ma grand-mère et mes tantes.

À mes cousines et toute ma famille.

C'est grâce à vous que je suis là, grâce à vous que je serais très loin, vous restez toujours dans mon cœur.

Que dieu le tout puissant leur accorde son paradis éternel.

Noussaïba

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes chers parents Mohammed et Zohra qui m'ont beaucoup soutenus, guidé, conforté, et orienté pendant toute ma formation, et qui continueront à m'aider dans tous les projets de l'avenir, Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mon mari Zaki Merci pour tes encouragements, tu as toujours su trouver les mots qui conviennent pour me remonter le morale dans les moments pénibles, grâce à toi j'ai pu surmonter toutes les difficultés.

A ma chère et adorable fille Ihcène

A mes chers frères Merouane et Redouane et leurs épouses et leurs enfants Abdelrahman et Alaa

A mes chers frères Abdelrezzak et Abdelfattah

A ma très chère Sœur Soumia, et son mari et leurs enfants Mohammed et Bouchra

A ma très chère sœur Hadjer

A tous les membres de ma famille et la famille de mon mari, en particulier ma cousine Salma.

A ma très chère amie Noussaiba

A tous mes amis et collègues de promotion

A tous ceux qui me sont chers

NADER Asmaa

Titre : Contribution à l'encapsulation et à la valorisation de dérivés fibreux de *Luffa cylindrica*.

Résumé :

Le but de notre travail était de valoriser la fibre végétale de *Luffa cylindrica* du fait de certaines de ses propriétés physico-chimique remarquables. En effet, après différents traitements physico-chimiques appliqués au matériau de base – NaOH,urée et thio-urée, il nous a été possible de préparer variés tels qu'un gel, une membrane fibreuse et des capsules composites constituées par des fragments fibreux poreux contenus dans des capsules d'alginate de sodium. En outre, il a été considéré dans cette étude l'influence d'un certain nombre de paramètres opératoires comme la température, la présence d'additifs, le temps de mélange et le rapport fibre/solvant sur qualité du produit. Les différentes caractérisations effectuées par spectroscopie IFTR et microscopie optique ainsi que par pH-métrie et viscosimétrie montraient qu'il était possible de développer des nouveaux matériaux à partir de la fibre végétale, susceptibles d'être utilisés dans différents domaines.

Mot clés : *Luffa cylindrica*, gel, capsules composites, membrane fibreuse, fragments fibreux poreux.

Title: Contribution to the encapsulation of fibrous derivatives of *Luffa cylindrica*.

Abstract:

The purpose of our work is to evaluate Plant Fiber *Luffa Cylindrica* because of some remarkable physic-chemical properties. After several physic-chemical treatments that were applied on basic materials NaOH urea and thiourea. We have been able to prepare various formulations such as a gel, fibrous membranes and composite capsules consisting of porous fibrous fragments contained in sodium alginates capsules. We took into consideration the influence of many operational parameters like temperature, presence of additives, mixing time and the ratio of fiber/solvent to product quality. The different characterizations were performed by IFTR spectroscopy, optical microscopy and ph meter and viscometer. The latter made it possible for us to develop new materials from plant fiber which are suitable to be used in different domains.

Key words: *Luffa cylindrical*, gel, composite capsules, fibrous membranes, porous fibrous fragments.

الموضوع: المساهمة في كبسلة وتثمين الألياف المستمدة من اللوف سيلاندرিকা

الملخص:

الهدف من عملنا هو تثمين الألياف النباتية اللوف سيلاندرিকা بفضل خصائصها الفيزيوكيميائية، بعد تطبيق عدّة تحاليل فيزيوكيميائية أساسية على المادة -هيدروكسيد الصوديوم، يوريا و تيوريا -. وهذا ما مكّننا من صنع مختلف المستحضرات مثل الهلام، غشاء ليفي وكبسولات مركبة مكونة من أجزاء ليفية مسامية داخل كبسولات ألجينات الصوديوم. من جهة أخرى تمّ الأخذ بعين الاعتبار مختلف العوامل المؤثرة مثل درجة الحرارة، وجود مواد مضافة، زمن التفاعل والنسبة ليف/مذيب على نوعية المادة. المستحضرات الناتجة خضعت لتقنيات مختلفة لدراسة خصائصها كالتحليل بالأشعة الحمراء، المجهر الضوئي، درجة الحموضة وجهاز قياس اللزوجة. تؤكد النتائج المتحصل عليها بإمكانية تكوين مختلف المستحضرات لتطبيقها في عدة مجالات.

الكلمات المفتاحية: اللوف سيلاندرিকা، الهلام، كبسولات مركبة، غشاء ليفي، أجزاء ليفية مسامية.

Liste des figures

Figure I-1 : Fruit de <i>Luffa cylindrica</i>	2
Figure I-2 : Les parties de l'éponge de <i>Luffa</i>	4
Figure I-3 : Fibres de <i>Luffa cylindrica</i> observées à différents grossissements par la microscopie électronique à Balayage.	5
Figure I-4 : Utilisation cosmétique de <i>Luffa cylindrica</i>	5
Figure I-5 : Utilisation de <i>Luffa</i> dans le domaine parapharmaceutique.	6
Figure I-6 : La cellulose à différentes échelles.	7
Figure I-7 : Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose	8
Figure I-8 : Numérotation des carbones d'une unité cellobiose	8
Figure I-9 : Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux Macromolécules adjacentes de cellulose	8
Figure I-10 : Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs	10
Figure I-11 : Gélification de l'alginate par les ions de calcium	11
Figure I-12 : Gélification de l'alginate par des ions calcium, selon de modèle "boîte d'œufs". Les blocs G de deux chaînes sont d'abord dimérisés par une liaison électrostatique avec un cation Ca^{2+} , ensuite polymérisés afin de former un gel dur.....	11
Figure I-13 : La structure générale de Gel.	13
Figure I-14 : Représentation schématique de la gélification.....	14
Figure I-15: Représentation schématique des différentes structures membranaires (a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique.....	16
Figure I-16 : Représentation schématique d'une membrane multicouche.....	16
Figure I-17 : Représentation schématique : a) microcapsules b) microsphère	18
Figure I-18 : Représentation par cliché de microscopie électronique à balayage :a) microcapsule b) microsphère.....	18
Figure II- 1 : Refroidissement des solvants.....	25
Figure II- 2 : Gel B sous agitation mécanique.	25
Figure II- 3 : Formation des capsules vides.	26
Figure II- 4 : Observation des membranes A et B avant le séchage.	27
Figure II- 5 : Appareil de viscosimètre.	28
Figure II- 6 : Formulation de gel : a) gel A b) gel B c) gel C.	29
Figure II-7 : Formation des capsules vides, de poudres et de gels.....	30
Figure II- 8 : Formation des capsules vides, de poudres et de gels après le séchage.....	30
Figure II- 9 : Encapsulation du bleu méthylène.	31
Figure II- 10 : Observation des capsules par microscopie a)capsule vide b) capsule composite c)capsule de gel.	31
Figure II- 11 : Représentation des capsules par microscopie optique : a) capsule vide, b) capsule composite c) capsule de gel.....	32
Figure II- 12 : Représentation des capsules par microscopie optique après le séchage : a)capsule vide, b) capsule composite et c) capsule de gel.....	32
Figure II- 13 : Formation des membranes : a) échantillon A b) échantillon B.	33

Figure II- 14 : Les interactions de Na ⁺ avec la chaîne cellulosique	35
Figure II- 15 : Formation des ions d'hydroxyde de zinc.....	35
Figure II- 16 : Spectre infrarouge de gel A.....	36
Figure II- 17 : Spectre infrarouge de gel B.	36
Figure II- 18 : Spectre infrarouge de membrane échantillon B	36

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Composition chimique des fibres de <i>Luffa cylindrica</i>	3
Tableau I-2 : Divers exemples d'applications industrielles de l'encapsulation.....	20
Tableau II- 1 : Les produits chimiques utilisés.....	23
Tableau II- 2 : Les valeurs de PH et viscosités de gel.	29
Tableau II- 3 : Diamètre des capsules.....	33
Tableau II- 4 : Bandes d'absorption infrarouge des gels et membrane de l'échantillon B.....	37

Liste des symboles et des abréviations

AGU : Anhydroglucose

Cuam : Cuprammonium

Cuen : Cupriethylenediamine

DP : Degré de polymérisation

LiCl : Chlorure de lithium

DMAC : N,N-diméthylacetamide

NMMO : N-méthylmorpholine-N-oxyde

DMF : N,N-diméthylformamide

N₂O : Tetraoxyde de diazote

DMSO : Diméthylsulfoxyde

L'IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

PA : Principe actif

ZnO : Oxyde de zinc

NaOH : Hydroxyde de sodium

FTIR : Infrarouge Transformé de Fourier

HCl : Acide chloridrique

Table des matières

Table des matières

Résumé

Abstract

ملخص

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude Théorique

I.1	<i>Luffa cylindrica</i> :.....	2
I.1.1	Historique :.....	2
I.1.2	Définition :.....	2
I.1.3	Les propriétés de <i>Luffa cylindrica</i> :.....	2
I.1.4	Composition chimique des fibres de <i>Luffa cylindrica</i> [4]:.....	3
I.1.5	La morphologie des fibres de <i>Luffa cylindrica</i> :.....	3
I.1.6	Utilisation :.....	5
I.1.7	Application :.....	6
I.2	Les polysaccharides :.....	7
I.2.1	Cellulose :.....	7
I.2.2	Alginate de sodium :.....	10
I.3	Gel.....	13
I.3.1	Définition :.....	13
I.3.2	Structure et propriétés :.....	13
I.3.3	Caractérisation [10] :.....	13
I.3.4	Les étapes de formation du gel:.....	14
I.4	Membrane :.....	15
I.4.1	Définition de membrane:.....	15
I.4.2	Structure de la membrane :.....	15
I.4.3	Nature de la Membrane:.....	16
I.5	Encapsulation :.....	18
I.5.1	Définition de l'encapsulation:.....	18
I.5.2	But de l'encapsulation :.....	19
I.5.3	Application:.....	20
I.6	Technique d'encapsulation :.....	21
I.6.1	Gélification ionotropique :.....	21

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.	Matériels et méthodes :	23
II.1.1	Produits et matériels utilisés :	23
II.1.2	Préparation de la poudre de <i>Luffa Cylindrica</i> :	24
II.1.3	Préparation de gel :	24
II.1.3.1	Méthode A:	24
II.1.3.2	Méthode B :	25
II.1.3.3	Méthode C :	26
II.1.4	Préparation des capsules :	26
II.1.4.1	Capsules vide :	26
II.1.4.2	Capsules composites :	26
II.1.4.3	Encapsulation de gel :	27
II.1.4.4	Encapsulation de bleu méthylène comme une substance active :	27
II.1.5	Préparation d'une membrane fibreuse :	27
II.2	Caractérisation et analyse :	28
II.3	Résultats et discussion :	29
II.3.1	Préparation de gel :	29
II.3.2	Préparation des capsules :	30
II.3.2.1	Les capsules vides, de poudres et de gels :	30
II.3.2.2	Les capsules après le séchage :	30
II.3.2.3	Encapsulation de bleu méthylène comme une substance active :	31
II.3.2.4	Analyse par microscopie optique :	31
II.3.2.5	Les capsules après le séchage :	32
II.3.2.6	Calcul de diamètre des capsules composites :	33
II.3.3	Préparation d'une membrane fibreuse :	33
II.3.3.1	Aspect des membranes :	33
II.3.4	Influence des paramètres sur la préparation de différentes formulations :	34
II.3.5	Spectroscopie infrarouge (FTIR) :	35
II.3.5.1	Attribution des différentes bandes de vibrations :	37
II.3.5.2	Spectre IR des matériaux :	38
II.4	Application :	39
	Conclusion générale :	41

Références bibliographiques

Annexe

Introduction générale

Aujourd'hui, de plus en plus de matériaux développés à partir de matières végétales voient le jour. Cet engouement provient principalement d'une croissance de la volonté écologique et de la diminution des gisements pétrolifères. Les matières végétales forment une base riche et renouvelable pour l'élaboration de nouveaux matériaux. Parmi ces matières végétales nous nous intéressons ici à la *Luffa cylindrica*.

L'objectif de ce travail consiste à apporter notre contribution à la valorisation des ressources locales en l'occurrence les fibres végétales de *Luffa cylindrica*, en raison de sa richesse en propriétés physiques et chimiques telles que sa faible coût, densité peu élevée, biodégradabilité, non toxicité, stabilité du point de vue mécanique et thermique et capacité à être recyclé et grande porosité. Ces avantages présentent un intérêt ciblé dans des domaines très variés notamment dans les secteurs pharmaceutique, médicaux, cosmétiques... etc.

Dans ce présent travail on s'essaie donc de développer de nouveaux matériaux aux propriétés améliorées et la plupart du temps plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse. Nous avons effectué plusieurs expériences pour l'obtention de gel, des capsules composites et des membranes fibreuses.

Ce mémoire est composé de deux chapitres principaux:

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, en présentant les notions fondamentales sur la structure et la morphologie de l'éponge végétale, des propriétés variées et les utilisations actuelles de la *Luffa cylindrica*. Un exposé succinct est ensuite donné sur la cellulose, l'alginate de sodium, les gels et la technique d'encapsulation par la gélification ionotrope.

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties :

La première partie décrit notre contribution expérimentale pour l'élaboration de gels, capsules composites et membranes fibreuses à base de fibre de *Luffa cylindrica*, ainsi que la description des techniques utilisées pour la caractérisation des différents produits obtenus.

La seconde partie est consacrée à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux suivis par des suggestions pour mettre les formulations obtenue en œuvre.

Enfin, une conclusion générale est présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire et donnera différentes perspectives pour les études futures.

Chapitre I: Partie théorique

I.1 *Luffa cylindrica* :

I.1.1 Historique :

L'utilisation du *Luffa* comme plante industrielle a débuté au Japon entre 1890 et 1895, suite à la découverte de l'aptitude de la fibre, qui s'obtient à partir du fruit mur, à la fabrication des filtres pour moteur à la vapeur et pour ceux à moteur diesel.

La Luffa originaire de la bande tropicale d'Asie est une culture traditionnelle à usage alimentaire officinal, et ornemental dans certains pays comme l'Inde, la Malaisie, le Japon et le Moyen-Orient [1].

I.1.2 Définition :

Luffa cylindrica est une plante grimpante de la famille des Cucurbitacées vivant au Moyen-Orient et dans les pays tropicaux et subtropicaux (figure I-1 a). Le fruit non comestible est cueilli à maturité et séché pour être utilisé comme éponge pour polir la peau (figure I-1 b) [2].

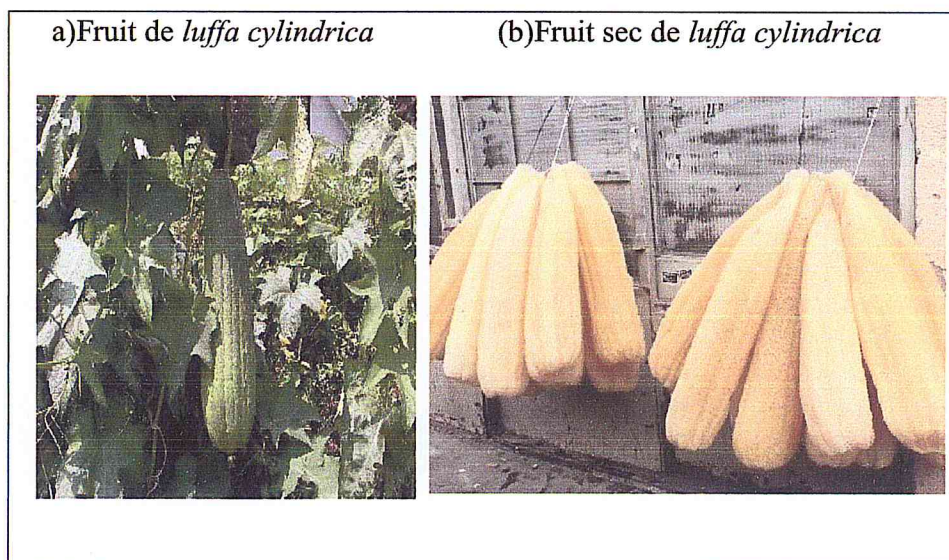


Figure I-1 : Fruit de *Luffa cylindrica*.

I.1.3 Les propriétés de *Luffa cylindrica* :

Les éponges présentent un degré élevé de porosité entre 79-93%, un volume de pores spécifique 21-29 cm³ /g, de densité (0,02- 0,04 g/cm³). La stabilité de *Luffa cylindrica* à des pH de 1 à 14 et après 5 cycles d'autoclavage à 120 C pour 20 min est étudiée et montre sa résistance comme matériau pouvant être utilisé en dix biotransformation. Elle est abrasive (mais qui ne rayent pas), absorbante, relativement souple, imputrescible. *Luffa cylindrica* a des propriétés physiques stables et sont non toxiques, biodégradables.

Ces propriétés en font des matrices appropriées pour des cellules de plante, des cellules d'algues, des bactéries et des cellules de levure. Cette éponge est un excellent exfoliant dermique [3].

I.1.4 Composition chimique des fibres de *Luffa cylindrica* [4]:

La composition massique des différents composants du luffa cylindrica est résumée dans le tableau I.1 ci-dessous :

Composant	Fraction massique %
Cendre	$0,7 \pm 0,2$
Extractifs	$3,1 \pm 0,5$
Lignine	$15,2 \pm 1,0$
Cellulose	$65,5 \pm 0,5$
Hémicellulose	$17,5 \pm 0,5$

Tableau I-1 : Composition chimique des fibres de *Luffa cylindrica*.

I.1.5 La morphologie des fibres de *Luffa cylindrica* :

I.1.5.1 Au niveau macroscopique [5] :

On observe l'aspect général du fruit de *Luffa cylindrica* de l'intérieur vers l'extérieur (figure I-2). On distingue 3 parties:

- (A) La partie centrale du fruit représente le noyau ou le filet.
- (B) La paroi interne.
- (C) la paroi externe de *Luffa cylindrica*.
- (D) Le lien entre le noyau et la paroi interne.

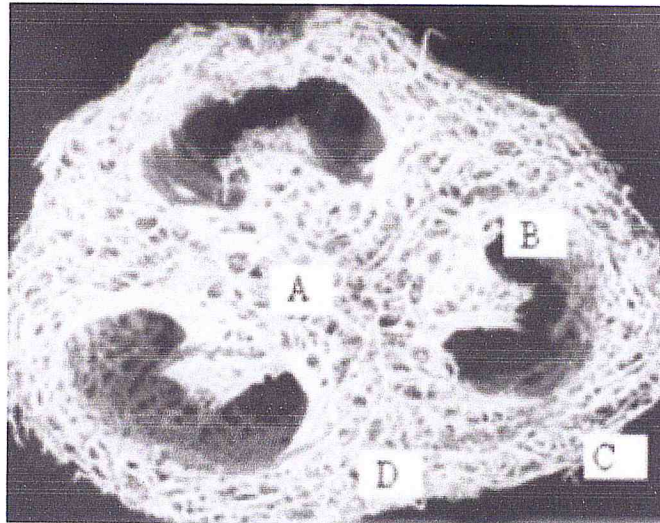


Figure I-2 : Les parties de l'éponge de *Luffa*.

I.1.5.2 Au niveau microscopique :

La figure (I-3(A)) présente l'ultra structure de *Luffa cylindrica* qui est constituée d'un réseau de fibres interconnectées entre elles avec de grands espaces d'où sa faible densité ($0,02-0,04 \text{ g/cm}^3$). Le diamètre de ces fibres évalué à partir des photos (B-C-D) de la même figure est de $250-400 \mu\text{m}$ et leur surface est relativement rugueuse (photo D). Une coupe transversale d'une fibre (photo E-F) montrent des micros canaux parallèles entre eux et dont le diamètre n'est pas mesurable directement sur les photos [2].

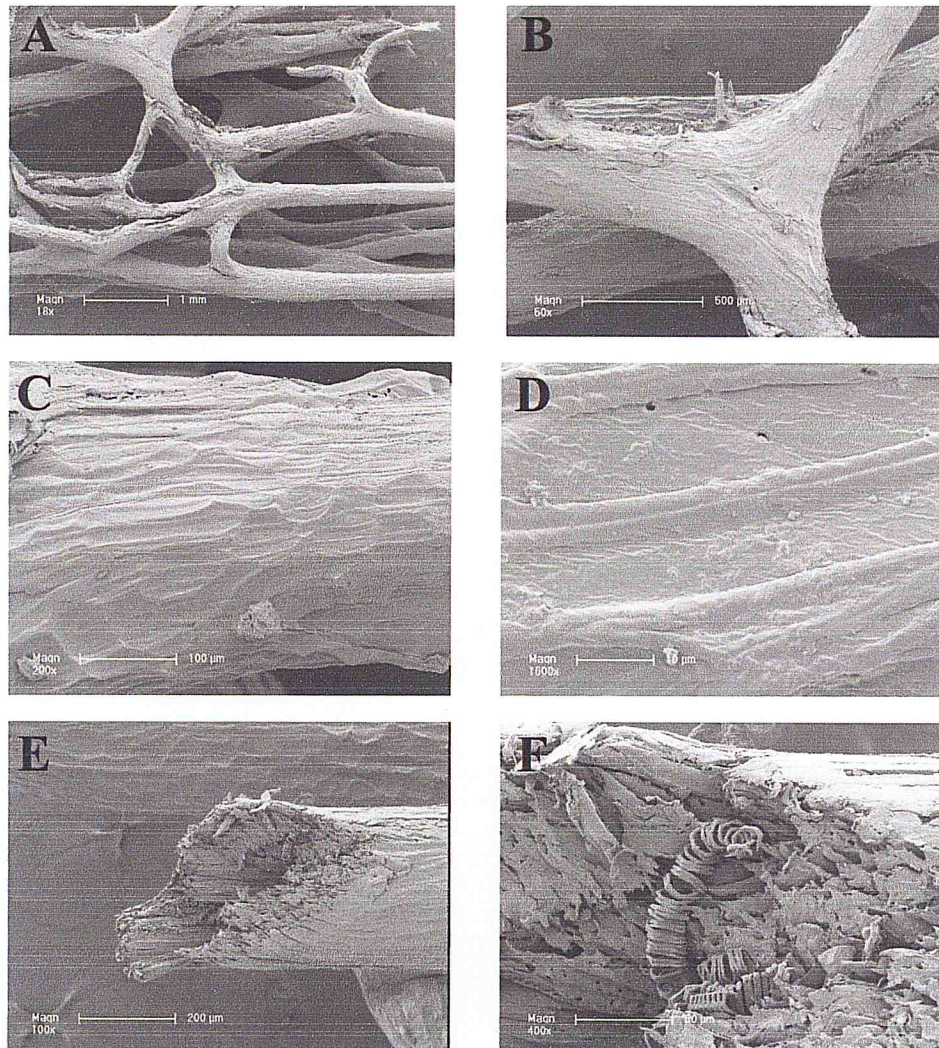


Figure I-3 : Fibres de *Luffa cylindrica* observées à différents grossissements par la microscopie électronique à Balayage.

I.1.6 Utilisation :

Avec toutes ses propriétés, *Luffa cylindrica* est bien sûr utilisée dans de nombreux domaines, elle est utilisée une fois séchée pour des brosses, des filtres, du matériel de remplissage, et sert aussi pour l'artisanat, elle entre dans la fabrication des serviettes éponges ainsi que des gants de toilette naturels (figure I-4).



Figure I-4 : Utilisation cosmétique de *Luffa cylindrica*.

L'utilisation de l'huile de *Luffa cylindrica* (riche en acide gras essentiel), seule ou en association avec d'autres actifs, dans des compositions cosmétiques ou dermatopharmaceutiques pour tous les soins de la peau, des muqueuses et phanères (ongles, poils et cheveux), spécialement pour relipider tout tissu biologique préalablement délipidé, pour quelque raison que ce soit, lui permettant ainsi de remplir correctement son rôle de barrière protectrice vis à vis des agressions extérieures quotidiennes[6] .

L'attelle de *Luffa* est un dispositif médical naturel léger et solide mais aussi pas cher, léger, antimicrobienne et facilement dégradable (figure I-5) [7].

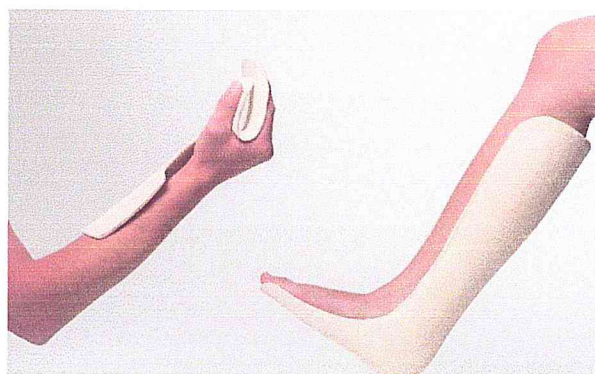


Figure I-5 : Utilisation de *Luffa* dans le domaine parapharmaceutique.

I.1.7 Application :

Le fruit sec de *Luffa cylindrica* a été étudié ces dernières années pour l'immobilisation de différents types des cellules. L'immobilisation de microalgues *Chlorella sorokiniana* sur *Luffa cylindrica* pour la décontamination des eaux polluées en métaux lourds [2].

Au niveau de bactéries, l'immobilisation de *Zymomonasmobilis* sur *Luffa* fait doubler la production de sorbitol par rapport au système à cellules libres. *Luffa cylindrica* a également prouvé son efficacité dans l'immobilisation de *Streptomyces clavuligerus* pour la production d'acide clavulanique. D'autres applications de *Luffa cylindrica* concernent l'immobilisation de cellules végétales ou animales [2].

Luffa cylindrica est un support poreux prometteur pour l'immobilisation de bactéries dans la biotransformation de substances lipophiles solides [2].

Dans la médecine orientale, *Luffa cylindrica* exerce l'effet sur le traitement de la fièvre, de l'entérite et de la toule etc. Les extraits des vignes vivantes sont employés comme ingrédient dans les cosmétiques et la médecine .Ils sont employés pour se baigner, éliminer des toxines et régénérer la peau .Ils aident des veines variqueuses et des cellulites par circulation stimulante. Le fruit immature est employé comme légumes qui sont bon pour le diabète [8].

I.2 Les polysaccharides :

Les polysaccharides sont des polymères carbohydrates constitués d'unités monosaccharides liées entre elles par des liaisons glycosidiques C-O-C. Leur structure peut être linéaire ou branchée. Ces macromolécules ont des propriétés distinctes qui dépendent de leur structure et peuvent être amorphes ou même insolubles dans l'eau. L'unité monomère dans la chaîne du polymère étant un cycle à 6 carbones, la formule générale des polysaccharides peut être représentée comme $(C_6H_{10}O_5)_n$ où n est compris entre 40 et 3000[9].

I.2.1 Cellulose :

La Cellulose est un matériau naturel peu coûteux qui est produit chaque année en million de tonnes par la biosynthèse (figure I-6). L'homme a très vite compris les nombreux avantages que pouvaient lui procurer la cellulose, jadis sous sa plus simple expression, le bois, jusqu'aux produits innovants issus de la haute technologie industrielle d'aujourd'hui [10].

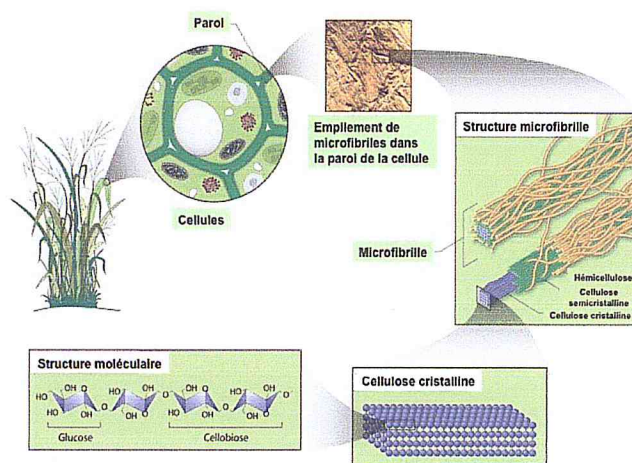


Figure I-6 : La cellulose à différentes échelles.

I.2.1.1 Structure de cellulose :

Le nom cellulose indique qu'il s'agit d'un sucre « ose » issu de cellules. La cellulose a été isolée pour la première fois en 1838 par le français Anselme Payen qui lui donna également son nom. Ce n'est que 50 ans plus tard, grâce aux travaux de Weillstater et Zechmeister que sa formule chimique fut établie.

La cellulose est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes. Son motif répétitif est le cellobiose. Ce dernier est constitué de deux β -D-glucopyranoses (unité anhydroglucose ou AGU) dans leur conformation chaise et liés par une liaison glycosidique β (1→4) ce qui lui confère une structure linéaire [11].

I.2.1.2 Caractéristiques physico-chimiques de la cellulose:

La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes (figure I-7). Les liaisons hydrogènes étant beaucoup plus nombreuses dans la première. Ces liaisons hydrogène sont plusieurs conséquences, elles confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. Puis, la cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions [11].

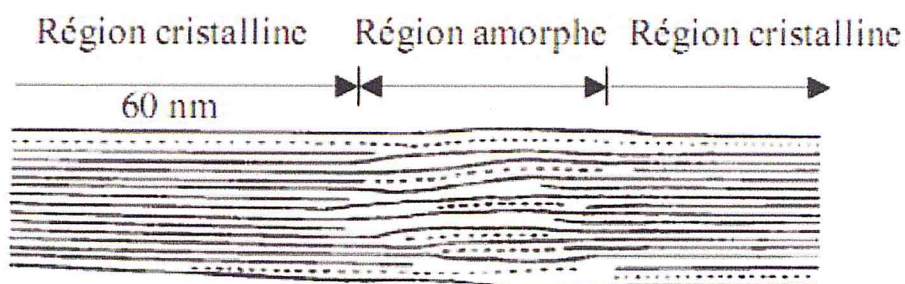


Figure I-7 : Les régions cristallines et amorphes dans les microfibrilles de cellulose .

a- Les liaisons hydrogènes :

Les AGU possèdent 3 groupements hydroxyles dont 2 fonctions alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces groupes hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle (figure I-8) :

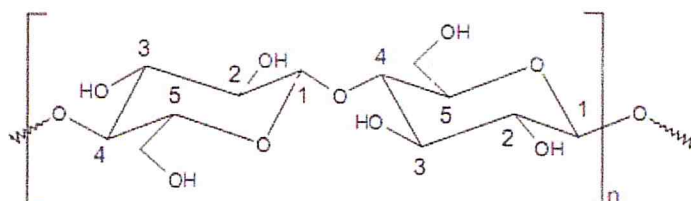


Figure I-8 : Numérotation des carbones d'une unité cellobiose .

Cette conformation favorise la formation de liaisons hydrogènes intra et surtout intermoléculaires (figure I-9).

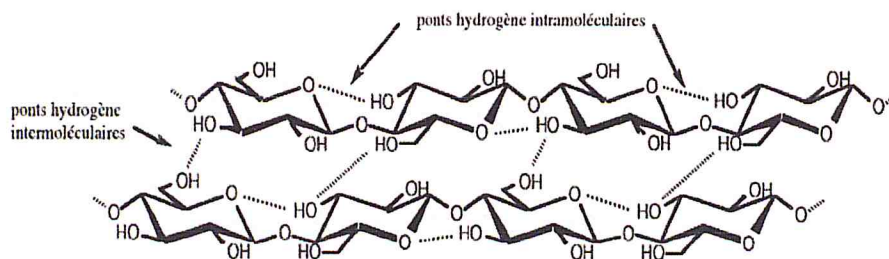


Figure I-9 : Ponts hydrogènes intramoléculaires et intermoléculaires entre deux Macromolécules adjacentes de cellulose

Ces liaisons hydrogènes ont plusieurs conséquences, elles confèrent aux fibres de cellulose une très grande résistance mécanique. Puis, la cellulose est très difficilement soluble car il est peu aisé de rompre toutes ces interactions [11].

b- Les solvants de la cellulose :

Bien que très organisée, la cellulose peut être dissoute dans certains systèmes. Une analyse de la littérature fait apparaître un nombre assez restreint de ces systèmes. Ils peuvent être classés en deux catégories : soit la dissolution de la cellulose se fait sans aucune modification chimique de celle-ci (on dit que les solvants sont non dérivatisants), soit la dissolution est réalisée grâce à une modification du biopolymère (on parle dans ce cas des solvants dérivatisants).

o Les solvants non dérivatisants :

Les solvants non dérivatisants peuvent être séparés en trois catégories :

1. Les solvants aqueux :

Ce sont principalement des solutions de sels inorganiques ou des complexes de métaux de transitions avec des amines ou NH_3 . Les plus connus sont le Cuam (Hydroxyde de Cuprammonium) et le Cuen (hydroxyde de Cupriethylenediamine). Des solutions de soude NaOH de concentration comprise entre 6 et 10% en masse permettent la dissolution de la cellulose à faible température. La solubilisation est améliorée en ajoutant de l'urée au système (2 à 4 % en masse).

2. Les hydrates de sels inorganiques et les liquides ioniques :

Des hydrates de sels inorganiques fondus de formules générales $\text{Li X} \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COO^- ou $\text{ClO}_4^{2-}\text{O}$ (avec $\text{X} = \text{I}$), ont permis de dissoudre la cellulose avec un DP jusqu'à 1500.

3. Les solvants non-aqueux :

Des systèmes de sels dans des solvants non-aqueux sont très répandus pour dissoudre la cellulose, Le premier exemple est un mélange de 72,1% de thiocyanate d'ammonium, 26,5% d'ammonium et 1,4% d'eau, le deuxième exemple est le système LiCl/DMAc (chlorure de lithium dans le N,N-diméthylacetamide) est un solvant très utilisé pour la fonctionnalisation de la cellulose. Le dernier exemple est l'un des plus utilisés industriellement : c'est le N-méthylmorpholine-N-oxyde (NMMO).

o Les solvants dérivatisants :

Les solvants suivants entraînent une modification chimique de la cellulose créant des intermédiaires instables solubles. Parmi les exemples relevés dans la littérature nous pouvons citer le système $\text{DMF}/\text{N}_2\text{O}$ (N,N-diméthylformamide / tétraoxyde de diazote). Le mélange conduit à la formation de trinitrine de cellulose Le deuxième système conduisant à la

formation d'intermédiaire est le mélange de DMSO / paraformaldehyde. il conduit à la formation de méthyle cellulose soluble dans des solvants non-aqueux ce système a été utilisé pour la formation d'esters à partir d'anhydrides [11].

I.2.2 Alginate de sodium :

I.2.2.1 Structure chimique:

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement .Il fait partie de la famille des copolymères : il est composé des deux résidus α -L-guluronique et β -D-mannuronique liés en (1 \rightarrow 4) (voir figure I-10(a) et (b) Ainsi, les possibilités de composition et de séquence sont très larges et varient en fonction du type d'alginate. L'alginate peut être considéré comme un véritable copolymère à blocs composé de régions homopolymériques M et G (dénommées blocs M et blocs G), séparées par des séquences alternées de M et G (appelées blocs MG) (voir figure I-10 (c)). La quantité relative entre ces différentes séquences dépend de l'origine de l'alginate [9].

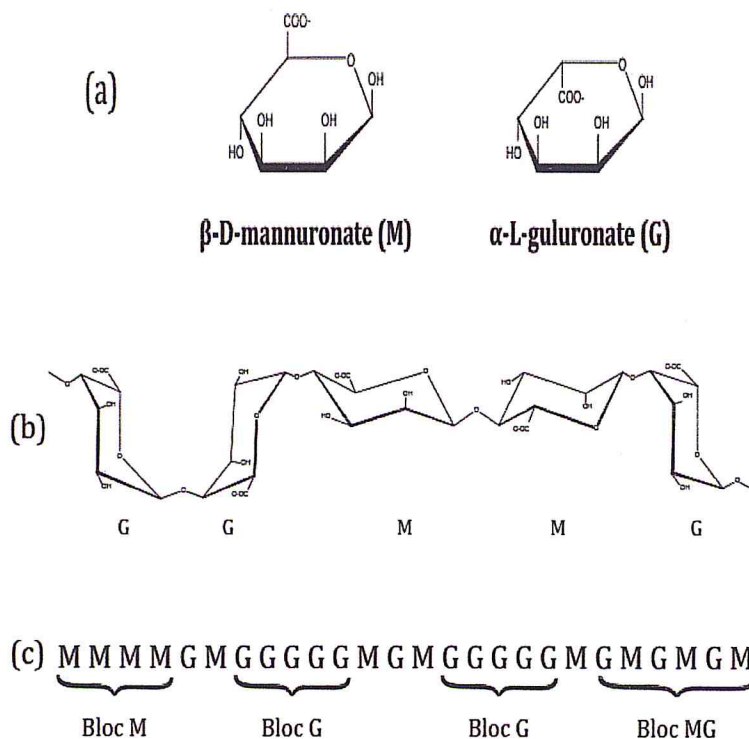


Figure I-10 : Structure et composition de l'alginate : (a) monomères d'acides uroniques, (b) conformation des chaînes et (c) distribution des blocs .

I.2.2.2 Propriétés de l'alginate :

Les propriétés physiques de l'alginate ont été principalement découvertes dans les années 1960 et 1970. À la différence des autres polysaccharides gélifiants, la principale

caractéristique de l'alginate est sa gélification avec des cations bivalents tels que le Ca^{2+} et le Ba^{2+} [9]. Généralement, le sel de cation bivalent le plus souvent utilisé pour la gélification de l'alginate est le chlorure de calcium qui est très soluble dans l'eau et qui offre une bonne disponibilité des ions calcium. Il a été montré que 90 % des ions sodium contenus dans une solution d'alginate de sodium peuvent être facilement déplacés par des ions calciques. L'alginate de sodium se transforme alors en alginate de calcium qui gélifie (figure I-11) [12].

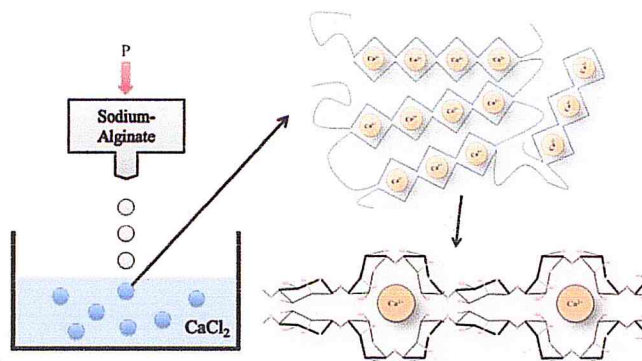


Figure I-11 : Gélification de l'alginate par les ions de calcium

Deux blocs G de deux chaînes de polymères adjacentes peuvent être réticulés par un cation bivalent (par exemple Ca^{2+} ou Ba^{2+}), par une interaction électrostatique entre les deux groupes carboxyliques COO^- du polysaccharide. Cette complexation non covalente donne lieu à la formation d'un réseau à trois dimensions, et donc d'un hydrogel physique. Lorsque deux brins de polymère sont face à face, la conformation des blocs G forment des cavités dans lesquelles viennent se loger les ions Ca^{2+} . Cette dimérisation des blocs G est communément appelée structure type "boite d'œufs". Un schéma représentatif de la gélification des chaînes d'alginate est représenté dans la figure I-12 [9].

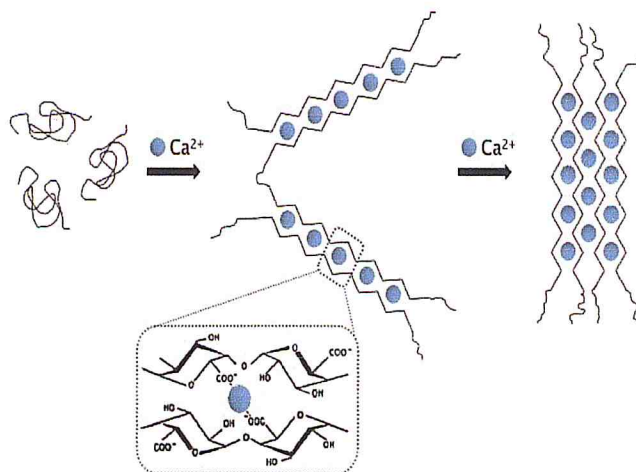


Figure I-12 : Gélification de l'alginate par des ions calcium, selon de modèle "boite d'œufs". Les blocs G de deux chaînes sont d'abord dimérisés par une liaison électrostatique avec un cation Ca^{2+} , ensuite polymérisés afin de former un gel dur.

I.2.2.3 Applications thérapeutiques et alimentaires :

L'alginate est largement utilisé dans les industries pharmaceutique et alimentaire pour sa simplicité, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité, ses propriétés mécaniques et sa faible toxicité lorsqu'il est administré oralement. Pour l'industrie alimentaire, il est utilisé comme agent épaississant ou stabilisant, alors que dans l'industrie pharmaceutique, il est largement utilisé comme matrice pour la livraison de médicament. Des études précédentes ont montré que l'immobilisation d'agents bioactifs dans les microsphères ou films d'alginate ont offert une protection ainsi qu'une libération satisfaisante pour les bactéries, les composés organiques et les enzymes [13].

I.3 Gel

I.3.1 Définition :

Un gel consiste en un réseau polymère tridimensionnel de chaînes flexibles dans un milieu (la plupart du temps liquide, mais parfois gazeux) [10]. C'est un solide mou qui peut se déformer facilement sous l'action d'une faible pression. Pour obtenir un gel, il faut partir de deux constituants distincts : un solvant et un soluté. La phase initiale est constituée par un liquide (de l'eau dans le cas d'un hydrogel) dans laquelle est dissout un composé moléculaire qui est le plus souvent un polymère. La structure en réseau peut provenir soit d'interactions chimiques soit d'interactions physiques, avec divers degrés de rigidité [9].

I.3.2 Structure et propriétés :

La structure générale d'un gel est illustrée sur la (figure I-13) :

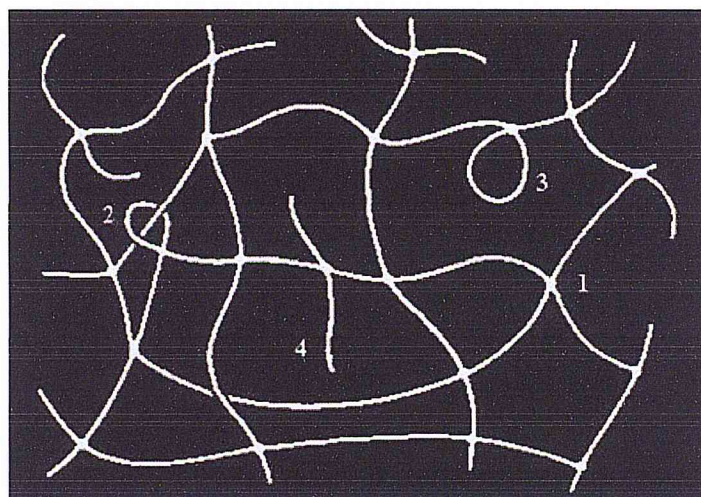


Figure I-13 : La structure générale de Gel.

Plusieurs structures peuvent être observables sur la figure : des nœuds de réticulation dans le cas d'un gel chimique (1), des enchevêtrements des chaînes (2), des boucles (3) ou encore des chaînes pendantes (4).

L'état d'un gel ayant absorbé une grande quantité de solvant, et ses propriétés changent du liquide visqueux au solide élastique en fonction de la composition chimique. La

gélification est le résultat de liaisons plus ou moins fortes entre chaînes de polymères. Ces liaisons peuvent être de nature chimique ou physique selon le type de gel observé [10].

I.3.3 Caractérisation [10] :

On peut caractériser un gel de la façon suivante :

- Un gel constitue une phase homogène à deux composants : un soluté dissout dans une phase liquide.
- Le constituant dissout ou dispersé et le solvant occupent tout le volume de la phase gel : ils sont interconnectés sous forme d'un réseau tridimensionnel.
- La phase gel a un comportement de solide sous l'action de forces microscopiques.

I.3.4 Les étapes de formation du gel:

Plusieurs étapes dans la formation du gel peuvent être distinguées (figure I-14):

- L'état "sol" où le polymère forme une solution, les macromolécules ne sont pas organisées les unes par rapport aux autres.
- L'état "gel" apparaissant quand suffisamment de chaînes se sont associées pour former un réseau ou un gel d'abord élastique.
- L'avancement de la gélification se traduit par une rigidification du gel.

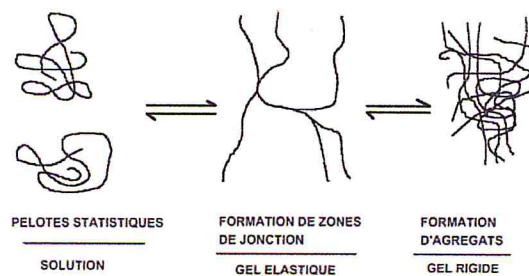


Figure I-14 : Représentation schématique de la gélification.

I.4 Membrane :

I.4.1 Définition de membrane:

Une membrane peut être définie comme une barrière sélective ou semi-perméable de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur séparant deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert [11].

I.4.2 Structure de la membrane :

I.4.2.1 Membranes poreuses :

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires. Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leur taille et recommande d'adopter la terminologie suivante :

- Micropores, pour des diamètres inférieurs à 2 nm.
- Mésopores, pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm.
- Macropores, pour des diamètres supérieurs à 50 nm.

I.4.2.2 Membranes symétriques et membranes asymétriques :

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent. On distingue pour cela :

a- Les membranes symétriques (ou isotropes) :

Dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur (figure I-15(a)). Etant donné que la résistance intrinsèque d'une membrane est proportionnelle à son épaisseur, il est donc nécessaire qu'une membrane symétrique soit la plus mince possible.

b- Les membranes asymétriques (ou anisotropes) :

Dont la structure varie d'une couche à l'autre (figure I-15(b)). Celles-ci présentent une structure hétérogène. Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites).

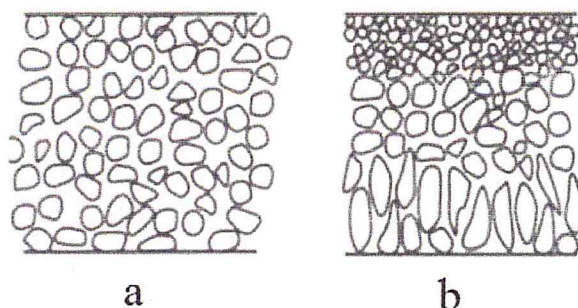


Figure I-15: Représentation schématique des différentes structures membranaires (a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique.

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant les propriétés de séparation) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression (figure I-16) [11].

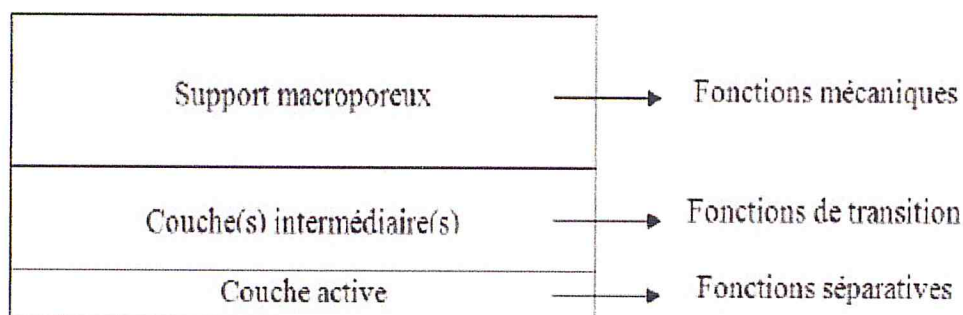


Figure I-16 : Représentation schématique d'une membrane multicouche.

I.4.3 Nature de la Membrane:

Les matériaux qui constituent les membranes sont très nombreux. Ils peuvent être classés en 3 groupes :

I.4.3.1 Polymères naturels modifiés :

Dites de 1^{ère} génération à base d'acétate de cellulose qui sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché ; Ce sont des matériaux possédant de bonnes propriétés de perméabilité mais qui souffrent de conditions limites d'utilisation relativement contraignantes en raison de leur sensibilité chimique (plage de pH limitée, faible tenue aux agents oxydants), biologique (contamination par des micro-organismes) et aux températures élevées.

I.4.3.2 Polymères synthétiques :

Membranes de 2^{ème} génération, ils sont fabriqués à partir de polymères de synthèse (polyamide, polybenzimidazole, polysulfone, polyfurane, acétate de polyvinyle, chlorure de polyvinyle). Ces membranes organiques résistent mieux aux températures élevées (70-80°C)

et ont une plus grande plage d'utilisation de pH (2 à 12) mais elles résistent mal aux désinfectants chlorés.

I.4.3.3 Membranes minérales :

Les membranes inorganiques qui ne sont apparues que plus récemment sur le marché ; Constituées à base de matériaux céramiques (alumine, dioxyde de titane, dioxyde de zirconium), elles sont plus résistantes mécaniquement, chimiquement et thermiquement que leurs concurrentes organiques, ce qui justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux agressifs et/ou non aqueux ; De plus, elles peuvent être stérilisées à la vapeur sans altération de leur structure, ce qui les rend attractives dans certaines branches du secteur agroalimentaire comme l'industrie laitière par exemple[11] .

I.5 Encapsulation :

I.5.1 Définition de l'encapsulation:

Il s'agit du processus par lequel les particules individuelles ou des gouttelettes de matière solide ou liquide (le noyau) sont entourées ou recouverte d'un film continu de matière polymère (la coquille) pour produire des capsules de forme relativement simple de l'ordre du micron ou millimètre.

I.5.2 Types de l'encapsulation :

Selon les techniques et la nature des composés on distingue :

I.5.2.1 Microcapsules (système réservoirs) :

Dans ce cas, la particule est constituée d'un cœur liquide (plus ou moins visqueux) ou solide contenant l'espèce encapsulée, entouré d'une écorce solide et continue de matériau enrobant (figure I-17 (a)).

I.5.2.2 Microsphères (systèmes matriciels) :

Dans ce cas, la particule est constituée d'un réseau polymérique ou lipidique continu formant une matrice dans laquelle se trouve dispersée ou dissoute l'espèce que l'on souhaite encapsuler (figure I-17 (b)) [14].

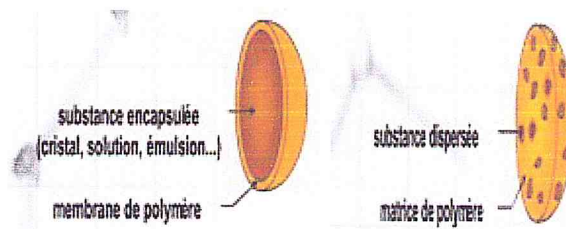


Figure I-17 : Représentation schématique : a)microcapsules b) microsphère

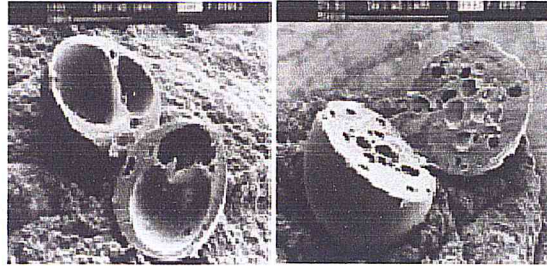


Figure I-18 : Représentation par cliché de microscopie électronique à balayage :a) microcapsule b) microsphère.

I.5.3 But de l'encapsulation :

- Pour protéger les substances actives, généralement sensible, de leur environnement.
- Pour convertir un composant liquide actif dans un système solide sec.
- Pour masquer les propriétés indésirables de l'agent actif.
- Amélioration de la transformation, de la texture et réduire le taux de déchets (gaspillage des ingrédients).
- Pour contrôler la libération du principe actif.

I.5.4 Application:

Le tableau I-2 compile diverses applications existantes d'encapsulation à une échelle industrielle [15] :

Domaine	Applications
pharmacie	Médicaments à effet retard. Vectorisation: ciblage d'un organe et libération spécifique du PA. Vaccins monodose. Masquage de gout.
cosmétique	Protection des PA (dans les formulations, lors de l'utilisation). Effet retard dans le processus de pénétration. Augmentation de la biodisponibilité. Amélioration de la présentation des produits d'un point de vue marketing.
agro-alimentaire	Protection et/ou libération de PA (aromes, colorants, probiotique, huiles insaturées, enzymes). Disponibilité. Bioréacteurs (enzyme composants de la particule).
vétérinaire	Compléments alimentaires (acides aminés pour les herbivores, probiotiques). Traitements thérapeutique monodose. Masquage du gout, de l'odeur (raticide). Insémination artificielle.
phytosanitaire	Formulation sèche de PA (insecticides volatils). Enrobage par le PA de l'entité à protéger (conservation de livres). Implantation persistante de PA en milieu défavorable (herbicides dans des cultures submergées).
biotechnologie et environnement	Traitement des eaux. Implantation persistante de microorganismes en milieu défavorable.
chimie	Peintures (stabilisation des pigments, des charges. Adhésifs (écrous encollés dans l'industrie automobiles). Encres (autocopiant sans carbone, odorantes). Tissus (odorants, antibactériens).
produit de grande consommation	Stabilisation du PA dans la formule (parfums, bactéricides, azurants). Libération prolongée (éponges antibactériennes, litière anti-odeur).

Tableau I-2 : Divers exemples d'applications industrielles de l'encapsulation.

I.6 Technique d'encapsulation :

I.6.1 Gélification ionotropique :

Durant ces dernières années les techniques d'encapsulation cellulaire ont été bien établies du fait que le polymère sont mieux connus en terme de composition ,de réactivité et sa pureté après extraction .Parmi ces techniques on distingue la gélification ionotropique.

I.6.1.1 Définition :

Méthode basée sur la capacité des poly électrolytes de former un gel insoluble en présence de cations multivalent. C'est un Passage d'un état sol à un état gel avec modification de la membrane des cellules végétales, qui devient soluble, très hygrophile et gonfle en devenant fluide [13].

I.6.1.2 Les avantages de la gélification ionotropique :

Cette technique réside en sa simplicité, le faible cout du procédé et les conditions douces qui n'affecterons pas la viabilité des cellules ou bactérie encapsulées [16].

Chapitre II:

Matériels et Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, on présente les résultats d'après notre propre expérience.

Notre initiation a pour le but de contribution à la valorisation de la fibre de *Luffa cylindrica* à fin de réaliser différentes formulations car cette éponge riche en propriétés physico-chimique. On commence par la préparation de la matière première (*Luffa cylindrica*) puis on présente le protocole de préparation de gel de *Luffa* avec trois méthodes. Ensuite, on décrit notre engagement de l'encapsulation de la fibre et le gel de *Luffa* pour introduire un système doublement porteur. Puis on expose la préparation d'une membrane fibreuse (les quantités utilisés et les pourcentages prises d'après la réalisation de plusieurs essais).

Ces formulations peuvent être utilisées dans différents domaines (médicale, cosmétique, pharmaceutique, chimie, ...). Enfin on présente les techniques utilisées pour caractériser et interpréter les résultats expérimentaux de nos systèmes et suggère des applications pour les mettre en œuvre.

I.6.2 Produits et matériels utilisés :

I.6.2.1 Produits chimiques :

Le tableau II-1 résume les produits utilisés dans notre travail:

Produit	Formule chimique
Hydroxyde de sodium	NaOH
Oxyde de Zinc	ZnO
Urée	CO(NH ₂) ₂
Thio-urée	SC(NH ₂) ₂
Chlorure de calcium	CaCl ₂
Alginate de sodium	(C ₆ H ₇ Na _{1/2} O ₆) _n
<i>Luffa cylindrica</i>	-
L'eau de Javel	NaClO

Tableau II- 1 : Les produits chimiques utilisés.

I.6.2.2 Matériels :

Quelques matériels utilisés lors de la formation de notre gel, membrane et capsules sont :

Bain de glace, cristalliseur, fiole de jauge (100ml), boîte de pétrie, verre de montre, agitateur, barreau magnétique, congélateur, agitateur mécanique, plaque chauffante, thermomètre.

I.6.3 Préparation de la poudre de *Luffa Cylindrica* :

- La *Luffa* est découpé grossièrement puis lavée avec l'eau chaude et rincée avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés comme la poussière, les grains.
- Les morceaux de *Luffa* sont lavés avec NaClO pour dissoudre la lignine, l'hémicellulose, les résines et les impuretés internes.
- Les morceaux de *Luffa* sont lavés avec une solution de soude pour réduire la rétention d'eau des fibres de *Luffa*, l'élimination des composés gommeux et cireux et l'augmentation de l'hydrophobicité de l'hémicellulose qui se dissout dans la solution de soude.
- La matière traitée est séché dans l'étuve a 105⁰C pendant 24 heures jusqu'à poids constant.
- La *Luffa* est broyée jusqu'à l'obtention des fines particules .ces dernières sont tamisées à l'aide d'une tamiseuse automatique.

I.6.4 Préparation de gel :

Nous avons effectué plusieurs essais pour obtenir la bonne forme de gel à partir de *Luffa cylindrica*. Dans ce qui suit nous allons décrire les méthodes choisies :

I.6.4.1 Méthode A:

- 8% de NaOH , 8% urée et 6.5% de thio-urée sont dissous dans 77.5ml d'eau distillée.
- Le mélange des solvants est refroidi à température -10°C, sous agitation (figure II-1) pendant 15 min.
- 5g de la poudre de *Luffa* est ajoutée au mélange des solvants.
- Le produit obtenu est centrifugé à vitesse 4200 tours par minute pendant 10 minutes.
- Finalement la phase inférieure est récupérée.

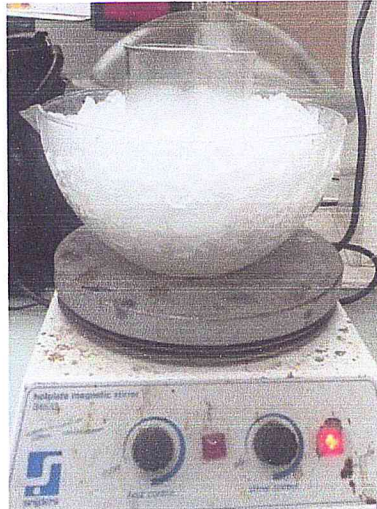


Figure II- 1 : Refroidissement des solvants.

I.6.4.2 Méthode B :

- 6g de NaOH sont dissous dans 31ml d'eau distillée.
- Le système est ensuite refroidi au bain de glace jusqu'à température -6°C .
- 2.5g de poudre est dissous dans 15 ml d'eau distillé et ajoutée au mélange précédent.
- 0.035g de ZnO est ajoutée au mélange à température ambiante sous agitation.
- Le système est placé de nouveau au bain de glace à température -6°C sous agitation mécanique (figure II-2).
- Après, la centrifugation de produit (4200tours/min), la phase inférieure est récupérée.

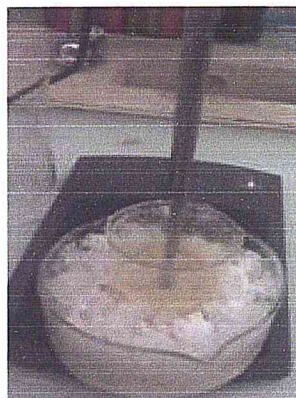


Figure II- 2 : Gel B sous agitation mécanique.

I.6.4.3 Méthode C :

- 5 g de fibre est immergée dans une solution alcaline préparée à partir de la dissolution de 8 g d'hydroxyde de sodium NaOH, 6.5g de thio-urée et 8g urée dans 77.5cm³d'eau distillée.
- Le mélange obtenu est refroidi à -21°C pendant 12 heures puis laissé à température ambiante.
- Le mélange est centrifugé (4200 tours/min), et à la fin nous avons récupéré la phase inférieure.

I.6.5 Préparation des capsules :

Les capsules vides et composites sont préparées par la gélification ionotropique selon la procédure suivante :

I.6.5.1 Capsules vide :

L'alginate de sodium a été solubilisé dans l'eau distillée à une concentration de 2% ensuite nous avons ajouté cette solution goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution aqueuse de chlorure de calcium CaCl₂ concentrée à 5% avec une agitation douce et constante (figure II-3).

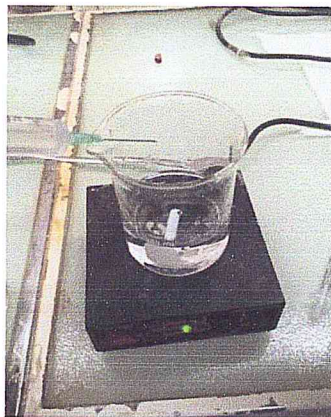


Figure II- 3 : Formation des capsules vides.

I.6.5.2 Capsules composites :

Nous avons mélangé 8 % de la poudre avec 8% de la solution d'alginate de sodium. Ce mélange est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution aqueuse de chlorure de calcium CaCl₂ concentrée à 5% avec une agitation douce et constante.

I.6.5.3 Encapsulation de gel :

On peut encapsuler le gel A ou gel B avec l'alginate de sodium par la méthode suivantes :

5g de gel A est mélangé avec 8% de la solution d'alginate de sodium sous agitation pendant 15 min. Ce mélange est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution aqueuse de chlorure de calcium CaCl_2 concentrée à 5% avec une agitation douce et constante.

I.6.5.4 Encapsulation de bleu méthylène comme une substance active :

4% de la poudre de *Luffa* est mélangé avec 4% d'alginate de sodium puis le bleu méthylène est ajouté au mélange sous une agitation pendant 15 minutes. Ce mélange est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une seringue dans une solution aqueuse de chlorure de calcium CaCl_2 concentrée à 2.5% avec une agitation douce et constante.

I.6.6 Préparation d'une membrane fibreuse :

- 5g de fibres est immergée dans une solution alcaline préparée à partir de la dissolution de 8 g d'hydroxyde de sodium NaOH, 6.5g de thio-urée et 8g urée dans 77.5cm^3 d'eau distillée.
- Le mélange obtenu est refroidi à -21°C pendant 12 heures puis laissé à température ambiante.
- Le mélange est divisé en deux :
 - Echantillon A est porté dans l'ultrason pendant 2 heures, pour une bonne dispersion.
 - Echantillon B nous avons ajouté 0,05g de ZnO puis il est porté aussi dans l'ultrason pendant 2 heures.
- Les échantillons sont étalés dans des boites à pétrie et étuvées à 60°C pendant 3heure (figureII-4).

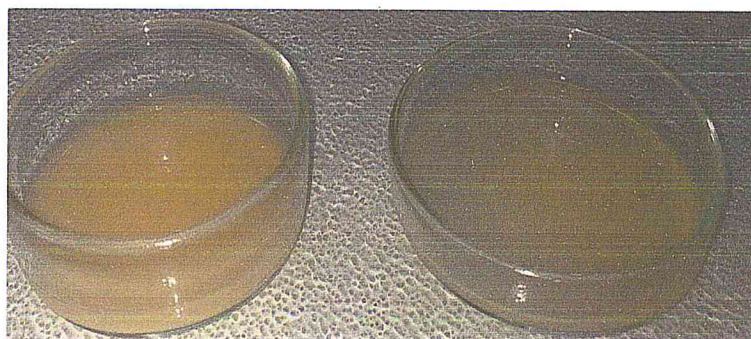


Figure II- 4 : Observation des membranes A et B avant le séchage.

I.7 Caractérisation et analyse :

Dans ce qui suit nous allons décrire les techniques utilisées et les démarches suivies lors des différentes caractérisations entreprises dans ce travail. L'essentiel de ces caractérisations est cité ci-après :

I.7.1 Caractérisation chimique:

Le PH de notre gel (A, B et C) est mesuré à l'aide de l'appareil pH-mètre.

I.7.2 Caractérisation physique :

La viscosité gels (A, B et C) est mesurée avec un viscosimètre (figure II-5) :



Figure II- 5 : Appareil de viscosimètre.

I.7.3 Caractérisation structurales Spectroscopie Infrarouge:

La spectroscopie I.R. est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles .En effet, le rayonnement I.R. excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit alors à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Les mesures de spectroscopie infrarouge (I.R) sont réalisés sur un spectromètre IRTF de marque (JASCO, série : FTIR-4100) assisté par un micro-ordinateur. Les échantillons à analyser sont préparés et broyés sous forme de pastille de KBr ultra pur. La plage de balayage est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

I.7.4 Caractérisations morphologiques par microscopie optique :

Notre échantillon a été analysé par microscopie optique .Cette méthode de caractérisation permet de visualiser et grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise son grossissement) et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable à l'œil nu.

I.8 Résultats et discussion :

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont présentés et interprétés dans cette dernière partie.

I.8.1 Préparation de gel :

La figure II-6 illustre les différents gels obtenus :



Figure II- 6 : Formulation de gel : a) gel A b) gel B c) gel C.

D'après la figure II-6 la consistance de trois gel est visqueux et de couleur jaune.

Les valeurs de PH et viscosités de gel A et B sont consignées dans le tableau II-2 suivant:

Analyse	Méthode A	Méthode B	Méthode C
PH	12	12	12
Viscosité mpas (22.4°C)	985	666	696

Tableau II- 2 : Les valeurs de PH et viscosités de gel.

La valeur de pH obtenue pour les trois gels est 12, à cause du traitement alcalin (NaOH).

La viscosité de gel A est 985 mpas, 666 mpas pour gel B et 696 mpas de gel C, ces trois valeurs indiquent l'absorption de soude par la cellulose de Luffa et les phénomènes de la dissolution et le gonflement qui influent sur le volume de l'échantillon A, B et C.

La viscosité intrinsèque de gel diminue quand la température augmente.

I.8.2 Préparation des capsules :

I.8.2.1 Les capsules vides, de poudres et de gels :

La figure II-7 représente les capsules obtenues d'une taille millimétrique.

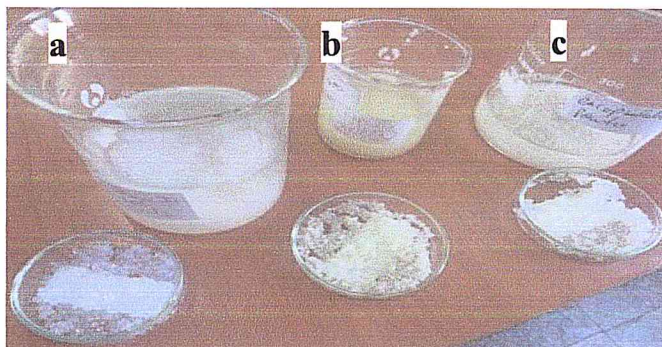


Figure II-7 : Formation des capsules vides, de poudres et de gels.

La figure II-7 montre la formation des capsules d'alginate vide, les capsules de *Luffa* et les capsules de gel.

On peut remarquer le changement de la couleur transparente vers une couleur jaunâtre concernant les capsules de la *Luffa* et de gel.

L'ensemble des capsules obtenues visuellement sont de forme sphérique.

I.8.2.2 Les capsules après le séchage :

Les capsules vides, de poudres et de gels sont illustrés sur la figure (II.-8) suivante:

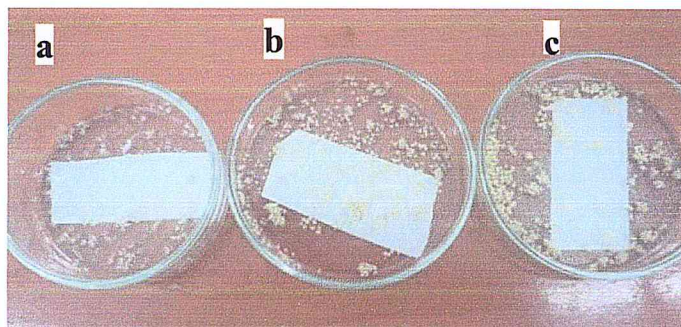


Figure II- 8 : Formation des capsules vides, de poudres et de gels après le séchage.

Après le séchage, les capsules ne retrouvent pas son volume initial et devenues plus dur.

I.8.2.3 Encapsulation de bleu méthylène comme une substance active :



Figure II- 9 : Encapsulation du bleu méthylène.

D'après la figure II-9 nous observons la formation des capsules de couleur bleue de diamètre millimétrique ce qui nous permis de dire que nous pouvons encapsuler le bleu méthylène.

I.8.2.4 Analyse par microscopie optique :

Les images de la microscopie de nos matériaux sont présentées dans la figure (II-10) suivante :

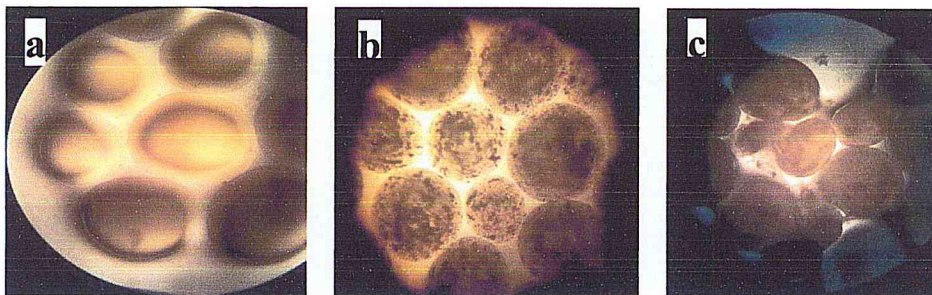


Figure II- 10 : Observation des capsules par microscopie a)capsule vide b) capsule composite c)capsule de gel.

D'après La figure II-10 (a) nous remarquons la formation des capsules vides d'alginate de sodium, qui sont souples.

L'observation importante à tirer de cette expérience d'après la figure II-10 (b-c) est la présence des fibres et gel de *Luffa* dans les capsules d'alginate de sodium.

Les capsules de *Luffa* sont de forme sphérique régulière, par contre les capsules de gel sont fragile de forme irrégulière.



Figure II- 11 : Représentation des capsules par microscopie optique : a) capsule vide, b) capsule composite c) capsule de gel.

L'image (a) de la figure II-11 présente la capsule d'alginate vide, l'image (b) et (c) montrent la présence de nouveaux éléments à l'intérieur de capsule, ce qui prouve les résultats obtenus précédemment avec la microscopie, ces éléments sont les fibres de *Luffa*.

I.8.2.5 Les capsules après le séchage :

La figure II-12 représente les capsules obtenues après le séchage :

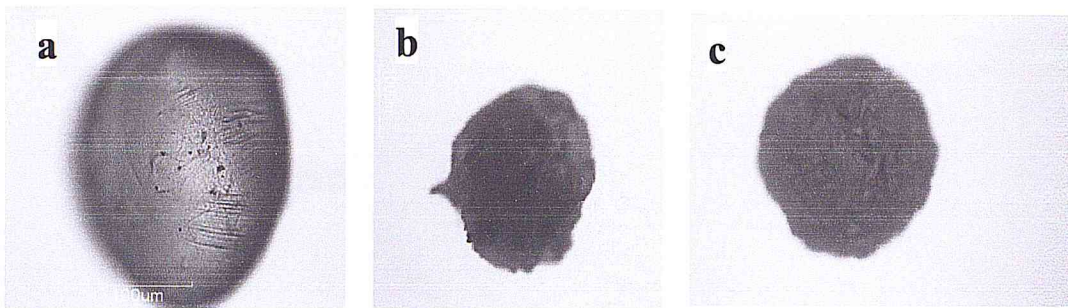


Figure II- 12 : Représentation des capsules par microscopie optique après le séchage : a)capsule vide, b) capsule composite et c) capsule de gel.

D'après l'analyse par microscopie optique montre que le gel est encapsulé dans la membrane d'alginate mais ce dernier est fragile par rapport la membrane qui entoure la poudre de *Luffa*, dû au ph élevé de gel qu'est influé sur la membrane d'alginate.

I.8.2.6 Calcul de diamètre des capsules composites :

Le tableau II-3 ci-dessous présente le diamètre des capsules:

	Capsule vide	Capsule composite	Capsule de gel
Diamètre des capsules avant séchage μm	540	400	600
Diamètre de capsules après séchage μm	325	275	287,5

Tableau II- 3 : Diamètre des capsules

D'après le tableau II-3 nous remarquons la diminution de diamètre des capsules à cause de séchage.

I.8.3 Préparation d'une membrane fibreuse :

Les différents échantillons des membranes que nous avons obtenus, sont présentés sur la figure II-13 suivante :

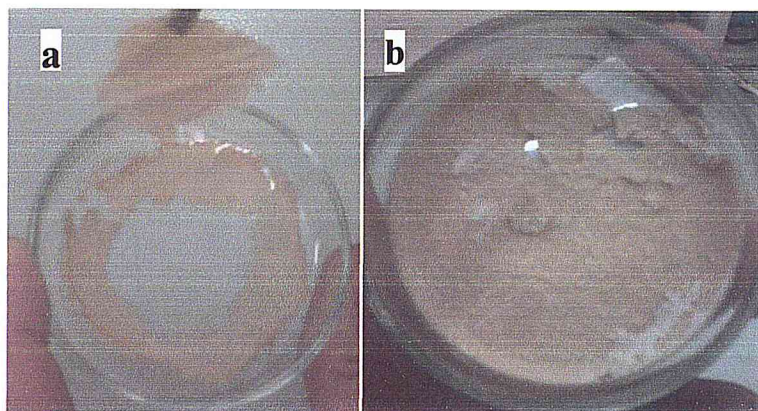


Figure II- 13 : Formation des membranes : a) échantillon A b) échantillon B.

I.8.3.1 Aspect des membranes :

➤ L'échantillon A:

Nous observons une membrane de forme mince avec une couleur tirant vers le marron. Cette membrane se caractérise par une structure cohérente d'une surface continue.

➤ L'échantillon B:

Nous observons une membrane de couleur de la poudre, fragile, cassante, possède une forme épaisse contenant des granules blanches dispersées sur la surface, dues à la présence de ZnO qui est en excès à cause du rapport massique ($Luffa/ZnO$) et le temps de mélange dans l'ultrason est insuffisant.

I.8.4 Influence des paramètres sur la préparation de différentes formulations :

Nous allons décrire ci-dessous l'influence des différents paramètres lors de la formulation gel, capsule et membrane :

I.8.4.1 Le temps :

Lorsqu'il augmente, nous obtenons une bonne dispersion.

I.8.4.2 Rapport massique (*Luffa*/Solvant) :

Le rapport massique joue un rôle très important dans notre différente préparation de produit :

Le gel : le changement de rapport massique influe sur la dissolution de la poudre de *Luffa* et la rhéologie de gel.

La membrane fibreuse : L'apparition des granules blanches est due au rapport massique (*Luffa*/*ZnO*).

I.8.4.3 Température :

La dissolution de la *Luffa* dans les solvants non dérivatisant est meilleure à basse température.

I.8.4.4 Influence des solvants :

Les solvants affectant lors de formulation des matériaux sont :

1. NaOH :

Une interaction chimique forte entre les groupements hydroxyles et les hydrates de soude entraîne une rupture des liaisons intra- et intermoléculaires. La sphère de solvation des paires d'ions de l'hydroxyde de sodium joue un rôle important dans les interactions cellulose / soude. En dépit de leur grand nombre de molécules d'eau, ces sphères sont stabilisées à basse température. Elles agissent en tant qu'espaceur pour séparer les chaînes de cellulose. Des molécules d'eau pénètrent d'abord dans les régions les moins ordonnées de la cellulose, c'est à dire les régions peu ou pas cristallines où elles détruisent les liaisons hydrogène. Les hydrates de soude pénètrent ensuite au sein des zones cristallines et se complexent aux groupes hydroxyles des anhydroglucoses. Progressivement, la stabilisation originelle de la structure cellulosique grâce aux liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires est remplacée par des complexes d'addition entre groupements hydroxy cellulosiques et des paires d'ions d'hydroxyde de sodium [10] (figure II-14).

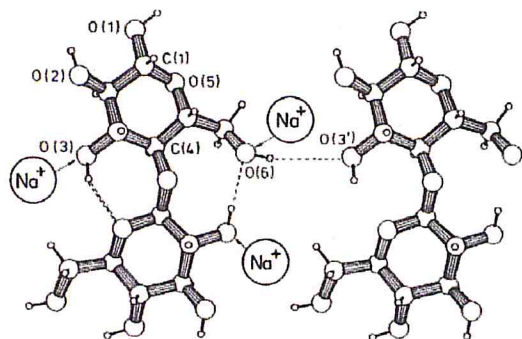


Figure II- 14 : Les interactions de Na^+ avec la chaîne cellulosique .

2. Urée et thio-urée :

Les interactions entre la cellulose avec NaOH sont exactement les mêmes avec ou sans urée, une explication du meilleur pouvoir solvant avec l'urée étant son pouvoir de lier l'eau libre et de stabiliser les liaisons NaOH-cellulose.

La thio-urée empêche l'auto-association des molécules de cellulose dans les solutions aqueuses de NaOH conduisant à l'amélioration de la solubilité de la cellulose de *Luffa* ce qu'explique la différence de la viscosité entre l'échantillon A et B.

3. ZnO :

L'ajout de ZnO dans une solution alcaline forme un nouveau complexe « ions d'hydroxyde de zinc » de formule $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ et $\text{Zn}_2(\text{OH})_6^{2-}$ (figure II-15).

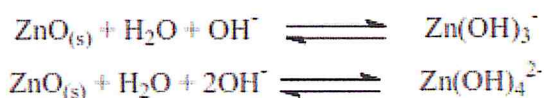


Figure II- 15 : Formation des ions d'hydroxyde de zinc.

I.8.5 Spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Les spectres infrarouges des gels A et B sont présentés respectivement sur les figures (figure II-16) et (figure II-17) et pour la membrane d'échantillon B est illustré sur la figure II-18.

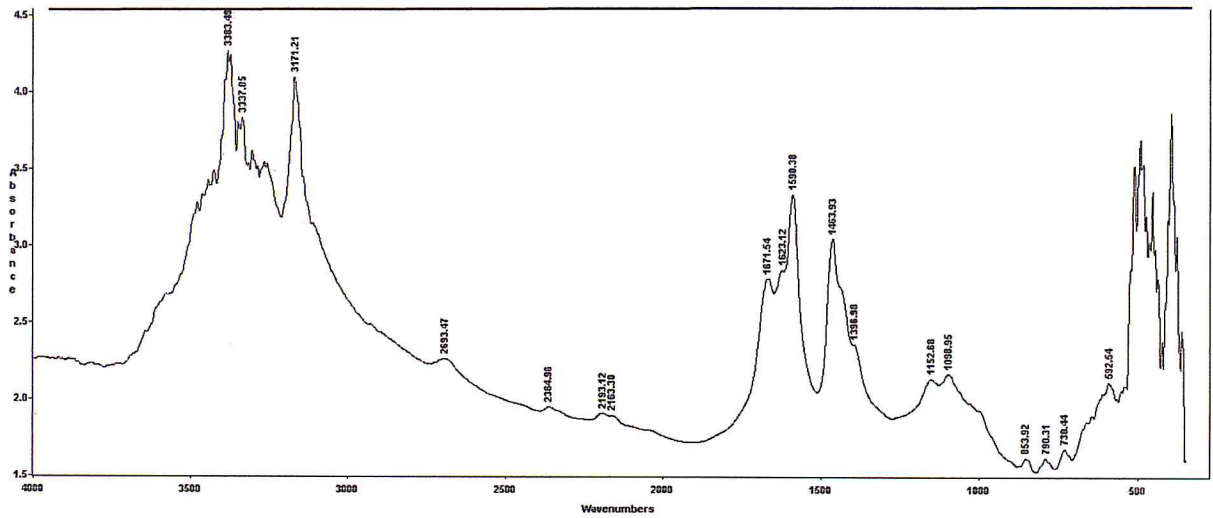


Figure II- 16 : Spectre infrarouge de gel A.

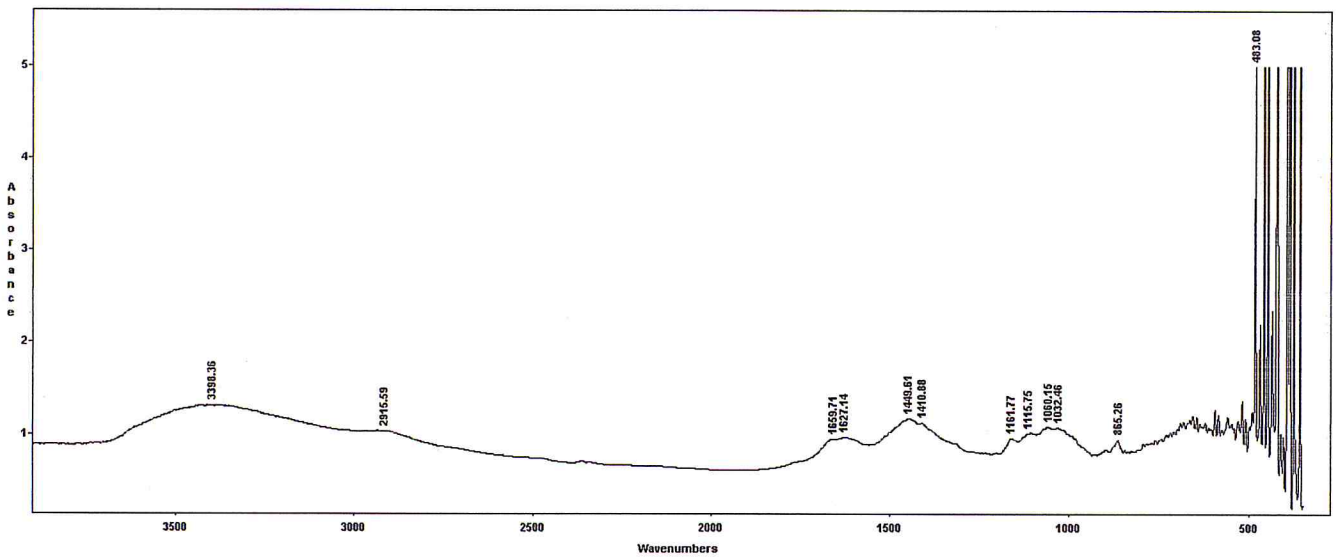


Figure II- 17 : Spectre infrarouge de gel B.

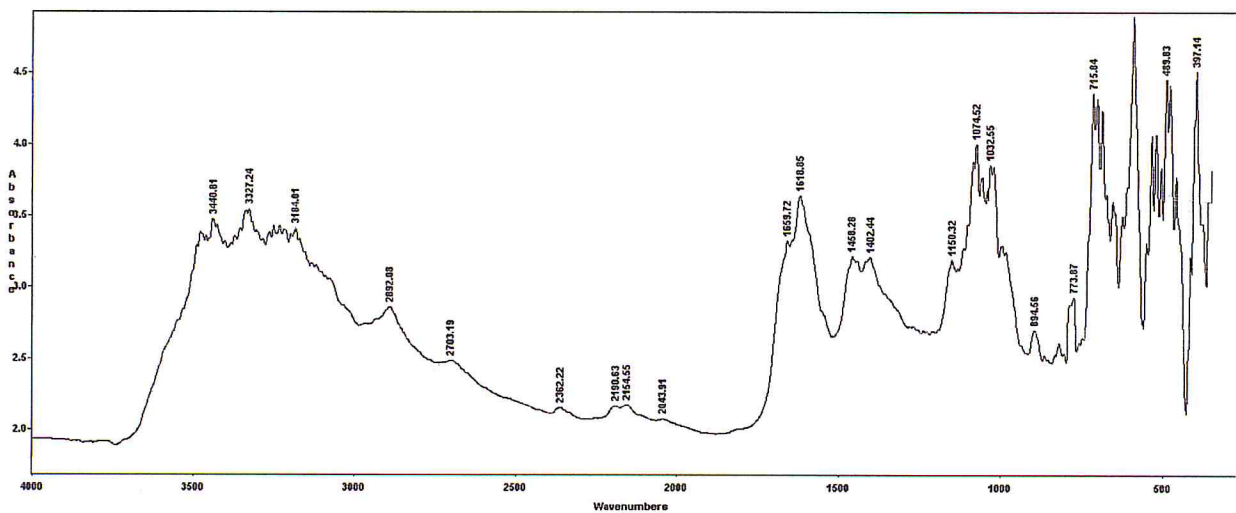


Figure II- 18 : Spectre infrarouge de membrane échantillon B

I.8.5.1 Attribution des différentes bandes de vibrations :

Les résultats de la caractérisation par spectroscopie infra-rouge des gels (A et B) et de membrane de l'échantillon B sont regroupés dans le tableau II-4 ci-dessous, l'attribution des bandes caractéristiques des produits ainsi que la nature de vibration seront indiqués également:

Matériaux \ Attribution	gel A (cm ⁻¹)	gel B (cm ⁻¹)	Membrane de l'échantillon B (cm ⁻¹)
Vibration d'élongation OH	3383.81	3390.36	3440.81
Vibration d'élongation NH	3337.05		3337.09
Vibration d'élongation CH	2693.47	2915.59	2892.08
Vibration d'élongation C=O	1671.54		1659.72
vibration d'élongation de la liaison glycosidique C-O-C	1152.68	1161.77	1150.32
Vibration d'élongation C=S	1098.95 730.44		1074.52 715.84
vibrations de la liaison C-O	1031	1032.46	1032.55
vibrations de la liaison C-N	1463.93		1458.28
Vibration d'élongation S-C-N	492.72		489.83
Vibration de la liaison Zn-O		488	

Tableau II- 4 : Bandes d'absorption infrarouge des gels et membrane de l'échantillon B.

I.8.5.2 Spectre IR des matériaux :

Pour le spectre IR A et membrane: on observe une bande de vibration élongation OH intense se situe vers les régions 3383.81 cm^{-1} - 3440.81 cm^{-1} respectivement qui dus au manque de l'eau absorbé par contre notre gel B absorbe une grande quantité d'eau ce qui explique la présence d'une bande large vers 3390.36 cm^{-1} .

La présence de pic caractéristique des liaisons N-H 3337 cm^{-1} de gel A et membrane indique la présence de l'urée et thio-urée.

La vibration d'élongation C-H se situe respectivement à 2693.47 cm^{-1} , 2915.59 cm^{-1} et 2892.08 cm^{-1} pour notre gels et membrane.

La bande de vibration élongation C=O qui se trouve environs 1659.71 cm^{-1} et 1671.54 cm^{-1} dans le spectre de membranes et gel A suggère la présence de l'urée lors de la formation de gel A et membrane [17].

Sur les spectres IR des matériaux nous pouvons également observer la présence d'une bande de vibration d'élongation vers 1152.68 cm^{-1} , 1161.77 cm^{-1} et 1150.32 cm^{-1} qui correspond à la liaison glycosidique C- O - C de cellulose de gel A, B et membrane respectivement. Cette dernière bande nous prouve que la poudre de luffa n'est pas dégradée lors de la formation du gel et la membrane [18].

Une bande de vibration C-N attribue vers 1463.93 cm^{-1} et 1458.28 cm^{-1} de gel A et membrane suggère la présence de l'urée et thio-urée [17].

Vers 1031 cm^{-1} et 1032 cm^{-1} se trouvent les vibrations de la liaison C- O d'alcool pour les trois matériaux.

Des bandes d'absorption de gel A et membrane attribuées respectivement aux vibrations d'élongation C=S (1098.95 cm^{-1} - 1074.52 cm^{-1}), (715.84 cm^{-1} - 730.44 cm^{-1}) et la S-C-N (492.72 cm^{-1} - 489.83 cm^{-1}) suggère l'existence de thio-urée [19].

Une bande d'absorption vers 488 cm^{-1} correspond à la liaison Zn-O de gel B [20].

I.9 Application :

D'après la réalisation de gel nous citons quelques opérations pour obtenir le produit désiré à être appliqué :

I.9.1 Modification de pH (gel) :

A cause de l'alcalinité de notre gel on suggère des régulations de pH par la méthode de titrage qu'il s'agit l'ajout de HCl pour neutraliser le gel. Cette préparation semi-solides pour application cutanée, destinée à être appliquée sur la peau ou sur certaines muqueuses afin d'exercer une action locale ou transdermique de P.A.

I.9.2 L'ajout de ZnO (gel, membrane) :

L'oxyde de zinc est un composé sous forme de poudre qui possède une propriété antibactérienne intéressante.

Pour notre membrane fibreuse on propose d'appliquer en chromatographie, comme un film antimicrobienne, papier de Whatman [21] et plâtre qui sont utilisable dans le domaine médical.

Les capsules obtenues utilisées comme un support pour l'application pharmaceutique ou cosmétique pour véctoriser le principe actif.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale :

L'objectif de notre travail était de contribuer à la valorisation des fibres végétales de *Luffa cylindrica* en la préparation et la caractérisation de nouveaux matériaux sous forme de gel, de capsules et de membrane fibreuse.

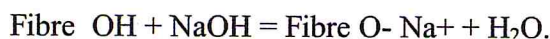
Du fait de l'insolubilité de la cellulose en général, la mise en gel des fibres de *Luffa* demandait l'usage de systèmes solvants particuliers peu dangereux à l'égard de l'environnement tel que NaOH, urée, thio-urée et ZnO, dans des conditions précises de concentration des solvants à basse température.

Les conditions de gélification, encapsulation, dissolution et gonflement dépendent de nombreux paramètres (température, temps et rapport massique *Luffa*/ solvants) et notamment la présence ou non d'additifs.

En effet, les hydrates de sodium NaOH/eau pénètrent les régions amorphes de *Luffa* et détruisent les liaisons d'hydrogène inter et intramoléculaires entre les molécules de cellulose qui s'y trouvent pour former des complexes Na-cellulose. L'addition de l'urée et/ou la thio-urée permet d'augmenter la solubilité et la dissolution des fibres de *Luffa Cylindrica* dans le milieu aqueux.

La réticulation entre NaOH-fibre : les chaînes de cellulose sont entourées d'une grande quantité de molécules d'hydroxyde de sodium et d'eau.

L'addition de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à la fibre naturelle favorise l'ionisation du groupe d'hydroxyle selon la formule suivante :



La caractérisation physique par le viscosimètre confirme la forme semi solide, cette forme est influencée par les solvants et la température.

La caractérisation par microscopie optique démontre qu'on peut encapsuler du matériau végétal dans des capsules l'alginat de sodium. Ainsi, les micros fragments de la fibre végétale déjà fortement poreuse sont retenus dans la membrane (capsule) du biopolymer. Ce système peut être considéré comme un support doublement porteur.

Pour la fabrication des membranes, les suspensions de *Luffa* de *Luffa* doivent être les plus homogènes possibles, toutes particules fibres non dissoutes, doivent être filtrées pour éviter la cassure de la membrane.

L'analyse par IR indique l'apparition des pics d'absorption indique la présence des solvants (urée, thio-urée et ZnO) qui améliorent l'action et la dissolution de NaOH sur les fibres de *Luffa* sans modification chimique de la structure, pour cette raison ils sont non dérivatisant.

Les résultats encourageant obtenus dans ce travail nous permettent de dire d'une part que la fibre de *Luffa cylindrica* peut être le départ pour la préparation de supports ou

d'additifs pour des applications variées qu'il est intéressant de définir. D'autre part, il est important de mieux caractériser ses systèmes en utilisant des outils analytiques appropriés.

Références bibliographiques

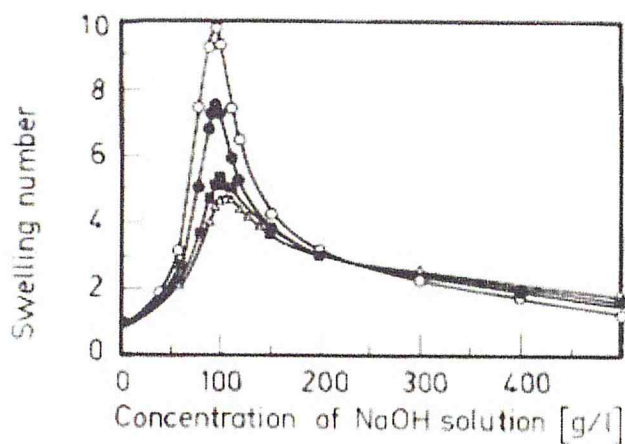
Références bibliographique

- [1] F.Hoarau, « Caractérisation structural et morphologique de la *Luffa cylindrica* », D.E.A de chimie moléculaire, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1996.
- [2] Hamid Bou Saab « Bioconversion éco-compatible de triterpénoïdes par des bactéries immobilisées sur *Luffa cylindrica* », université de haute alsace, 2011.
- [3] *Luffa cylindrica* (L.) M.Roem.. Brink, M. & Achigan-Dako, E.G. (Editeurs). PROTA Plant Resources of Tropical Africa / Ressources végétales de l'Afrique .
- [4] G.siqueira, J.Bras, A.Dufresene, « *Luffa* as a cellulose source », *Bioresources* ,5(2) ,772-740 ,2010 .
- [5] Laidani, Y, « Study of a fibrous annual plant, *Luffa cylindrica* for paper Application », Chlef University, Alegria ,121 ,2012
- [6] Karl Lintner , « Utilisation de l'huile de *luffa cylindrica* dans des compositions cosmétiques et dermatopharmaceutiques », WO2003017966 A2, 2003.
- [7] *Luffa Splint*, [en ligne], Disponible sur : <http://luffalab.com/luffa-lab/>
- [8] Alireza Yousefi, Mehdi Hosseini, « Functional components in *Luffa cylindrica* cellulosic fiber for the removal of extraction dyes and metallic ions » , Zanzan University, Iran , 2014 .
- [9] Leslie Rolland, « Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à cœur liquide », Université Pierre et Marie Curie, France, 2013.
- [10] Cédric Roy, « Etude de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude » Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 2002.
- [11] HOCINE Tayeb, « Acétate de Cellulose Synthèse, propriétés et applications » Université Abou-Bakr Belkaid – Tlemcen, Alger , 2013,
- [12] Tarek Mohamed Mohamed Moustafa, « Microencapsulation de cellules chromaffines bovines dans le traitement des douleurs chronique rebelles : Etude de faisabilité in vitro et in vivo » Université de Toulouse ,25 ,France ,2007.
- [13] Lindsay Blemur, « Microspheres de carboxyméthylamidon: Alginate pour la livraison intestinale de la diamine oxydase » Université Du Québec A Montreal, 29-31, 2014.
- [14] Julie GUERY , « Emulsions doubles cristallisables : stabilité, encapsulation et relargage » PARIS, 37, 2006.
- [15] Cecile Duclairoir, « Encapsulation et application industrielle L'actualité chimique » ,2000.
- [16] Mathieu Millette, « Etudes d'immobilisation de bactéries lactiques et de leurs métabolites comme moyen de contrôle de microorganismes pathogènes dans les viandes » , Université du Québec, 46, 2003.
- [17] Omar B. Ibrahim , « Chemical Studies on the Uses of Urea Complexes to Synthesize Compounds Having Electrical and Biological Applications » , Saudi Arabia, 73 ,2012
- [18] Sophie Berlioz , « Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites » , Français , 144 ,2008.
- [19] Dr. J. Thomas Joseph Prakash, « Synthesis spectral and thermal properties of bis thiourea zinc acetate (btza) single crystals » , India, 9, 2010.

- [20] Chloé Maury, «Elaboration et caractérisation de matériaux hybrides à base de nano celluloses et de nanoparticules inorganiques», MONTREAL, 64, 2014.
- [21] El Hadji Babacar Ly, «Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose», Français, 75, 2008.

Annexes

Le gonflement de la cellulose dans les solutions aqueuses de soude a été observé depuis 150 ans et a été le sujet de nombreuses recherches depuis cette date. Saito a montré qu'une concentration en soude de l'ordre de 8 à 10% (p/p) entraîne un gonflement maximum de la cellulose. Le gonflement maximum est d'autant plus fort que la température est basse. La figure illustre ce phénomène. Les ronds blancs correspondent à la température de 14°C, puis les autres températures sont 20, 25 et 31°C (symbolisé par les triangles blancs) à l'autre extrémité.



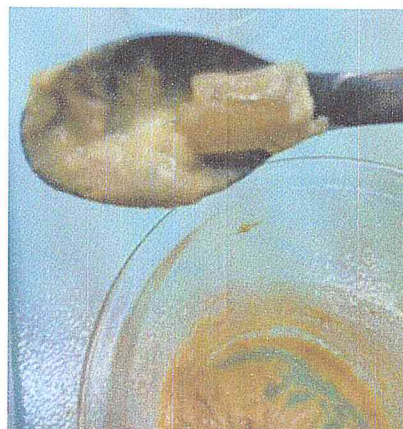
Indice de gonflement de la cellulose dans la soude pour différentes températures en fonction de la concentration en soude.

Luffa avec NaOH sous agitation vigoureuse a température -3°C pendant 2h on aura le comportement suivant mais réversible au cour de temps .



Le mélange de Luffa avec NaOH

Le chauffage avant la centrifugation produire des cristaux dans le gel



Formation des cristaux

À partir de mois de Mai jusqu'à ce jour les formulations de notre gels, capsules et membranes restent stables sauf le gel c est dégradé ce que nous observons à travers le changement de couleur du jaune vers le vert à cause de l'oxydation de produit.



Gel C après 6 mois

