

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DES PROEDES DES POLYMERES

Intitulé du mémoire

**Etude de l'effet de l'incorporation de la spiruline dans
l'amidon modifié, application à l'élaboration des
matériaux pour l'emballage pharmaceutique**

Présenté par :

Younsi Madjda

Redaouia Ioubna

encadré par :

Pr.A. Hadj-Ziane

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier le bon Dieu tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Cette étude a été réalisée au laboratoire de Génie Chimique du Département de Génie Des Procédés de la Faculté de Technologie

Nous adressons nos sincères remerciements à Madame Professeur Hadj-Ziane Amel notre promotrice d'avoir accepté de diriger ce travail aussi pour son aide, sa compétence, sa disponibilité et surtout pour sa patience ; qu'elle trouve ici l'expression de nos profondes reconnaissances et nos marques de respect, nous avons beaucoup appris de vous.

Nos remerciements s'adressent aux membres de Jury d'avoir bien accepté d'évaluer ce travail, et nous profitons pour leur exprimer toutes nos considérations.

Nous tenons également à saluer nos enseignants qui ont montré une grande patience et bonne volonté pour nous transmettre une culture enrichissante ajoutée à notre longue carrière et nous ont ressuscité de notre latence.

Nous exprimons également notre gratitude à Mme Laribi, qu'elle trouve ici notre profonde reconnaissance pour son aide précieuse pour l'évaluation de l'activité microbiologique.

Nous exprimons aussi nos remerciements à Mme Nabi Ikram pour sa disponibilité et son aide pour l'Observation par microscope optique et l'activité antioxydante et Mme Mecaoui pour son aide et sa présence au niveau de SAIDAL.

Sans oublier de remercier Mr Ouldsemane Mohamed pour les analyses MEB et DSC

Enfin, on remercie profondément nos chers parents pour leur soutien moral et matériel durant nos études. A nos frères et sœurs, nos amis et nos camarades ainsi que toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Madjda et Loubna

DEDICACES

En premier lieu, je remercie « Dieu », le tout puissant de m'avoir donné le courage, santé et volonté pendant mon cursus universitaire.

À la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur ; qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie ; Maman que j'adore.

À mon père, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de Joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, Que dieu lui procure bonne santé et longue vie;

À mes chères sœurs Nerimen, Chahinez et Wafa je vous aime.

A mon fiancée Kaouache Mohamed Ali Islem

À ma famille du cœur, mes très chères ami(e)s Assia, Aida, Nour el houda, Zineb, Takoua, Kenza, Hayet, Yasmine et safia.

A mes chères cousines Meriem, Roumaissa et Rima.

À ma très chère binôme loubna

MADJDA

DEDICACES

En premier lieu, je remercie « Dieu », le tout puissant de m'avoir donné le courage, santé et volonté pendant mon cursus universitaire.

À la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur ; qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie ; Maman que j'adore.

*A la mémoire de mon cher père Karim que Dieu l'accueille
dans son vaste paradis*

*À mon cher frère Islem et mes chères sœurs Roumaïssa et Rania je
vous aime.*

À ma famille du cœur, mes très chères ami(e)s Yasmine et safia.

À ma très chère binôme Madjda

Loubna

ملخص

الهدف من هذا العمل الحالي هو المساهمة في حل مشكلات المواد البلاستيكية المنبعثة في الطبيعة والتي تزعج

بيئتنا.

مكّن تعديل النشا من إنتاج أفلام قابلة للتحلل الحيوي لاستخدامها كمواد تغليف في قطاعي الأدوية والمواد الغذائية.

وقد أبرزت التحليلات الطيفية والفيزيائية والكيميائية تحسين خصائص النشويات المعدلة

يؤدي تقليل حجم حبيبات النشا إلى المقياس النانو إلى تحسين الخواص الميكانيكية للأفلام مقارنةً بالأفلام ذات

الحجم الصغير؛ وقد تم تأكيد ذلك من خلال الاختبارات الريولوجية عن طريق تحديد السلوك اللزج.

دمج سبيرولينا. الطحالب الدقيقة الغنية بالعناصر المختلفة في مركب طبيعي متناهي في الصغر تسمح بمنحها

خصائص مضادة للأكسدة ومضادة للميكروبات. التلوين الناجم عن هذا المساعد يوفر الاستقرار للضوء.

أظهرت اختبارات التحلل الحيوي التي أجريت أنه بعد 30 يوماً، قد تحلل البوليمر تماماً، الذي سيؤكد أصالة هذه

المواد الجديدة.

الكلمات المفتاحية: النشا، المركبات النانوية، قابلة للتحلل، سبيرولينا، مضادات الأكسدة، مضادات الميكروبات

Abstract:

The objective of this present work is the contribution to solving the problems of plastics released into the nature and which upset our environment.

The modification of the starch has made it possible to produce biodegradable films for use as packaging materials in the pharmaceutical and food sectors. Spectroscopic and physicochemical analyzes have highlighted the improvement of the characteristics of modified starches

Reducing the size of the starch granules to the nanoscale improves the mechanical properties of the films in comparison with micrometric sized films; this has been confirmed by rheological tests by determination of viscoelastic behavior.

Incorporation of spirulina; a microalga very rich in different elements in the nanobiocomposite allows it to confer antioxidant, antimicrobial properties. The coloring induced by this adjuvant provides stability to light.

The biodegradability tests carried out have shown that after 30 days, the polymer has degraded completely, which will be the originality for these new materials.

Key words: starch, nanocomposite, biodegradable, spirulina, antioxidant, antimicrobial.

Résumé :

L'objectif de ce présent travail est la contribution à la résolution des problèmes des matières plastiques rejetés dans la nature et qui bouleversent notre environnement.

La modification de l'amidon a permis l'élaboration de films biodégradables pour une utilisation comme matériaux d'emballage dans les secteurs pharmaceutique et alimentaire. Les analyses spectroscopiques et physico-chimiques ont mis en évidence l'amélioration des caractéristiques des amidons modifiés

La réduction de la taille des granules d'amidon jusqu'à l'échelle nanométrique permet d'améliorer les propriétés mécaniques des films en comparaison avec les films à la taille micrométrique ; ceci a été confirmé par des tests rhéologiques par détermination du comportement viscoélastique.

L'incorporation de la spiruline ; une microalgue très riche en différents éléments dans le nanobiocomposite permet de lui conférer des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes. La coloration induite par cet adjuvant permet une stabilité à la lumière.

Les tests de biodégradabilité réalisés ont montré qu'au bout de 30 jours , le polymère s'est dégradé complètement, ce qui constituera l'originalité pour ces nouveaux matériaux.

Mots clés : amidon, nanocomposite, biodégradable, spiruline, antioxydant, antimicrobien.

SOMMAIRE

Remerciements	
Dédicace 1	
Dédicace 2	
Résumés	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I : Amidon et ses dérivés	
1.1.Présentation des amidon	3
1.2. Les constituants de l'amidon	4
a) Amylose	5
b) Amylopectine	5
1.3.Structure et propriétés de l'amidon	6
1.3.1. Structure de l'amidon	6
1.4.Propriétés de l'amidon	7
a. Propriétés physiques	7
b. Propriétés rhéologiques	8
c. Propriétés chimiques	8
1.5.Dérivés de l'amidon	8
1.5.1. degré de substitution molaire	9
1.6.Quelques exemples de dérivés de l'amidon	9

1.6.1. Le carboxyméthylamidon	9
1.6.2. Le succinate amidon	10
1.6.3. L'acétate d'amidon	10
1.7. Application industrielles de l'amidon et ses dérivés	11
1.7.1. Alimentaires	11
1.7.2. Pharmaceutiques	11
1.7.3. Papeterie	12
1.7.4. Cartonnerie	12
1.7.5. Colle	12
1.8. Les amidons modifiés	12
a) Les amidons réticulés	12
b) Les amidons stabilisés	13
c) Les amidons pré-gélatinisés	13
1.9. Autres modifications	13
a) Les amidons fluidifiés	13
b) Les amidons oxydés	13
c) Les amidons substitués	13

Chapitre 2 : la spiruline

2.1. Introduction	13
2.2. Historique	13
2.3. Elément de biologie de la spiruline	14
a) Taxonomie	14
b) Caractéristiques structurales de la spiruline	14
c) Cycle biologique	15
2.4. La composition chimique de la spiruline	16

1. Protéines	16
2. Lipides	16
3. Glucides	17
4. Vitamines	17
5. Pigments	17
6. Potassium	18
7. Fer	18
8. Calcium	18
9. OMEGAS 3 et 6	18
2.5. Etudes toxicologiques	18
• Toxines des Cyanotoxines	18
2.6. Intérêts et utilisation de la spiruline	19

Chapitre 3 : l'emballage pharmaceutique

3.1. Introduction	20
3.2. Description générale de l'emballage	20
3.3. Catégories d'emballage	20
3.3.1. Emballage primaire	20
3.3.2. Emballage secondaire	20
3.3.3. Emballage tertiaire	21
3.4. Types de matériaux d'emballage	21
3.4.1. Matériaux plastiques	22

a) Les bioplastiques	22
b) Les bioplastiques biodégradables	23

Chapitre 4 : Partie expérimentale

Introduction	26
4.1. Matériaux utilisés	26
4.1.1 L'amidon	26
4.1.2 Le glycérol	27
4.1.3 L'hydroxyde de sodium	27
4.1.4 L'acide chlorhydrique (HCl)	27
4.2. Technique opératoires	27
4.2.1. Modification de l'amidon	27
4.2.2. Caractérisations des amidons modifiés	29
a) Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	29
b) Spectrophotométrie UV-Visible	29
c) Observations par microscope optique	29
d) Calorimétrie différentielle à balayage	30
e) Microscopie électronique à balayage (MEB)	30
4.3. Préparation des nanoparticules	30
4.4. Préparation des films	31
4.5. Détermination des propriété physico-chimiques	32
4.5.1. L'absorption de l'eau	32
4.5.2. Stabilité à la température	32
4.5.3. Stabilité à l'humidité	33
4.6. Test de biodégradabilité	33
4.7. Etude du comportement rhéologique	33

4.7.1. Le test de viscoélasticité	33
4.8. Activité biologiques	34
4.8.1. Tests microbiologiques	34
4.8.2. Tests antioxydant	35

Chapitre 5- Discussion et résultats

Introduction	36
5.1. Caractérisation de l'amidon	36
a) Réaction de réticulation de l'amidon	36
b) Analyse par Infra Rouge à transformée de Fourier	36
c) Spectrophotométrie UV-Visible	38
d) Observation microscopique par microscope optique	39
e) Calorimétrie différentielle à balayage	40
f) Microscopie électronique à balayage MEB	40
5.2. Caractérisation des films	41
5.2.1. La résistance à l'eau	41
5.2.2. Stabilité à la température	42
5.2.3. Stabilité à l'humidité	43
5.3. Test de biodégradabilité	44
5.4. Etude du comportement rhéologique	45
5.4.1. Le test viscoélasticité	45
5.5. Activité biologique	48
5.5.1. Tests microbiologiques	48
5.5.2. Test antioxydant	49
Conclusion générale	50
Référence bibliographie	51

Listes des figures

Figure 1.1. : Photomicrographies de granules d'amidon de diverses espèces (Grossissement de 788x): granules d'amidon *provenant* du (a) riz, (b) tapioca ,(c) maïs et (d) blé

Figure 1.2. : Structure chimique du D-glucopyranose

Figure 1.3. : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose

Figure 1.4.: Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine : (a) [(1) régions amorphes(2)régions cristallines] 27 et (b): structure chimique de l'amylopecte.

Figure 1.5. : Structure et ultra-structure d'un grain d'amidon

Figure 1.6. : Représentation schématique du carboxyméthylamidon.

Figure 1.7. : Représentation schématique du succinate amidon.

Figure 1.8. : Représentation schématique (a) du méthylamidon et (b) de l'éthylamidon.

Figure 2.1. : Différentes formes prises par la Spiruline

Figure 2.2. : Le cycle de la spiruline

Figure 3.1. Différentes formes d'emballages

Figure 3.2. Matrice des bioplastiques.

Figure 3.3. Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique.

Figure 4.1. Observation au microscope optique de grains d'amidon de maïs.

Figure 4.2. : Schéma représentant les différentes étapes de la préparation des films.

Figure 5.1. Acétylation de l'amidon avec l'anhydride acétique en présence de NaOH

Figure 5.2. : Spectre infrarouge : (a) de l'amidon natif, (b) de l'amidon modifié

Figure 5.3. : Spectre UV-Visible de l'amidon soluble et de l'amidon soluble modifié.

Figure 5.4 : Observation au microscope optique de grains d'amidon ($\times 400$).

Figure 5.5. Micrographies des amidons a) natif b) modifié

Figure 5.6. Thermogrammes de l'amidon natif et modifié

Figure 5.6. Courbes de visvoélasticité des différents films élaborés

Liste des tableaux

Tableau 2.1. : Principaux acides gras de la spiruline

Tableau 2.2. : Teneurs en pigments exprimées en mg pour 10g de matière sèche de *Spirulina platensis*

Tableau 3.1. : Les différentes formulations réalisées

Tableau 5.1. : Valeurs des transmittances de l'amidon natif et modifié

Tableau 5.2. : Le taux de gonflement dans l'eau

Tableau 5.4. : Résultats des tests de biodégradabilité

Tableau 5.5. : La perte de masse de test de biodégradabilité

Tableau 5.6. : Diamètre des zones d'inhibition en mm des micro-organismes testés.

Tableau 5.7 : pouvoir d'inhibition des échantillons des amidons modifiés le DPPH.

Liste des abréviations

NaOH : hydroxide de sodium

HCl : l'acide chlorhydrique

UV : ultra-violet

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

DPPH : 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl

« L'emballage doit protéger ce qu'il vend et vendre ce qu'il protège ». Cette citation résume les grandes fonctions de l'emballage qui est divisé en six grandes familles : le papier, le plastique, le verre, le métal, le bois et le matériau composite.

A l'âge de pierre a succédé l'âge du fer, puis celui des métaux, suivi de celui des alliages et des céramiques et enfin, au siècle dernier, des matières à base de macromolécules synthétisées. Aujourd'hui, dans la perspective du respect de l'environnement, le secteur des matières plastiques s'intéresse de plus en plus à l'exploitation des composés et des systèmes à base de macromolécules naturelles (plus ou moins modifiées chimiquement) qui se retrouvent dans la palette des polysaccharides concurrençant des polymères artificiels ou des matériaux inorganiques (métaux, alliages, céramiques, etc...) dont les performances insuffisantes sont néanmoins très souvent remarquables [1]. L'engouement pour ces nouveaux polymères réside en leur biodégradabilité.

L'élaboration de nouveaux emballages biodégradables constitue une alternative très intéressante pour réduire le volume des déchets issus des matériaux d'emballages synthétiques. La biodégradabilité étant la propriété la plus importante des biopolymères, les emballages biodégradables sont constitués de biopolymères, macromolécules renouvelables, tels que les polysaccharides (cellulose et dérivés, amidon et dérivés, chitine et chitosane, etc.), les protéines (gélatine, gluten, etc.), les composés lipidiques (cires, acides gras et dérivés, etc.) et les polyesters. Les polysaccharides sont connus pour leurs propriétés filmogènes et ils peuvent être utilisés pour l'emballage alimentaire et pharmaceutique.

Ainsi, dans le contexte du développement de nouveaux matériaux biodégradables, des études ont été conduites sur un polysaccharide très abondant sur terre « l'amidon ». C'est un polysaccharide renouvelable, biodégradable et bon marché. De nombreux travaux ont mis en évidence les propriétés des films à base d'amidon natif. Ces derniers sont très fragiles et possèdent de faibles propriétés barrière à la vapeur d'eau en raison de l'hygroscopie. L'introduction de nouveaux groupes fonctionnels sur son squelette par modification chimique lui confère des propriétés chimiques et physico-chimiques différentes.

L'objectif de cette présente étude est l'élaboration de matériaux nanométriques pour l'emballage pharmaceutique à base d'amidon. L'incorporation de la spiruline ; une microalgue très riche en différents éléments essentiels permet de lui conférer des propriétés

antioxydantes, antimicrobiennes et une coloration bleu-vert qui constituera une barrière contre la lumière.

A cet effet, des films à base d'amidon modifié à l'échelle micrométrique et nanométrique ont été préparés et caractérisés par des méthodes physico-chimiques, spectroscopiques et détermination des activités biologiques.

Pour atteindre cet objectif, le travail a été scindé en trois grandes parties.

La première partie consacrée à l'étude bibliographique qui comporte trois chapitres, le premier présente l'amidon et ses dérivés, le deuxième quelques généralités sur la spiruline et le dernier pour les emballages pharmaceutiques.

La seconde partie présentera la partie expérimentale : Les différentes matières premières, techniques de caractérisation et méthodes expérimentales de modification utilisées au cours du travail.

Les résultats et discussion sont présentés dans un cinquième chapitre qui met en évidence les propriétés des films obtenus et leurs potentielles efficacités d'utilisations en tant qu'emballages pharmaceutiques.

Enfin, une conclusion générale achèvera ce mémoire et dans laquelle nous récapitulerons succinctement les différents travaux entrepris dans ce mémoire et mettrons en valeur les principaux résultats obtenus et les perspectives à entreprendre pour la continuité du travail.

1. Amidon et ses dérivées

1.1. Présentation des amidons :

Les amidons sont des polysaccharides végétaux et des substances de réserves, emmagasinés dans les grains de céréales telles que le maïs et dans les tubercules comme la pomme de terre, le manioc, et on les trouve aussi dans les fruits comme la banane et dans plusieurs légumes [2]. Ils possèdent un diamètre pouvant varier de 1 à 100 μm selon la plante. Le motif constitutif est le glucose, de formule brute (C₆H₁₂O₆) [3] [4].

L'amidon est l'un des glucides d'origine végétale les plus largement répandus. Son intérêt primordial, tant sur le plan alimentaire qu'industriel n'est plus à démontrer [5]. L'amidon est un matériau peu coûteux, totalement renouvelable et en plus, rapidement biodégradable [6].

Obtenu par extraction, l'amidon est donc appelé natif parce qu'il n'a subi aucune modification chimique de sa molécule initiale. Bien que l'amidon soit présent dans presque la totalité des plantes, son obtention est dictée par la disponibilité géographique et saisonnière de la plante en question, ainsi que par l'efficacité relative de son extraction, selon le contenu d'amidon de chaque espèce, et la rentabilité qui en découle. Ainsi, seulement certaines espèces sont exploitées à des fins commerciales de grande échelle [7].

Les granules d'amidon sont insolubles dans l'eau froide et il existe des grandes différences entre leurs tailles dépendamment de la source. Ils proviennent des grains de riz et du maïs avec une forme polygonale, du maïs mais aussi avec une forme ronde, du tapioca avec habituellement une forme ronde tronquée à un bout, du blé de forme des granules ayant une forme aplatie, ronde ou elliptique

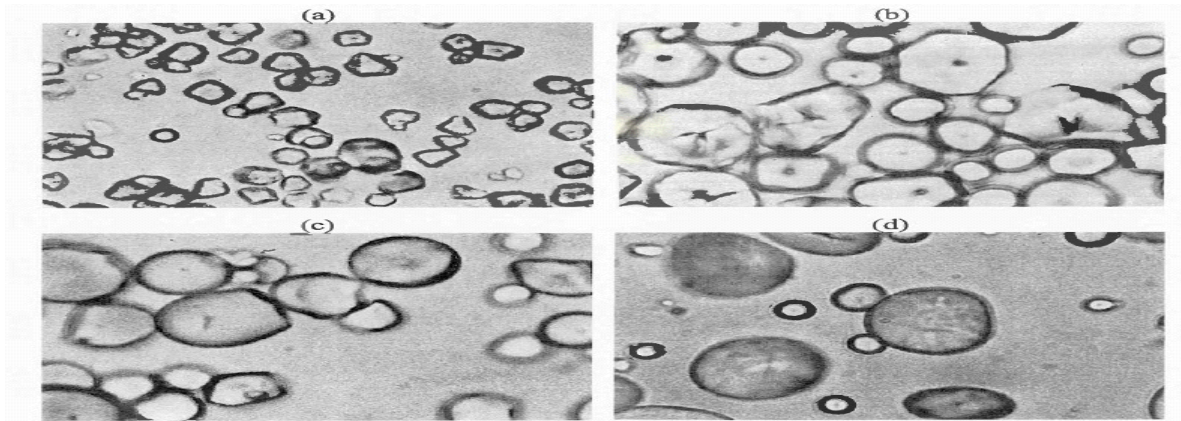


Figure 1.1: Photomicrographies de granules d'amidon de diverses espèces (Grossissement de 788x): granules d'amidon *provenant* du (a) riz, (b) tapioca ,(c) maïs et (d) blé.[8]

1.2. les constituants de l'amidon:

L'amidon est un polysaccharide dont le monomère est le glucose, de formule présentée sous sa forme cyclique appelée D-glucopyranose (ou D-glucose ou encore anhydroglucose). Ce cycle adopte la conformation chaise qui est la plus stable où les groupements hydroxyles C₂, C₃, C₄ et C₆ sont en position équatoriale (Figure 1.2). Les unités monomériques de glucose sont liées par des liaisons de type éther, appelées glycosidiques, en conformation α .

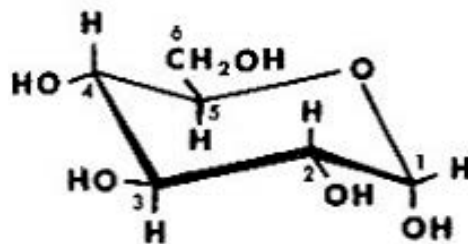


Figure 1.2. : Structure chimique du D-glucopyranose

La composition de l'amidon a été déterminée en étudiant le résidu de son hydrolyse acide totale [8] [9] [10]. L'amylose et l'amylopectine. Ils ne diffèrent que par le nombre de branchements α -1,6 présents et par leur structure primaire. L'amylose est une macromolécule «linéaire» tandis que l'amylopectine est ramifiée.

a) *Amylose:*

L'amylose est une macromolécule essentiellement linéaire constituée d'unités d'anhydroglucopyranose liées principalement par des liaisons de type α -1,4 (Figure 1.2).

Cette molécule peut présenter quelques points de branchement (liaisons α -1,6) qui ne dépassent pas le 1%. Les deux extrémités d'amylose n'ont pas la même fonctionnalité: l'extrémité non réductrice est en position C4, alors que l'extrémité réductrice, due à une fonction hémiacétalique de l'alcool secondaire terminal, est en position C1.

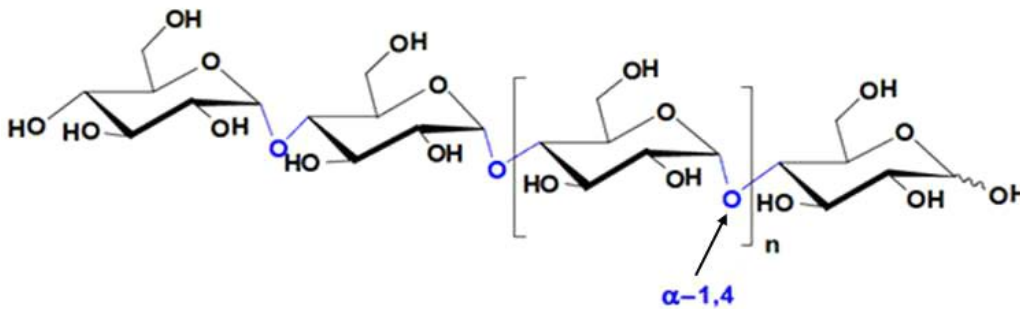


Figure 1.3. : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose

b. Amylopectine

L'amylopectine est un homopolymère extrêmement ramifié, formé par l'association de dizaines de milliers d'unités glucose (sous la forme D-glucopyranose) reliées entre elles par des liaisons α (1-4) en chaînes linéaires et comportant des zones de ramification résultants de la formation de liaisons α (1-6). Le taux de branchement est d'environ 4-5%.

Les ramifications constituant la macromolécule d'amylopectine se répartissent en chaînes internes ou externes, avec un degré de polymérisation moyen (DP =15-20) et en chaînes B internes avec un degré de polymérisation d'environ 45 (Figure 1.3). La masse moléculaire moyenne de l'amylopectine est assez élevée, les valeurs les plus souvent citées dans la littérature se situent entre 107 et 108 g/mole).

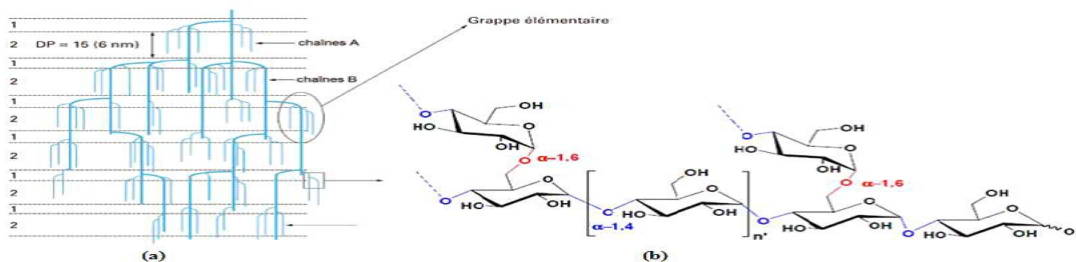


Figure 1.4. : Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine : (a) [(1) régions amorphes (2) régions cristallines] [11] et (b): structure chimique de l'amylopecte.

1.3. Structure et propriétés de l'amidon :

1.3.1. Structure de l'amidon :

Il se présente sous la forme de grains formés de zones concentriques alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile ». La grosseur, la forme et la structure de ces graines sont variables avec la plante dont provient l'amidon. Il n'existe donc pas un seul mais plusieurs amidons ayant des propriétés voisines, mais légèrement différentes selon leur origine (figure 1.5) [12].

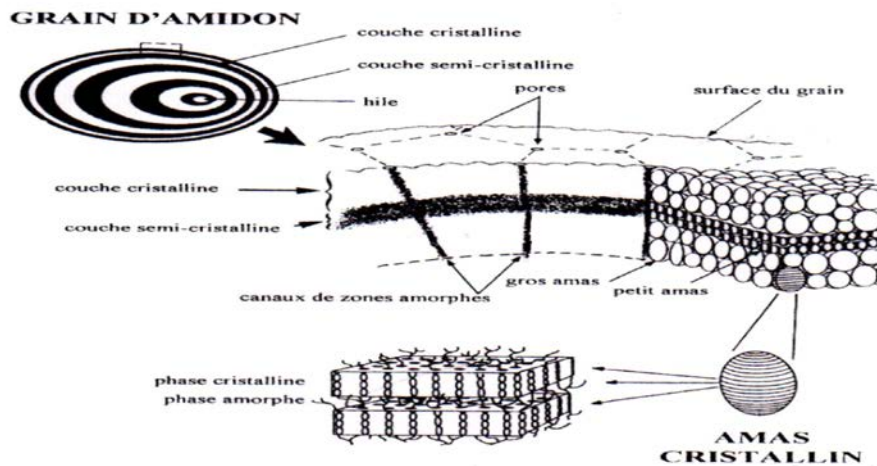


Figure 1.5. : Structure et ultra-structure d'un grain *d'amidon* [12]

1.4. Propriétés de l'amidon

Elles sont très diverses, mais celles qui portent d'intérêt pour les industriels sont [13]:

- a. **Propriétés physiques :** L'amidon présente comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres. Plusieurs facteurs entrent en jeu :
 - **La température de fusion :** température pour laquelle l'amidon se liquéfie;
 - **La masse volumique :** généralement constante à $1,5 \text{ g/cm}^3$;
 - **La solubilité :** capacité des molécules à se dissoudre;

- **La température d'auto-inflammation** (ou d'auto-ignition) : température à partir de laquelle un gaz ou une vapeur s'enflamme spontanément en l'absence de flamme pilote. On peut aussi dire (point d'allumage spontané).

b. **Propriété rhéologiques :**

Un appareil est classiquement utilisé par les amidonniers pour caractériser les propriétés rhéologiques des amidons, il s'agit du **viscoamylogramme Brabender**. Cet appareil soumet l'amidon en solution à une agitation constante et enregistre l'évolution de la viscosité de la pâte au cours de différentes phases de chauffage, maintien en température ou refroidissement. Un viscoamylographe peut donc utiliser deux échelles (temps ou température) en abscisse [14].

c. **Propriétés chimiques :**

En suspension dans l'eau, on obtient du lait d'amidon, suspension instable mais qui, chauffée à 70 °C, devient visqueuse et translucide [13], c'est le point de gélatinisation. Lors d'une transformation thermique classique, les grains d'amidon natifs gonflent en présence de chaleur et d'eau. Ce gonflement s'accompagne de la fusion des cristallites et d'une libération progressive de molécules de petites masses moléculaires et solubles dans l'eau, venant de l'amylose et de l'amylopectine, jusqu'à l'éclatement de la structure granulaire et la libération totale des macromolécules d'amidon [15].

L'amidon est obtenu des produits agricoles par des processus divers. Les opérations de transformation des féculents pour la production d'amidon passent par des voies sèches et humides (hydrolyse) [13].

1.5. Dérivés de l'amidon :

L'utilisation de l'amidon comme matériau de base pour la synthèse de dérivés a été considérée depuis plusieurs décennies. L'amidon est abondant, il est peu coûteux et possède un degré de pureté relativement élevé. Une approche qui a reçu un bon succès commercial a été la production d'un amidon partiellement éthérifié. Ce succès est dû au fait qu'il est facile d'alkyler l'amidon sans le dégrader et aussi en raison de la stabilité du lien éther dans les produits obtenus (Hjermstad, 1973).[16]

En général, les amidons modifiés utilisés dans l'alimentation sont employés pour trois raisons. D'abord, ils fournissent des attributs fonctionnels nécessaires pour des applications alimentaires que les amidons naturels ne peuvent pas fournir.

Dans d'autres applications, l'amidon modifié peut fournir un éventail de fonctions liées à la désintégration, à l'augmentation ou la diminution de l'humidité lors de production, de certaines textures (exemple: douces ou pulpeuses), au développement d'un enduit mou ou croquant, ou à la stabilisation une émulsion. En second lieu, l'amidon est abondant et aisément disponible. Troisièmement, l'amidon peut fournir un avantage économique dans beaucoup d'applications où les produits ont un prix élevé (Zallie, 1989).[17]

Dans un sens large, n'importe quel produit dérivé de l'amidon dont les propriétés chimiques ou physiques ont été modifiées, peut être considéré comme étant de l'amidon modifié (Wurzburg, 1986).[7]

1.5.1. Degré de substitution molaire :

Le degré de substitution molaire (DSM) est défini comme étant le nombre moyen de groupements ajoutés par unité d'anhydroglucose. Il est déterminé à partir du nombre total de groupements hydroxyle présents sur la molécule (Ho et al. 1972)[18]. Différemment, le degré de substitution (DS) est défini comme étant la proportion d'unités d'anhydroglucose substituées par rapport au nombre total d'unités d'anhydroglucose. Il est déterminé par le nombre d'unités de glucose non substitué après une hydrolyse complète d'une substance (Ho et al. 1972)[18].

À partir de ces définitions, le DSM ne peut pas être plus faible que le DS. Dans le cas où il y a seulement des monosubstitutions (chaque unité d'anhydroglucose porte un seul groupement ajouté) le DSM est équivalent au DS.

1.6. Quelques exemples de dérivés de l'amidon

1.6.1. Le carboxyméthylamidon :

La première synthèse de carboxyméthylamidon (CM-amidon) (Figure 1.4) a été effectuée en 1924, en faisant réagir de l'amidon dans une solution alcaline (40 % NaOH) avec du monochloroacétate sodique (Chowhury, 1924)[19]. Cette modification augmentait progressivement la solubilité de l'amidon avec l'accroissement du degré de substitution. À des degrés de substitution élevés, l'amidon devient soluble dans l'eau froide et forme une solution qui est claire (Hofreiter, 1986)[20]. L'acide monochloroacétique est un produit solide cristallin avec un point de fusion de 63 oc. Ce produit est corrosif et soluble dans l'eau, alcools et benzène.

La modification de l'amidon se fait préférentiellement sur l'oxygène lié au carbone 2 par une réaction de substitution nucléophile d'ordre deux (SN2) (Kragten et al. 1992)[21].

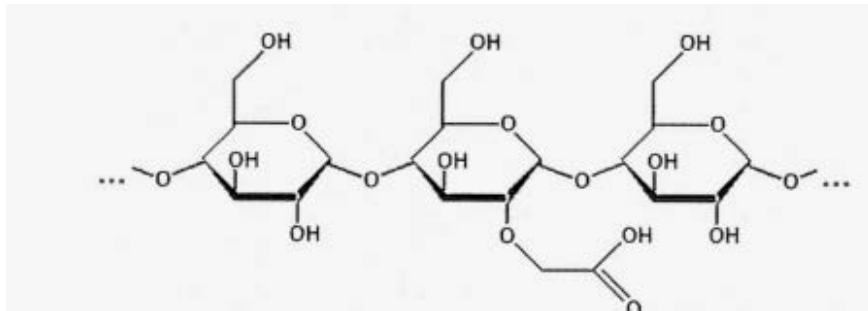


Figure 1.6.: Représentation schématique du carboxyméthylamidon.

1.6.2. Le succinate amidon :

Le succinate amidon (S-amidon) (Figure 1.8) a tendance à gonfler dans l'eau à température ambiante. À un pH au-dessus de 7,5, la dé-estérification peut se produire, ce qui peut poser un problème, car les bénéfices dus aux groupements succinate sur l'amidon, peuvent être perdus. Le S-amidon offre une gamme de propriétés désirables. Celles-ci incluent une faible température de gélatinisation, un pouvoir épaississant élevé, une stabilité de la viscosité à faible température et une clarté pour la cuisson. Cet amidon possède aussi de bonnes propriétés pour former des films (Trubiano, 1986)[22].

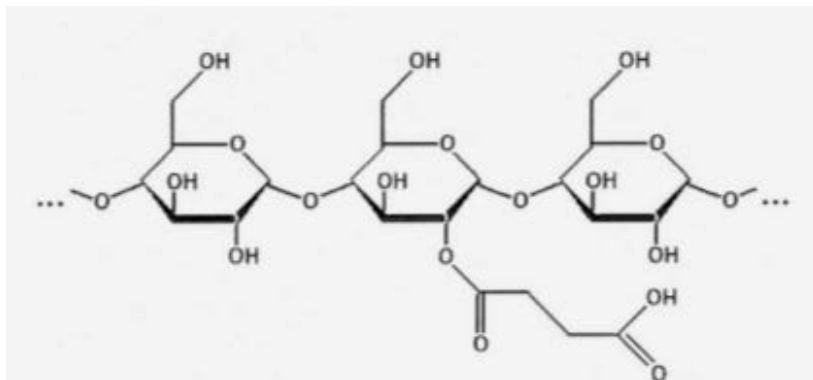


Figure 1.7. : Représentation schématique du succinate amidon.

1.6.3. L'acétate d'amidon :

L'acétate amidon (Ac-amidon) (Figure 1.9) est connu depuis plus d'une centaine d'années. Une méthode de sa synthèse largement utilisée au laboratoire repose sur la réaction de granules d'amidon avec l'anhydride acétique dans un milieu composé de pyridine en absence d'eau. Les dérivés hautement substitués avec un DSM de 2 à 3, ont été d'un grand intérêt à cause de leur solubilité dans les solvants tels que l'acétone et le chloroforme ainsi qu'à cause de leur thermoélasticité. Ils ont aussi joué un rôle dans l'étude des propriétés physiques de l'amidon, des fibres d'amylose et dans l'étude des films (Jarowenko, 1986)[23].

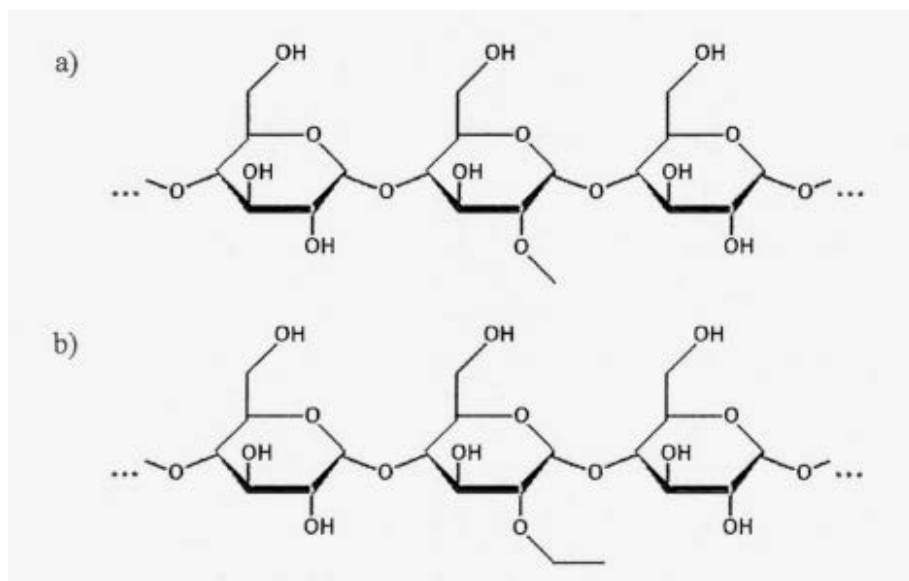


Figure 1.8. : Représentation schématique (a) du méthylamidon et (b) de l'éthylamidon.

1.7. Applications industrielles de l'amidon et de ses dérivés :

Il serait fastidieux d'énumérer la liste exhaustive des applications dans lesquelles sont maintenant utilisés les amidons et leurs dérivés. On peut par contre mentionner que ces derniers se retrouvent dans l'alimentation humaine et animale, en pharmacie et cosmétologie, dans certaines applications industrielles et enfin, en papeterie et cartonnerie [6]. On cite quelques exemples :

1.7.1. Alimentaires :

Les industries alimentaires utilisent l'amidon sous forme modifiée, non modifiée, de sirop de glucose et de dextrose (D-glucose). Il est utilisé comme épaississant (potages, sauces...) pour le coffrage et le capsulage, comme gélifiant et comme stabilisant (de par sa grande rétention d'eau) [13].

1.7.2. Pharmaceutiques :

L'amidon peut servir d'excipient dans la composition d'un médicament de par son faible apport énergétique et de son non toxicité. Il est également utilisé dans le capsulage des gélules et dans l'obtention de cachets [13].

1.7.3. Papeterie :

Les amidons anioniques et cationiques sont très utilisés en papeterie. Ils se retrouvent à trois étapes de la fabrication. À la fin du traitement à l'eau, lorsque la fibre de cellulose est écrasée afin d'augmenter la dureté du papier et lui conférer sa résistance aux pliages [13].

1.7.4. Cartonnerie :

L'amidon est utilisé pour la fabrication de carton ondulé. Les couches de carton sont collées ensemble avec une suspension d'amidon gélatinisé. Les plaques obtenues sont pressées entre deux rouleaux chauffés qui provoquent une gélatinisation de l'amidon [13].

1.7.5. Colle :

L'amidon est un adhésif naturel de bonne qualité. Il existe deux types de colles fabriquées à partir d'amidon modifié et de dextrans, la colle en poudre séchée sur séchoirs rotatifs et la colle liquide [13].

1.8. Les amidons modifiés :

La modification (par voie chimique ou physique) permet de leur conférer de nouvelles propriétés ou de limiter les problèmes qu'ils occasionnent [14]. Ces propriétés ont été altérées soit par une scission significative de la molécule, un réarrangement des molécules, une oxydation ou par l'introduction de groupements fonctionnels par substitution. Cette définition inclut la conversion acide, la chloration, la conversion pyrolytique, la conversion enzymatique, la réticulation, et finalement, tous les dérivés découlant des différentes substitutions [24]. On cite quelques types d'amidons modifiés :

a) **Les amidons réticulés :**

Les amidons réticulés sont des amidons pour lesquels on a rajouté des liaisons entre les chaînes de macromolécules (liaisons covalentes) plus résistantes que celles que l'on trouve à l'état naturel (liaisons hydrogène). Il existe deux types d'amidons réticulés : phosphate ou adipate d'amidon.

b) **Les amidons stabilisés :**

Ce deuxième type de modification a été développé pour limiter les problèmes de rétrogradation. Il s'agit de greffer sur les chaînes de macromolécules des groupements qui vont avoir un effet « répulsif », empêchant ainsi leur réassociation lors du refroidissement.

Selon la nature des groupements, on trouve trois types d'amidons stabilisés : acétate ou succinate d'amidon et amidon hydroxypropylé [14].

c) **Les amidons pré-gélatinisés**

Contrairement aux deux modifications précédentes, il s'agit d'un traitement physique qui va permettre de rendre l'amidon soluble à froid. Un amidon pré-gélatinisé va donc être capable d'épaissir sans traitement thermique préalable [14].

1.9. Autres modifications :

On rencontre également des amidons qui ont subi d'autres modifications :

- a) **Les amidons fluidifiés** : ce traitement physique permet de diminuer la viscosité que les amidons vont développer lors du traitement thermique.
- b) **Les amidons oxydés** : l'oxydation est une réaction chimique qui rend l'amidon plus translucide.
- c) **Les amidons substitués** : la substitution par des groupements hydrophobes permet de conférer aux amidons un pouvoir émulsifiant [14]

Chapitre 2 : La spiruline

2.1. Introduction :

La spiruline est une micro-algue bleu-vert de la famille des cyanobactéries. Présente sur terre depuis plus de 3 milliards d'années. Il s'agit de l'un des premiers organismes terrestres.

La spiruline est reconnue comme étant l'aliment naturel le plus complet que l'on puisse trouver dans la nature. Elle regroupe différents éléments essentiels au bon fonctionnement et à la préservation de notre organisme, parfois même en plus grande quantité que dans d'autres aliments pourtant plus connus pour ces mêmes composants.

2.2. Historique :

A leur arrivée au Mexique, les conquistadors espagnols découvrent des aliments inconnus, le plus étrange, une espèce de boue verte récoltée, séchée au soleil, elle est consommée par les riverains du lac Texoco au Mexique et du lac Tchad en Afrique depuis le XIV^{ème} siècle. Les Aztèques l'utilisaient pour préparer une sorte de gâteaux secs (**Mouritsen, 2015**) [26]. Ils avaient déjà compris l'intérêt de cette algue qui constituait leur principale source de protéines (**Saunders, 1966**) [27].

Retrouvée au Tchad en 1940, c'est surtout à partir de 1946 qu'intrigués par les pratiques anciennes à la recherche de ressources alimentaires à bon marché, des scientifiques ont redécouvert la spiruline et ses propriétés remarquables (**Jourdan, 1999**) [28]. Depuis les années 80, la Spiruline a fait l'objet de plusieurs dizaines d'études scientifiques, par des chercheurs du monde entier, et nous sommes encore loin de connaître tous les effets bénéfiques d'une consommation quotidienne de Spiruline (**Girardin-Andréani, 2011**) [29].

Ce chercheur voyagea à travers le monde, fouilla dans les archives de l'histoire pour voir comment les anciens avaient utilisé la spiruline, rencontra des savants et fit des recherches non seulement dans des laboratoires mais aussi en lui-même.

Christopher découvrit qu'en ne mangeant que de la spiruline pendant des semaines et même des mois, non seulement son corps physique jouissait d'une vitalité extraordinaire, mais son psychisme fonctionnait avec une puissance remarquable.

L'étape suivante fut, pour Christopher, de se lancer dans la fabrication de spiruline, à grande échelle et de la proposer aux habitants des Etats-Unis comme supplément alimentaire capable de corriger les innombrables carences créées par les aliments dévitalisés qui remplissent les supermarchés. La spiruline connut un succès foudroyant en quelques mois,

Christopher se trouva à la tête d'une grande entreprise de fabrication et de vente de spiruline.(Christian Tal Schaller, 2002) [30].

2.3. Eléments de biologie de la spiruline :

a. Taxonomie :

Il existe à ce jour 200 genres et environs 1 500 espèces de cyanobactéries connues ; étant très difficiles à détecter, il en reste sans doute encore beaucoup à découvrir [31]. Parmi il existe le genre *Spirulina* ou *Arthrospira*, des cyanobactéries filamenteuses dont fait partie une bactérie particulièrement intéressante dénommée *Spirulina platensis* (ou *Arthrospira platensis*) plus connue sous le nom d'algue Spiruline[32].

La spiruline est la plus connue d'un point de vue taxonomique, elle appartient à l'ordre des *Nostocales*, à la famille des *Oscillatoriaceae* et au genre *Arthrospira* [8][9].

b. Caractéristiques structurales de la spiruline :

C'est une micro algue vivant en eau douce, d'environ 0.3 mm de long [11]. La spiruline se présente sous la forme d'un filament pluricellulaire bleu-vert, mobile, non ramifié et enroulé en spirale. Ce filament est appelé trichome ; sa forme hélicoïdale, observable uniquement en milieu liquide, est caractéristique du genre. C'est d'ailleurs de là que la spiruline tient son nom. La longueur moyenne du filament est de 250 µm lorsqu'il a 7 spires et son diamètre est d'environ 10 µm [6].

De plus, elle possède une forme de résistance à la sécheresse en forme de kystes qui s'enfouissent dans les boues des lacs, dans lesquels elle vit. En effet, en absence de pluie, beaucoup de lacs s'assèchent, mais la spiruline peut supporter la concentration très élevée des sels. Lors de l'évaporation de l'eau, les filaments des algues s'agglomèrent par traction capillaire en petits agrégats. La pression osmotique très élevée fait sortir des cellules les polysaccharides qui forment alors une couche protectrice contre la perte d'eau interne ou adhérente. Cette faible quantité d'eau permet aux cellules placées à l'intérieur des agrégats de survivre même pendant des années de sécheresse jusqu'aux prochaines pluies qui remplissent le lac. Ensuite, des bactéries dévorent les polysaccharides libérant les cellules encore vivantes, qui repeuplent alors le lac. Cette technique de survie s'appelle la cryptobiose. Cependant les spirulines présentent différentes formes (Figure 2.1). On trouve des formes spiralées classiques, ondulées et parfois droites. Cette particularité est en relation directe avec les conditions écologiques rencontrées dans leur habitat [12].

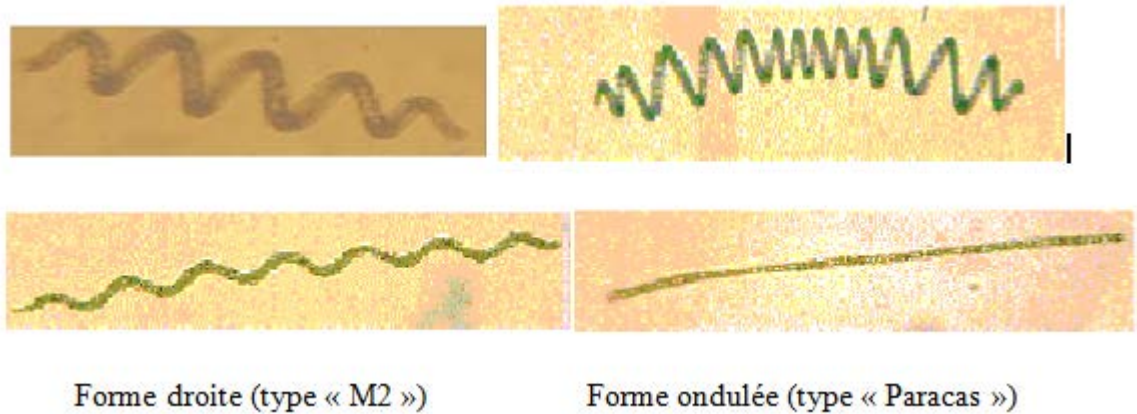


Figure 2.1. : Différentes formes prises par la Spiruline [8].

c. Cycle biologique :

Le cycle est schématisé dans la Figure 2.1. Le filament de Spiruline à maturité forme des cellules spéciales appelées nécriides. Elles se différencient des autres cellules par leur aspect biconcave et sont assimilées à des disques de séparation. A partir de ces derniers, le trichome se fragmente pour donner de nouveaux filaments de 2 à 4 cellules appelés hormogonies. Les hormogonies vont croître en longueur par division binaire (chacune des cellules va donner deux cellules par scissiparité) et prendre la forme typique hélicoïdale. En conditions expérimentales, le temps de génération (passage d'une génération à une autre) maximal de la Spiruline est de l'ordre de 7 heures [14].

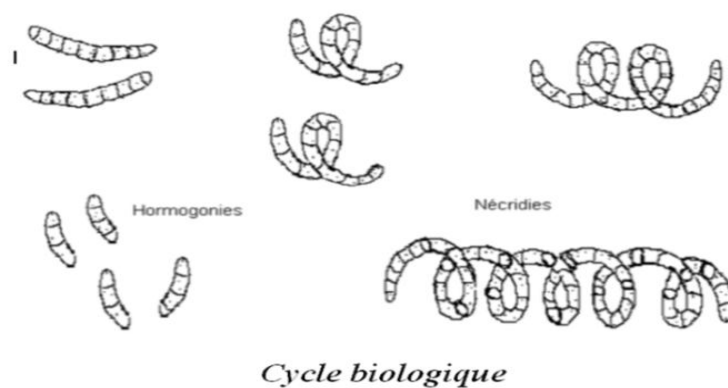


Figure 2.2. : Le cycle de la spiruline [13]

2.4. La composition chimique de la spiruline :

1. Protéines : La spiruline est particulièrement riche en protéines, facilement assimilables par l'organisme (50 à 70%) et qui ne contiennent ni graisse ni cholestérol.

Parmi ces protéines, on retrouve notamment la phycocyanine, qui joue un rôle important dans la formation des globules rouges, qui assurent l'oxygénation du sang et ainsi de l'organisme.

Ces protéines sont également un régulateur important de la formation des globules blancs du sang, nécessaires pour développer l'immunité et la protection de l'organisme.

La phycocyanine est enfin considérée comme un anti-oxydant et anti-inflammatoire intéressant.

2. Lipides : Les lipides représentent généralement de 6 à 8% du poids sec de la Spiruline mais ce pourcentage peut atteindre 11% [15]. La composition en lipides totaux se caractérise par un bon équilibre entre acides gras saturés et acides gras polyinsaturés (AGPI). Elle se subdivise en deux fractions : une fraction saponifiable « ou acides gras » (83%) (Tableau 03) et une fraction insaponifiable (17%) composée essentiellement de stérols, de terpènes, d'hydrocarbures saturés (paraffines) et de pigments [16].

Tableau 2.1: principaux acides gras de la spiruline [17]

Acide gras	%AG totaux
Palmitique (16 :0)	25-60
Palmitoléique (16 :1) (ω6)	0.5-10
Stéarique (18 :0)	0.5-2
Oléique (18 :1) ω6	0.5-16
Linoléique (18 :2) ω6	10-30
Gamma-linolénique (18 :3) ω6	0.8-40
Alpha-linolénique (18 :3) ω6	Absent

AG : acides gras

3. Glucides : Les glucides constituent globalement 15 à 25% de la matière sèche des spirulines [17]. L'essentiel des glucides assimilables est constitué de polymères tels que des glucosannes aminés (1.9% du poids sec) et des rhamnosannes aminés (9.7%) ou encore de glycogène (0.5%) [17]. Les glucides simples ne sont présents qu'en très faibles quantités. Ce sont le glucose, le fructose et le saccharose; on trouve aussi des polyols comme le glycérol, le mannitol et le sorbitol. Du point de vue nutritionnel, la seule substance glucidique intéressante par sa quantité chez la spiruline est le méso-inositol phosphate qui constitue une excellente source de phosphore organique ainsi que d'inositol (350-850 mg/kg mat. sèche) [18]. Un polysaccharide spécifique de la spiruline, le spirulan, a été isolé et partiellement caractérisé [20].

4. Vitamines : La spiruline est particulièrement riche en différentes vitamines aux propriétés importantes pour notre santé et notre équilibre physiologique.

Parmi ces vitamines :

- La vitamine E : anti-oxydant puissant, elle permet de retarder le vieillissement de nos cellules et protège contre les maladies cardio-vasculaires.
- La vitamine K : joue un rôle fondamental dans la coagulation du sang en luttant contre les hémorragies.
- La vitamine A (Béta-carotène) : permet la croissance et la résistance à différentes maladies, et joue également un rôle non négligeable pour lutter contre certaines maladies oculaires.
- La vitamine B₁₂ : aide à la synthèse des globules rouges.

En plus de ces principales vitamines, la spiruline contient également de la vitamine D, B₁, B₃, B₆...

5. Pigments : La Spiruline contient des chlorophylles dont la chlorophylle A (typique des végétaux), des caroténoïdes dont le principal est le β -carotène et des phycobilibrotéines telles la phycocyanine et la phycoérythrine.

Les teneurs en pigments de *Spirulina platensis* apparaissent dans le Tableau 2.2. Ces pigments sont responsables de la couleur caractéristique de certaines espèces de flamants qui consomment cette cyanobactérie dans l'AfricanValley.

Tableau 2.2: Teneurs en pigments exprimées en mg pour 10g de matière sèche de *Spirulina platensis* [21].

Pigments	Teneur en mg/10g
Chlorophylles totales	115
Chlorophylle a	61-75
Caroténoïdes (orange)	37
Phycocyanine (bleu)	1500-2000
Phycoérythrine (rouge)	2900-10000

6. Potassium : La spiruline contient de nombreux autres éléments, tel que le potassium, qui aide à la régulation du rythme cardiaque et de la teneur en eau de l'organisme.

Il permet également de lutter contre les crampes musculaires, et aide au bon fonctionnement des reins.

7. Fer : Élément important pour la constitution de l'hémoglobine permettant l'oxygénation de l'organisme.

8. Calcium : Élément minéral indispensable au métabolisme, il structure et entretient les os et les dents tout en assurant le bon fonctionnement du système nerveux.

9. OMEGAS 3 et 6 : Grâce à sa richesse en oméga 3 et oméga 6, la spiruline contribue à la constitution et au développement de l'intégrité des membranes cellulaires, ainsi qu'au fonctionnement cérébral et hormonal.

2.5. Etudes toxicologiques :

La spiruline destinée à l'alimentation humaine est autorisée à la vente depuis de nombreuses années dans les pays industrialisés. Elle est classée GRAS (Generally Recognized As Safe) par la Food and Drug Administration aux Etats-Unis [17].

- **Toxines des Cyanotoxines :**

Certaines cyanobactéries synthétisent des toxines, ainsi les microcystines synthétisées par *Planktothrix agardhii*, auraient entraîné des déficiences hépatiques et la mort de patients traités dans un centre d'hémodialyse au Brésil en 1996 [22]. La même cyanobactérie aurait contaminé les organismes aquatiques du lac Varese en Italie en août 1997 [23]. Cependant des études dont celle réalisée dans l'étang de Bolmon [24] ont montré que la

toxicité de *Planktothrix gardhii* n'est pas toujours exprimée. En ce qui concerne les Spirulines, elles ne possèderaient pas les gènes qui assurent la synthèse des cyanotoxines [25].

2.6. Intérêts et utilisation de la spiruline :

La spiruline est utilisée dans plusieurs domaines, elle est d'un grand intérêt pour l'humain en tant qu'aliment ou cosmétique, mais également pour les animaux. Chez l'humain, elle est surtout utilisée pour sa grande richesse en protéines afin d'augmenter les défenses antioxydantes de l'organisme et de lutter contre les carences en vitamines et minéraux. Des effets hypoglycémifiants, hypolipémiants, antiviraux et immunostimulants lui sont également accordés [23].

En industrie, la spiruline est utilisée comme colorant naturel à travers la phycocyanine étant le seul colorant bleu d'origine naturelle, elle est incorporée dans plusieurs préparations alimentaires (pains, pâtes, boissons, produits laitiers, etc.) et cosmétiques [24]. Chez l'animal, la spiruline est utilisée comme complément pour favoriser la croissance et la fertilité des animaux ainsi que pour renforcer leur pigmentation afin de les rendre plus attrayants pour le consommateur (plumage des oiseaux, couleur des poissons d'aquarium, couleur des crevettes, etc.). Elle est également utilisée pour augmenter les performances des animaux comme les chevaux de course [25].

Chapitre 3. Les emballages pharmaceutiques

3.1. Introduction :

Un produit pharmaceutique ou médicament est défini comme étant toute substance chimique destinée à être utilisée pour un traitement médical ou pour une prévention. L'emballage pharmaceutique est très complexe et doit être soumis à la conformité des règlements d'hygiène : empêcher la croissance microbienne, assurer la sécurité des produits et leur durée de vie prévue.

La qualité d'un emballage présente une influence directe sur la qualité d'un médicament. L'emballage doit protéger le contenu contre les influences extérieures comme par exemple l'humidité, la lumière, l'acidité ou les changements de température. Il doit empêcher les contaminations biologiques et protéger le produit des influences physiques extérieures. L'emballage en lui-même ne doit pas interagir avec son contenu ni avoir un effet négatif sur lui. Dans l'idéal, l'emballage ne libère pas de composants dans le médicament.

3.2. Description générale de l'emballage

Un emballage est un objet destiné à contenir et à protéger des marchandises, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation ainsi que l'emballage est un moyen qui facilite la vente des produits et un moyen de communication indirect entre les industriels et leurs clients[49].

3.3. Catégories d'emballage

3.3.1. Emballage primaire

Le terme emballage primaire est le terme utilisé pour désigner la couche d'emballage en contact immédiat avec la formulation. Comme ce dernier est en contact direct avec le produit, la stabilité de la formulation dépend principalement de son matériau (Campbell et Vallejo, 2015)[50]. Quelques exemples de contenants d'emballage primaire sont les ampoules, les flacons, les bandelettes, les blisters, etc. La Fig. II.1.1 montre divers niveaux d'emballage.

3.3.2. Emballage secondaire

Un contenant d'emballage secondaire a deux objectifs : protéger le produit pharmaceutique et protéger l'emballage primaire. Les matériaux d'emballage secondaire

n'entrent jamais en contact direct avec le produit qu'il contient. Cet emballage est visible pour le consommateur et contient donc les informations requises, telles que l'indication du nom, le sens d'utilisation, les ingrédients, etc. Un emballage secondaire assure certaines fonctions, telles que la protection des matériaux d'emballage primaires, et joue un rôle clé dans le transport du produit fabricant aux consommateurs (Kassarjian et al., 2014)[51]. Parmi les exemples courants de contenants d'emballage secondaire, citons la boîte d'exposition, la boîte en carton, les caisses en plastique, etc.

3.3.3. Emballage tertiaire

Les consommateurs ne voient généralement pas les emballages tertiaires, car ils sont généralement retirés par les détaillants avant la présentation des produits. Un conteneur d'emballage tertiaire joue un rôle crucial lors du transport du produit emballé du fabricant au distributeur ou au détaillant. Il protège le produit et les matériaux d'emballage secondaires des dommages pouvant survenir pendant le transport (Kerry, 2014)[52]. Des exemples de matériaux d'emballage tertiaires sont les boîtes en bois, les expéditeurs, les boîtes en carton, les films rétractables, etc.

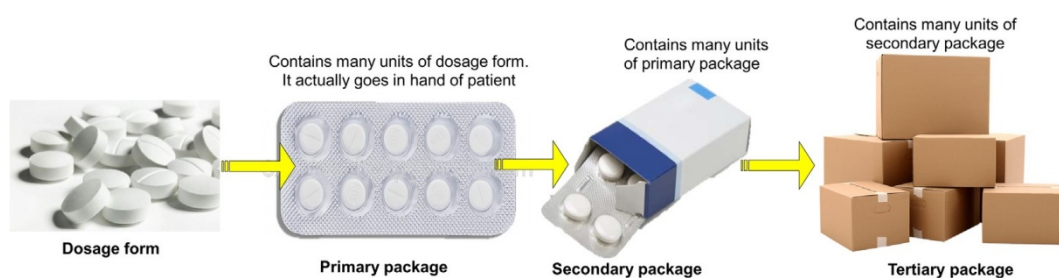


Figure 3.1. Différentes formes d'emballages

3.4. Types de matériaux d'emballage

Le plastique, le verre, le métal et le caoutchouc sont les matériaux couramment utilisés pour conditionner les produits pharmaceutiques (Tiwari, 2016)[53]. En fonction du type de produit pharmaceutique, du degré de protection requis, de la pertinence de la méthode de remplissage du produit, des exigences de stérilisation, de la compatibilité entre le produit pharmaceutique et le matériel d'emballage, de la commodité du patient et du coût de l'emballage ; quelques-uns de ces matériaux (seuls ou en combinaison) servent d'ingrédient principal pour la construction du conteneur principal.

3.4.1. Matériaux plastiques :

a) les Bioplastiques :

L'emploi du terme bioplastique dans des ouvrages scientifiques réfère parfois aux polymères biodégradables (Smith, 2005)[54] et à certains moments, il réfère plutôt aux polymères biodégradables et biosourcés (Yu, 2009)[55]. Le *Sustainable Biomaterials Collaborative* (SBC) qui est une organisation américaine qui conseille l'utilisation des produits biosourcés, définit par ailleurs les bioplastiques comme étant des plastiques dérivés à 100 % de carbone provenant de l'agriculture, des forêts ou d'autres sources renouvelables (SBC, 2012a).

Le terme bioplastique est utilisé pour désigner deux réalités distinctes : l'origine de la ressource (biosourcé) et la gestion de la fin de vie (biodégradable et compostable). Il englobe donc les plastiques des trois catégories suivantes qui sont représentées sur la figure 3.2.

- Biodégradables et issus de ressources renouvelables ;
- Biodégradables et issus de ressources non renouvelables (origine fossile) ;
- Non biodégradables et issus de ressources renouvelables.

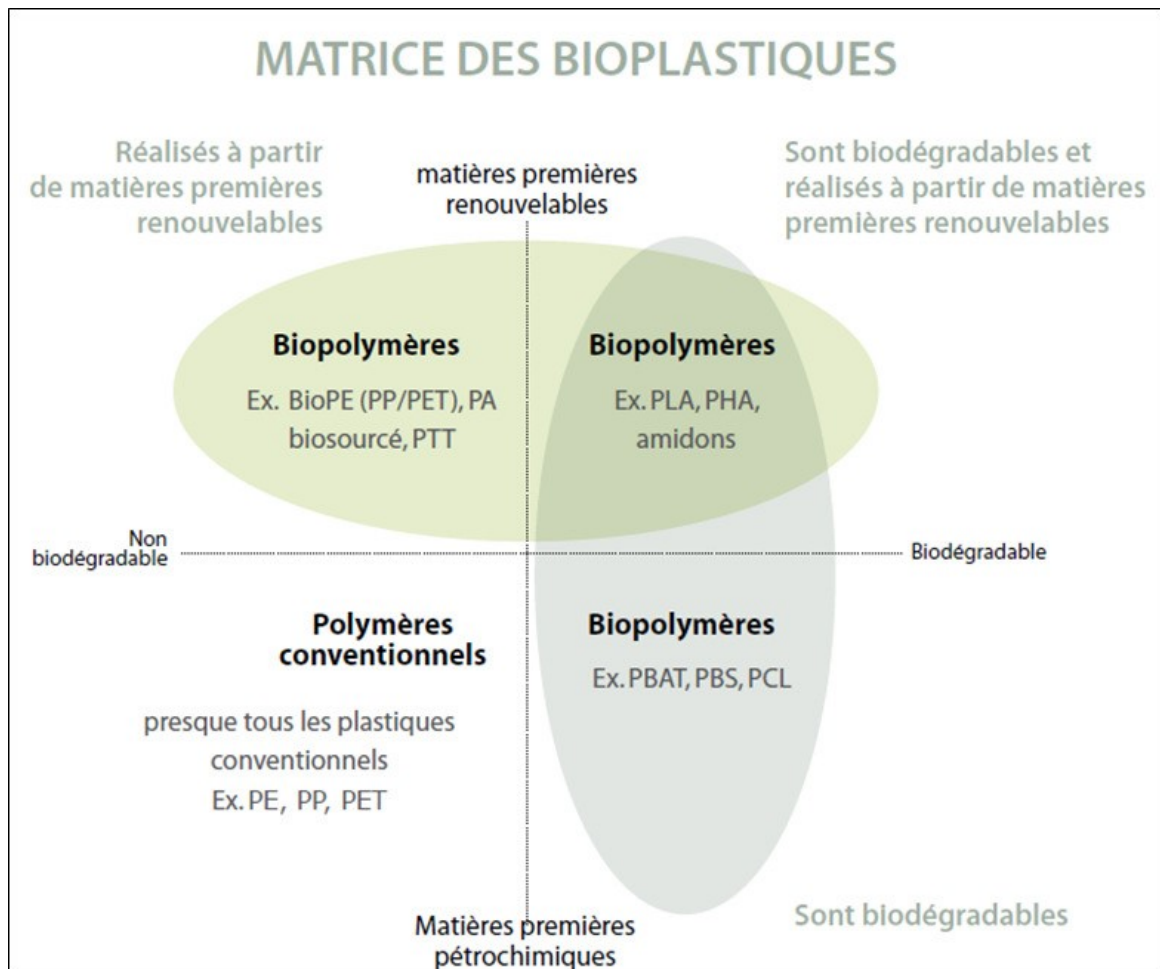


Figure 3.2. Matrices des bioplastiques.[56]

b) Les bioplastiques biodégradables

La biodégradabilité des plastiques est définie par des standards et l'utilisation du terme est donc bien encadrée. Selon la norme ASTM D6400, un plastique biodégradable :

« *Se dit d'un plastique dégradable dont la dégradation résulte de l'action de microorganismes naturellement présents dans le milieu tels que les bactéries, les mycètes ou les algues* » (ASTM, 2012, p. 2)[57].

Lorsque le processus se déroule en présence d'oxygène, les résidus de cette biodégradation sont du gaz carbonique, de l'eau, des composés inorganiques et de la biomasse (Recyc Québec, 2007)[58]. Un point important à retenir est que le terme biodégradable est en lien avec la gestion de fin de vie du bioplastique.

Il y a plusieurs mécanismes de dégradation, mais les bioplastiques biodégradables se dégradent généralement en deux phases présentées à la figure 3.3. énumérées ci-dessous (Smith, 2005) [54]:

- La dégradation primaire où les chaînes moléculaires se scindent en plus petits fragments par hydrolyse ou oxydation ;
- La biodégradation ultime ou l'assimilation par les microorganismes.

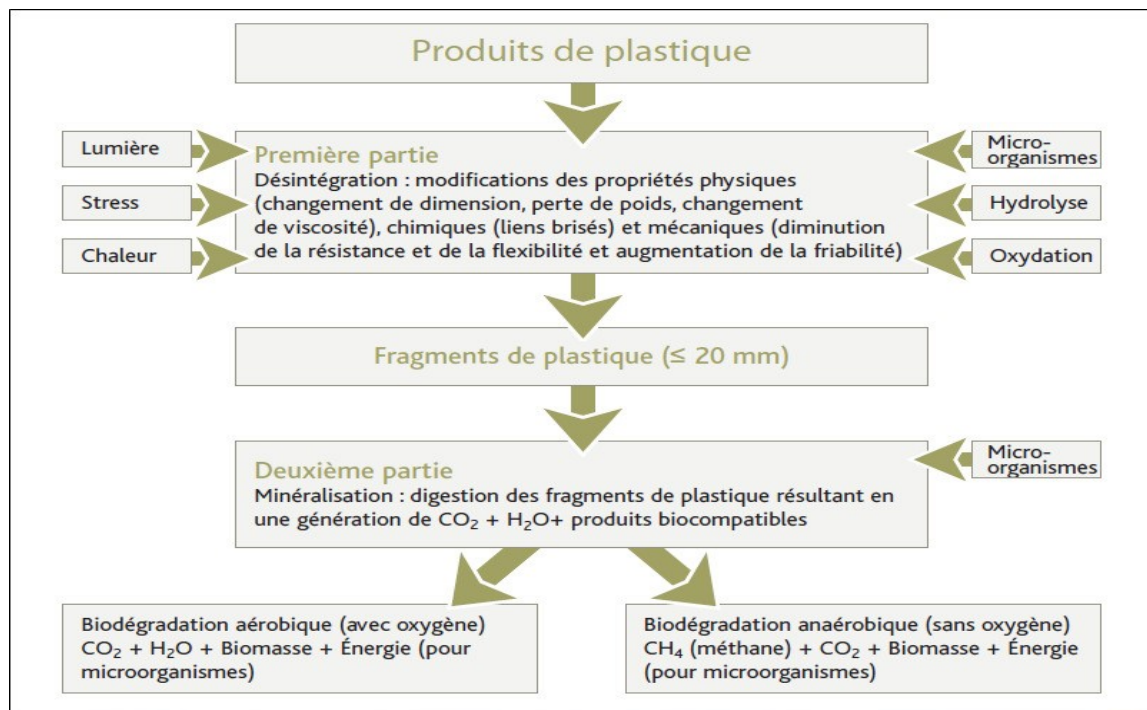


Figure 3.3. Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique.

[58]

La biodégradation d'un bioplastique dépend des facteurs environnementaux spécifiques (température, humidité, oxygène, ph) et de la structure chimique même du polymère (Kale *et al.*, 2007)[59]. Sa dégradation biologique peut donc être excessivement lente si les conditions du milieu ne sont pas optimales. Les variables temps et environnement sont d'une importance majeure et sont prises en considération lorsqu'on fait référence à la compostabilité

Finalement, il faut rappeler que la dégradation des bioplastiques biodégradables est une dégradation biologique par les microorganismes. Cette dégradation est différente de celle qui s'applique aux plastiques de type « oxo-dégradables » ou « oxo-biodégradables ». Ces produits sont des plastiques traditionnels auxquels on a ajouté des additifs qui contiennent des métaux de transition tels le cobalt, le manganèse ou le fer. Ces additifs provoquent la fragmentation des plastiques par oxydation chimique générant des résidus invisibles à l'œil nu (European Bioplastics, 2009) [60]. La biodégradation ultime ou l'assimilation de ces fragments par les microorganismes, représentée par la deuxième phase de la figure 2.2, n'a

pas été démontrée (EuropeanBioplastics, 2009)[60] (Milot, 2007)[61]. Il y a ainsi un risque substantiel d'accumulation de substances persistantes dans l'environnement. Contrairement à ce phénomène d'« oxo-dégradation », la biodégradation ne laisse quant à elle aucun résidu et conduit à la disparition complète des fragments du matériau qui sont digérés par les microorganismes.

4. Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits et matériaux utilisés dans la partie expérimentale, les différentes techniques de modifications chimiques et les méthodes de caractérisation sont décrites de façon succincte.

L'objectif principal est l'élaboration de films biodégradables à base d'amidon modifié. Afin d'améliorer les propriétés de ces derniers, nous avons procédé à trois procédés

- ✓ La modification de l'amidon pour greffer des groupements fonctionnels qui vont protéger les films contre la dégradation
- ✓ La réduction de la taille des particules de l'amidon modifié jusqu'à l'échelle nanométrique afin d'améliorer les propriétés mécaniques
- ✓ L'incorporation de la spiruline afin de conférer aux matériaux des propriétés biologiques (antimicrobiennes et antioxydantes)

4.1. Matières premières utilisée

4.1.1. L'amidon

L'amidon utilisé au cours de cette étude est issu du maïs. de la marque ROQUETTE – France-, la figure 4.1. Illustre la morphologie des grains de cet amidon observés par microscopie optique.

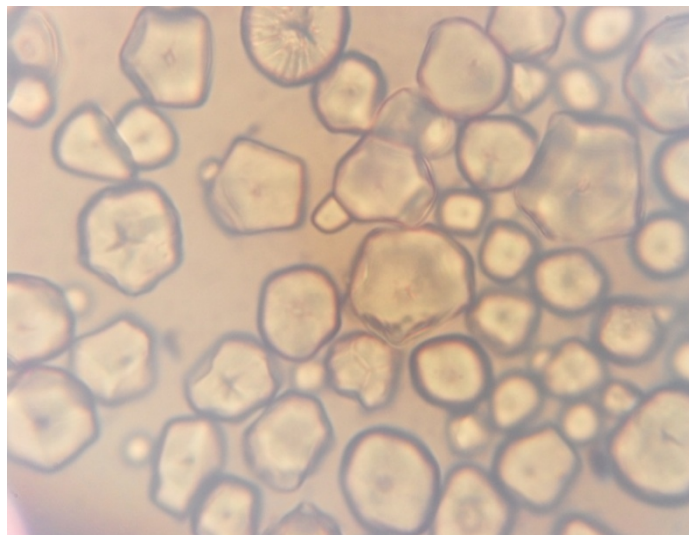


Figure 4.1. Observation au microscope optique de grains d'amidon de maïs

4.1.2. Le glycérol

Le glycérol ou la glycérine ($C_3H_8O_3$) est un polyol. Son nom officiel est le propan-1,2,3-triol (ou 1,2,3-propanetriol). C'est un triol qui possède fonctions alcool.

Le glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, non toxique et au goût sucré.

Le glycérol peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses 3 groupes hydroxyles. Il est miscible dans l'eau et l'éthanol et insoluble dans le benzène, le chloroforme et le tétrachlorométhane.

4.1.3. L'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique de formule statistique NaOH. Il se présente généralement sous la forme de pastilles ou de billes blanches, corrosives et hygroscopiques. L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau l'éthanol.

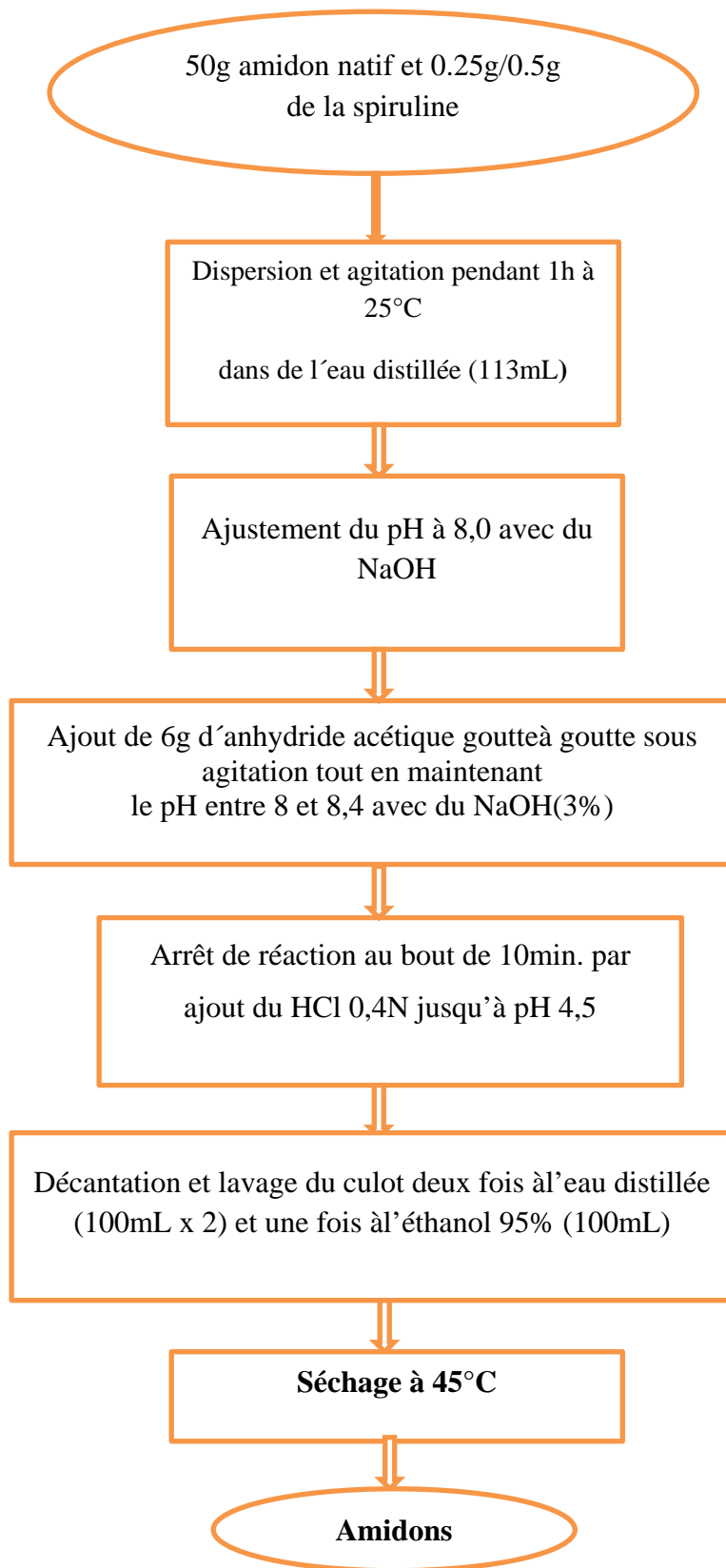
4.1.4. L'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse ayant pour solutés des ions oxonium H_3O^+ et des ions chlorure Cl^- . On peut l'obtenir par dissolution de chlorure d'hydrogène HCl. Ce dernier est un acide fort qui s'ionise totalement en solution aqueuse. C'est un acide couramment utilisé comme réactif dans l'industrie chimique. L'acide chlorhydrique étant un liquide très corrosif.

4.2. Techniques opératoires

4.2.1. Modification de l'amidon :

La méthode utilisée est celle décrite par **Phillips et coll** [62]. L'acétylation est une modification chimique qui par estérification des amidons introduit des groupements acétyles dans leur structure [63]. La procédure de modification des amidons natifs a été réalisée telle que décrite sur l'organigramme ci-dessous.



4.2.2. Caractérisations des amidons modifiés

Afin de s'assurer que la réaction de modification a bien eu lieu, différentes méthodes d'analyse spectroscopiques ont été utilisées.

a) Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier :

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque (IRTF-8900) SHIMADZU, piloté par un microordinateur et muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. La plage de mesure balayée est de 400 à 4000 cm^{-1} .

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1mg de la substance à analyser (amidon natif, amidon modifié sans et avec spiruline) sec et finement broyé avec le KBr et préparer des pastilles.

b) Spectrophotométrie UV-Visible :

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

Une dispersion aqueuse d'amidon (1%) a été introduite dans un tube à essai scellé et a été chauffée dans un bain d'eau bouillante pendant 30 min. Après refroidissement à la température ambiante pendant 30 min, un balayage de la longueur d'onde entre 200 et 800 nm a été réalisé.

c) Observations par microscope optique :

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser les amidons natifs et modifiés (sans et avec spiruline) à l'égard de l'apparence, la forme et la taille des granules (Schoch et Maywald, 1956).

Par examen au microscope optique, une petite quantité d'amidon en suspension dans l'huile à immersion a été préparée juste avant la mesure.

Un microscope optique a été utilisé pour examiner la morphologie et la distribution de taille des granules d'amidon. Le grossissement est de 400 \times et de 1000 \times , i.e (40 \times 10) et (100 \times 10).

d) Calorimétrie différentielle à balayage :

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air).

Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, des verres métalliques et des liquides ioniques ;
- les températures de fusion et de cristallisation ;
- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple, l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

L'analyse calorimétrique à balayage différentiel a été réalisée à l'aide d'un appareil de type DSC-60A (Shimadzu). Pour se faire, 7 mg d'échantillons ont été pesés et placés dans des bacs en aluminium, scellés et placés sur le disque d'échantillon, puis chauffés entre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$.

e) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de l'amidon natif et modifié a été observée au microscope électronique à balayage de marque (SEM, JEOL, MODÈLE JSM-6400, Japon).

4.3. Préparation des nanoparticules :

8 g d'amidon natif ont été ajoutés dans 150 ml d'eau distillée. Le mélange a été chauffé à 90°C pendant 1 h pour la gélatinisation complète de l'amidon avec une agitation constante, puis 150 ml d'éthanol ont été ajoutés goutte à goutte à la solution d'amidon sous agitation vigoureuse. Une fois les suspensions de nanoparticules obtenues refroidies à la température ambiante, encore 150 ml d'éthanol ont été ajoutés goutte à goutte pendant environ 50 min sous agitation vigoureuse. Les suspensions ont été centrifugées à 4500 rpm pendant 20 min, et les nanoparticules d'amidons ont été lavées avec de l'éthanol pour éliminer l'eau. Après un lavage complet, les nanoparticules ont été séchées à 40° pour éliminer l'éthanol.

4.3.1. Caractérisation des nanoparticules :

4.3.1.1. Analyse dynamique de la lumière :

Cette technique permet de déterminer la taille des particules en suspension dans un liquide ou chaîne de polymères en solution de 1 à 500 nm de diamètre.

L'analyse a été réalisée par HORIBA Scientific, cette méthode a été effectuée par la dispersion de 1g des nanoparticules d'amidon dans 100 ml d'eau distillée puis sont passés par ultrason pendant 10 min.

4.4. Préparation des films :

Les films à base de l'amidon ont été préparés à l'échelle du laboratoire, en utilisant des suspensions d'amidon, d'eau distillée et de plastifiant (le glycérol).

6g d'amidon (modifié¹) et de nanoparticules ont été dispersés dans l'eau distillée (95ml) avec 3ml de glycérol, le mélange a été chauffé à 150°C sous agitation (300 rpm) jusqu'à ce qu'une solution visqueuse soit observée. Les films des deux types d'amidon ont été préparés séparément.

A la fin, le mélange obtenu est versé sur des boîtes de pétri, celui-ci doit être étalé délicatement, ensuite laissé sécher à l'air libre pendant 5 minutes. Les boîtes de pétri sont placées dans une étuve à 90°C pendant 1 heure.

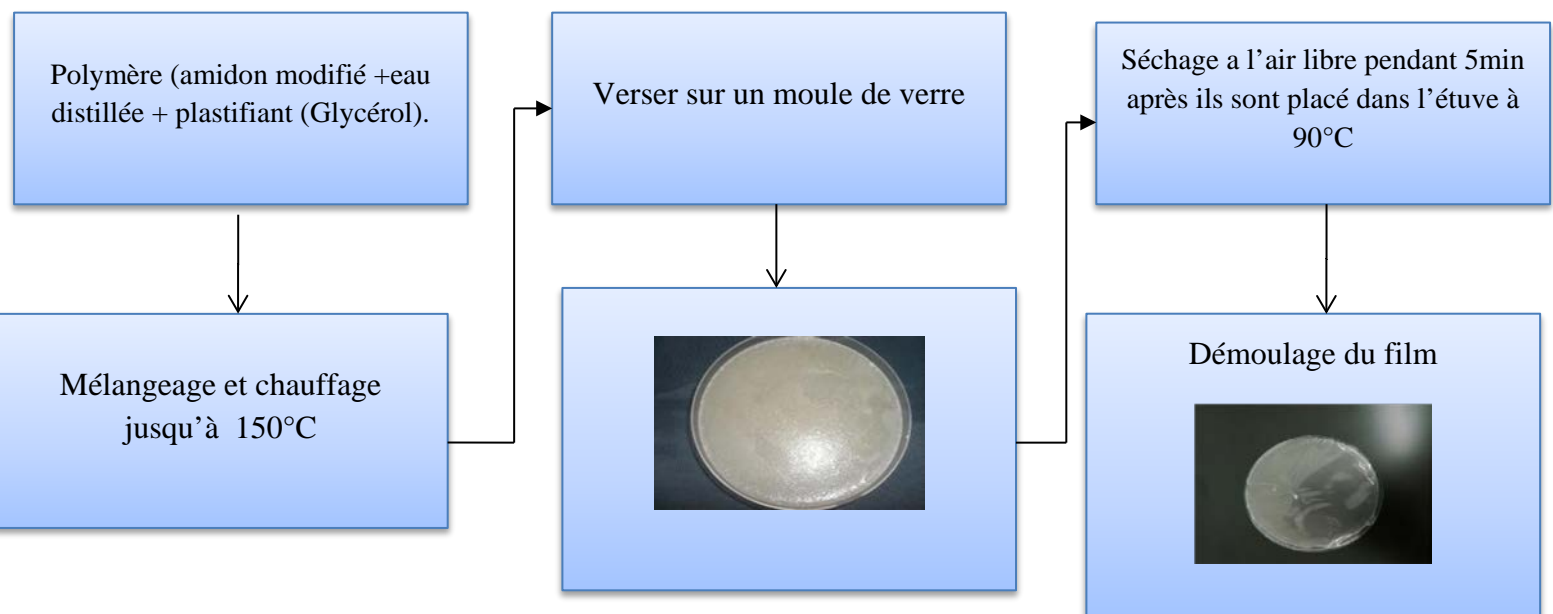


Figure 4.3. : Schéma représentant les différentes étapes de la préparation des films

Les différentes formulations réalisées dans ce travail sont représentées dans le tableau suivant **tableau 3.1.** :

Tableau 3.1. Les différentes formulations réalisées.

Film	Glycérol	Eau distillée	Amidon	Spiruline
Amidon mod	3ml	95ml	6g	/
Amidon modi	3ml	95ml	6g	0.5
Amidon modi	3ml	95ml	6g	0.25
Amidon nano	3ml	95ml	6g	/
Amidon nano	3ml	95ml	6g	0.14

4.5. Détermination des propriétés physico-chimiques

4.5.1. L'absorption de l'eau :

L'absorption de l'eau a été mesurée à la température ambiante. Les échantillons de masse initiale (m_0) des différents films sont placés dans de petits flacons contenant 25ml d'eau distillée, puis ils sont enlevés à des intervalles de temps définie pour être pesés et notés (m_t). On définit le taux de gonflement TG selon la relation suivante :

$$TG\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (4.1.)$$

Avec :

TG(%)= Augmentation en pourcentage du poids pendant l'immersion.

m_t = Masse humide.

m_0 = Masse conditionnée

4.5.2. Stabilité à la température

Les échantillons de masse initiale (m_0) des différents films sont placés à l'étuve à différentes températures à 25°,35°et 45° pendant 24h, puis ils sont pesés et on note la masse (m_t). On définit le taux de changement à la température T% selon la relation suivante :

$$T\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (4.2.)$$

4.5.3. Stabilité à la lumière

Les films élaborés ont été placés sous lumière UV pendant 5 min et des observations visuelles ont été faites. Notons que cette procédure n'est que qualitative.

4.6. Test de biodégradabilité :

La biodégradabilité des échantillons a été évaluée en mesurant la perte de masse des films en fonction du temps dans un environnement de compost. Des échantillons de taille 30 mm * 30 mm ont été pesés et enterrés dans des boîtes de compost. Les échantillons ont été enterrés à une profondeur de 12 à 15 cm. Après 2 jours, les échantillons ont été retirés, lavés avec de l'eau distillée ensuite séchés dans une étuve à 50 ° C pendant 8 heures et équilibrés sur un déshydratant (CaSO₄) pendant 4 heures. Les échantillons ont été ensuite pesés avant de les remettre dans le compost à des intervalles de 2 jours pendant une période de 25 jours [64]. L'évaluation de la perte de masse a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{La perte de masse}\% = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (4.3)$$

Avec :

- m_f : La masse finale de l'échantillon testé.
- m_i : La masse initiale de l'échantillon testé.

4.7. Etude du comportement rhéologique

Afin de mettre en évidence les caractéristiques mécaniques des films élaborés, Les propriétés viscoélastiques des films ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0,001 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique, 5 points/décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G' , G'' dans le domaine linéaire viscoélastique. D'où :

G' : le module de conservation, il représente le caractère élastique de la crème, l'énergie emmagasinée dans le matériau.

G'' : le module de perte, il représente le caractère visqueux, l'énergie dissipée dans le matériau.

Le rhéomètre utilisé est de type **Physica Rheolab MCI**, relié à un thermostat où la température est fixée à 20°C. Le viscosimètre est piloté par un microordinateur doté d'un logiciel **Software Rhéosolve US 200**. Un test est effectué permettant le tracé de la variation de la viscosité η (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement $d\gamma/dt$ (s^{-1}) imposée par le rhéomètre.

4.8. Activités biologiques :

4.8.1. Tests microbiologiques :

La spiruline est connue pour ses propriétés biologiques intéressantes. Son incorporation dans les films à base d'amidon modifié semble améliorer sa résistance contre les microorganismes et les dégradations suite à l'oxydation. A cet effet, l'évaluation de l'activité microbiologique a été réalisée suivant le protocole ci-dessous :

- Préalablement le milieu de culture a été préparé :

La préparation du milieu Luria-Bertani (milieu LB) constitué de 1% de peptone, 0,5% d'extrait de bœuf de levure et 1% de NaCl.

Les bactéries ont été inoculées dans le milieu LB et l'inoculation a été effectuée à 37 ° C pendant 24 h sous agitation continue.

La suspension de bactéries obtenue a été diluée par la même solution de milieu de peptone liquide pendant 100 fois.

Puis on cultive 0,1 ml de suspension de bactéries diluées dans 10 ml de milieu peptone liquide stérilisé (stérilisation à 120 ° C pendant 20 minutes).

Ce milieu peptone (suspension de bactéries diluées dans 10 ml) contient des de membrane en amidon à différentes compositions de 1*5 cm² en utilisant la méthode de contact direct entre les bactéries cultivées et la surface de la membrane.

Le milieu d'inoculation a été maintenu à 37 ° C pendant 18 h sous agitation continue. Des observations des films placés dans des boîtes de pétri ont été faites afin de contrôler le diamètre des disques

4.8.2. Test antioxydant :

- a) **Principe :** Le dosage se fait par spectrophotométrie qui induit une réaction entre le DPPH et composant antioxydant.
- b) **Mode opératoire:** On réalise une dilution de 1/10 de concentré dans le méthanol en prenant 1 ml de la substance (5mg/ml, 2.5mg/ml, 1mg/ml, 0,75mg/ml) dans une fiole de 10 ml ensuite on remplit avec le méthanol pur jusqu'au trait de jauge. On verse les solutions diluées dans des tubes de 10ml après 30 minutes d'incubation à l'abri de la lumière. On prélève 1ml du surnageant auquel on ajoute 3ml de DPPH à la solution (0.004 de DPPH / 100ml de méthanol).
- c) **Expression des résultats :** On fait la lecture par spectrophotométrie UV –visible à 515nm.

Le calcul du pourcentage de l'activité antioxydante se fait comme l'équation suivante :

$$AA(\%) = \frac{(A_0 - A_s)}{A_0} \times 100 \quad (4.4)$$

Avec :

AA% : le pourcentage de l'activité antioxydante

A₀ : l'absorbance de la solution DPPH

A_s : l'absorbance de la solution de DPPH contenant l'échantillon à analyser.

Chapitre 5. Résultats et discussion

Dans ce chapitre seront présentés les différents résultats auxquels cette présente étude a pu aboutir. Les principaux résultats s'articulent autour de :

- ✓ La modification chimique de l'amidon et caractérisation
- ✓ Réduction de la taille jusqu'à l'échelle nanométrique et caractérisations
- ✓ Etude de l'effet de l'incorporation de la spiruline sur l'amélioration des activités biologiques

5.1. Modification de l'amidon :

La modification de l'amidon a été réalisée par réaction d'acétylation avec l'anhydride acétique et en présence de NaOH

a) Mécanisme réactionnel :

La figure ci-dessous illustre le mécanisme réactionnel de la réaction, la fonction hydroxyde a été substituée par un groupement anhydride. Ce dernier permettra un renforcement des propriétés du polymère élaboré.

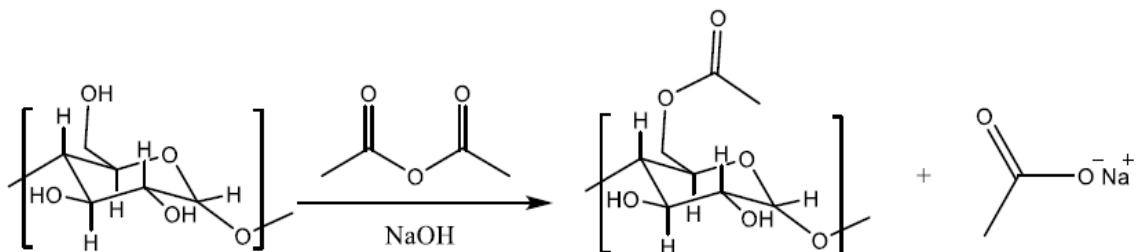


Figure 5.1. Acétylation de l'amidon avec l'anhydride acétique en présence de NAOH

La caractérisation structurale de l'amidon nous permettra de mettre en évidence les nouvelles fonctions qui apparaissent.

b) Analyse par Infra Rouge à Transformée de Fourier :

Les figures ci-après illustrent les spectres infrarouges de l'amidon soluble avant et après modification.

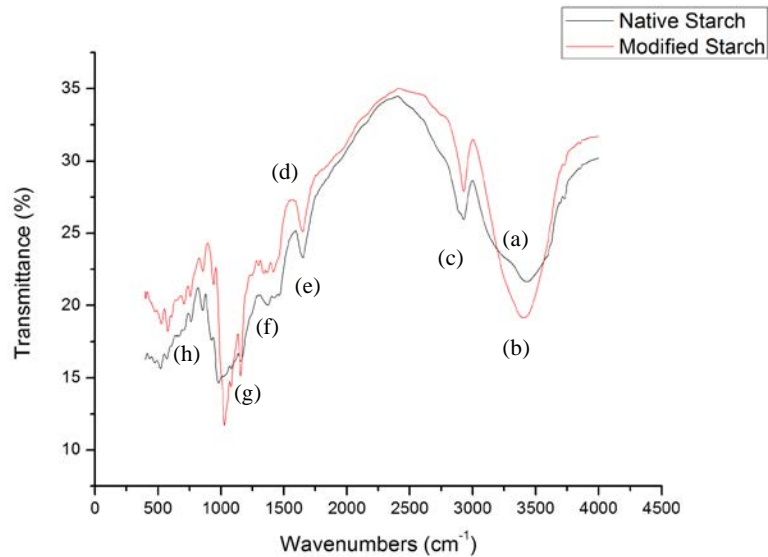


Figure 5.2. : Spectre infrarouge : (a) de l'amidon natif, (b) de l'amidon modifié.

La figure 5.2 montre le spectre FT-IR de l'amidon natif et modifié. Les pics situés à 3310-3330 cm^{-1} représentaient les groupes fonctionnels hydroxyle carbone 2 et 6 dans l'amylase et la structure de l'amylopectine de l'amidon natif. Pendant ce temps, les pics à 1648,53-1650,4 cm^{-1} (Fig.5.2. (d) et (e)) sont attribués à la courbure de la molécule d'eau. La figure confirme aussi l'introduction du groupement acétyle localisé à 1740,64 cm^{-1} dans la structure de l'amidon modifié.

c) Spectrophotométrie UV-Visible :

La méthode par spectroscopie UV-VIS a été utilisée pour la caractérisation de l'amidon modifié en déterminant la longueur d'onde d'absorption maximale

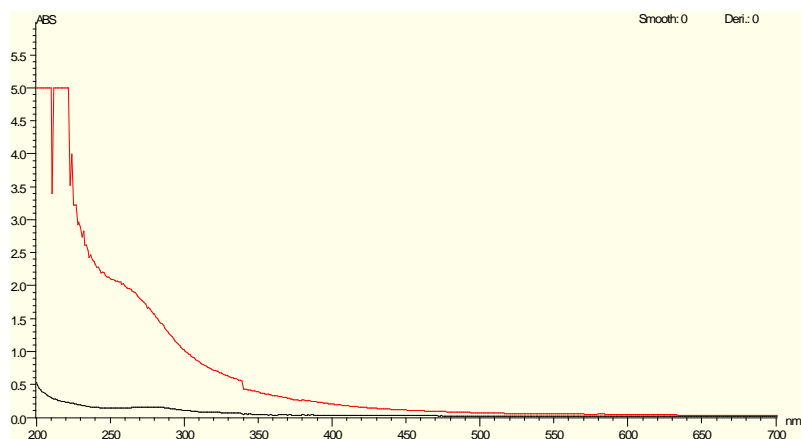


Figure 5.3. : Spectre UV-Visible de l'amidon soluble et de l'amidon soluble modifié.

— Amidon soluble.

— Amidon soluble modifié.

Le tableau ci-après regroupe les résultats à l'issue des analyses par UV-VIS

La transmittance de la lumière d'une solution d'amidon après modification a augmenté de façon remarquable comme mentionné sur le tableau (5.1).

Tableau 5.1.: Valeurs des transmittances de l'amidon natif et modifié.

	Transmittance a 650 nm
Amidon natif	0.193
Amidon modifié	0.185

La transmittance de la lumière d'une solution d'amidon après modification a augmenté considérablement de façon remarquable comme mentionné sur le tableau (5.1). Ce résultat indique que l'introduction du groupe acétyle a réduit la solubilité de l'amidon, et rend difficile sa gélatinisation, cette caractéristique est très importante pour des applications spécifiques.

d) Observation par microscope optique :

Des observations au microscope électronique à balayage au grossissement x 400 a permis de visualiser les morphologies des grains a été faite sur les amidons natifs et modifiés pour apprécier l'influence de l'acétylation sur la forme, la taille et l'intégrité des granules. Ces dernières sont illustrées sur les figures ci-après :

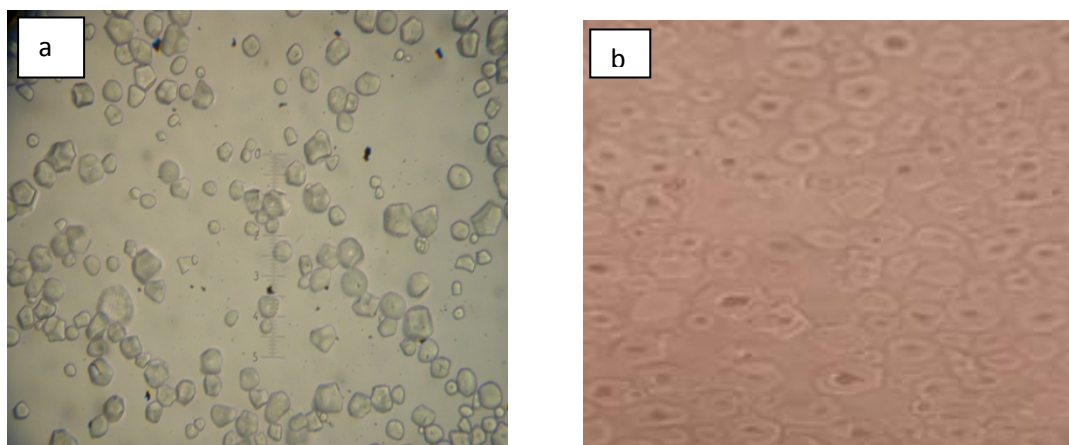


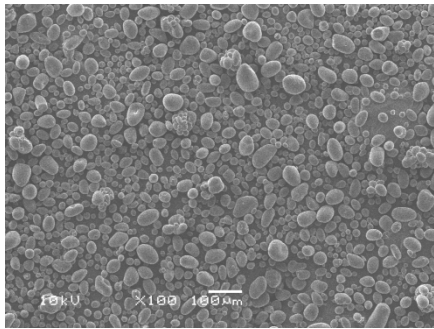
Figure 5.4 : Observation au microscope optique de grains d'amidon ($\times 400$).

a) Amidon natif b) amidon modifié

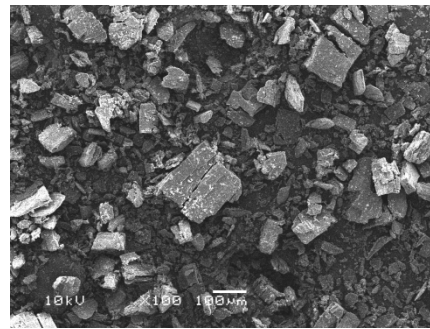
Les granules d'amidon natif sont de petite taille de forme régulière et de faible diamètre par rapport aux grains d'amidon modifié qui présentent des diamètres plus élevés avec des petits granules à l'intérieur de chaque grain. Les morphologies et structure des grains avant et après modification confirment bien le bon déroulement de la réaction.

e) Microscopie électronique à balayage (MEB) :

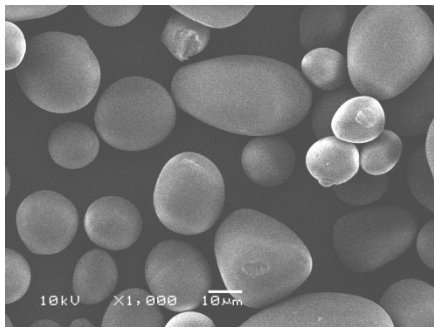
La figure 5.5 illustre les images prises par microscopie électronique à balayage à différents grossissements. Les morphologies des granules d'amidon sont bien visibles et montrent bien la modification chimique.



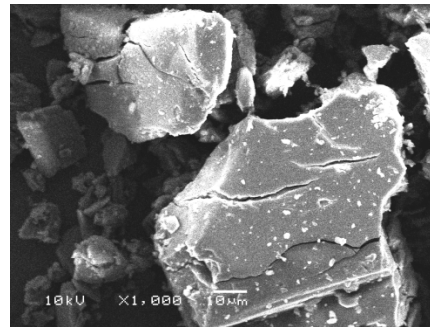
a) 100



b)100



a)1000



b) 1000

Figure 5.5. Micrographies des amidons a) natif b) modifié

On observe sur les images aux deux grossissements des grains sous forme de grosses particules ovales de diamètres similaires dans la plupart des cas et situés entre 12,72 et 63,63. La surface présente ne montre aucune fissure. La modification par acétylation a fait changer complètement la forme, les grains d'amidon de forme régulière ont complètement changés. A un grossissement de 1000, on confirme que les grains ont perdu leur finesse avec la présence de fissures à la surface.

f) Calorimétrie différentielle à balayage :

La modification chimique de l'amidon donne lieu à un nouveau biopolymère ayant des propriétés thermiques différentes en comparaison avec l'état initial. Le comportement thermique a été étudié par DSC. Les thermogrammes illustrés ci-dessous sur la figure 5.6 montre un pic endothermique situé à une température de 83,7°C. Ce pic est situé à 112,9 °C pour l'amidon modifié. Ceci confirme clairement la réaction de modification avec un point de fusion plus élevé et donc une meilleure stabilité.

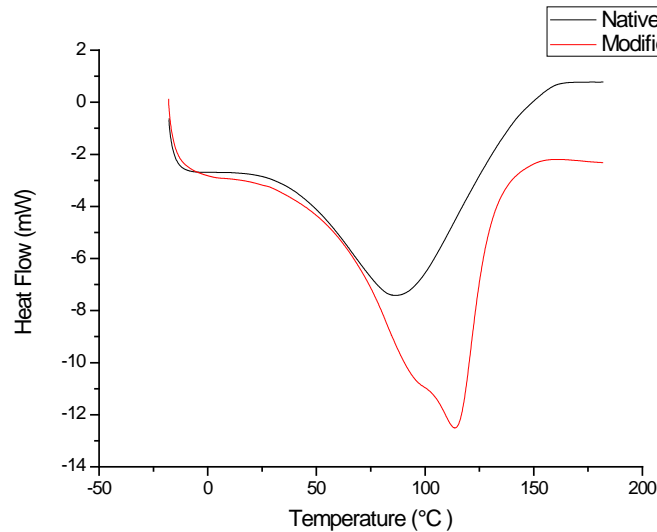


Figure 5.5. Thermogramme de l'amidon natif et modifié

5.2. Caractérisation des nanoparticules :

5.2.1. Diffusion dynamique de la lumière :

Les diamètres moyens ont été confirmés et de taille nanométrique, les résultats ont montré que le diamètre est de 22 nm, ce résultat est très intéressant.

5.3. Caractérisation des films :

a) Aspects : Les films préparés à base d'amidon natifs étaient un peu opalescents, l'introduction de la spiruline confère aux matériaux une belle couleur verdâtres liée principalement à la couleur de la spiruline.

Du point de vue structure, finesse et transparence, les films de taille nanométriques étaient meilleurs.

5.3.1. Le gonflement dans l'eau :

Les résultats de taux de gonflement pour les différents films sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 5.2. : Les taux de gonflement dans l'eau

Film	Le taux de gonflement (%)
Amidon sans spiruline	12.03
Amidon avec 0.25g de spiruline	19.10
Amidon avec 0.5 de spiruline	12.01
Nanoparticule d'amidon	10.10

La perméabilité à l'eau est l'un des plus importantes propriétés des films comestibles, l'une des fonctions principales des emballages pharmaceutique étant d'empêcher ou de réduire le transfert de l'humidité de l'environnement ambiant vers les médicaments. Il peut être utilisé pour prédire la perte ou le gain d'eau dans les médicaments couverts par le film. La perméabilité à l'eau est influencée par de nombreux facteurs tels que l'épaisseur des films, l'humidité et les proportions relatives des composants utilisés dans leur formulation.

Les résultats illustrés sur le tableau montrent bien que les films à base d'amidon n'ont pas absorbé une grande quantité d'humidité, ce résultat montre bien qu'ils peuvent bien être utilisés pour l'emballage pharmaceutique.

Notons aussi que la spiruline n'a pas une grande influence sur le paramètre étudié. Les nanocomposites absorbent moins d'humidité.

5.3.2. Stabilité à la température

Les films élaborés ont été coupés en morceaux de 3 cm (longueur*largeur) et maintenus à température constante pendant 24 h dans une étuve. Après 24h, les films ont été immédiatement pesés.

Les résultats ont montré que pour les températures de 25, 35, 45, les masses des films sont restés intacts. Pour la température de 55°C, une légère diminution de la masse commence à être observée avec un changement minime de l'aspect des films. Notons par ailleurs que pour les films à la taille nanométrique avec spiruline, ce comportement n'a pas été signalé.
















5.3.3. Stabilité à la lumière

Les films élaborés ont présenté un aspect moins agréable sous effet de la lumière UV. Le film à la taille nanométrique avec la spiruline n'a manifesté aucun changement sous irradiation UV. Notons que cette analyse n'était que qualitative pour cette étude par manque de moyens.

5.4. Test de biodégradabilité :

Les résultats du test de biodégradabilité pour chaque film thermoplastique sont représentés dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4. : Résultats des tests de biodégradabilité

T(jours) Films	0	10	30
Amidon sans spiruline			
Amidon avec 0.25g de spiruline			
Amidon avec 0.5g de spiruline			
Nanoparticule d'amidon			
Nanoparticule avec 0.14g spiruline			

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que tous les films ont commencé à se dégrader dès les premiers jours. Il est à noter à la lumière de ces images que les films à base d'amidon à différentes tailles avec la spiruline se dégradent bien et en petits morceaux au bout de 30 jours et ont tendance à disparaître

Ces résultats sont très intéressants dans la mesure qu'ils semblent confirmer que non seulement la spiruline améliore les propriétés biologiques des films mais aussi facilitent la biodégradation selon un mécanisme qui mérite d'être étudié profondément.

Le test de biodégradabilité a été évalué en fonction de la perte de masse, les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 5.5. : La perte de masse de test de biodégradabilité

Film	La perte de masse (%)
Amidon sans spiruline	-82.62
Amidon avec 0.25g de spiruline	-60.74
Amidon avec 0.5g de spiruline	-45.76
Nanoparticule d'amidon	-79.06
Nanoparticule avec 0.14g spiruline	-86.47

A partir de ce tableau, on peut remarquer clairement que la perte de masse est appréciable pour tous les films élaborés.

5.5. Etude du comportement rhéologique

L'évaluation du comportement viscoélastique des films permet de confirmer la possibilité de son utilisation comme matériau d'emballage pharmaceutique et surtout de mettre en évidence ses bonnes propriétés mécaniques

L'étude de l'évolution des deux modules G' et G'' , en fonction de la déformation des films représentant le test de viscoélasticité. La figure ci-après illustre les courbes obtenus pour les différents films élaborés

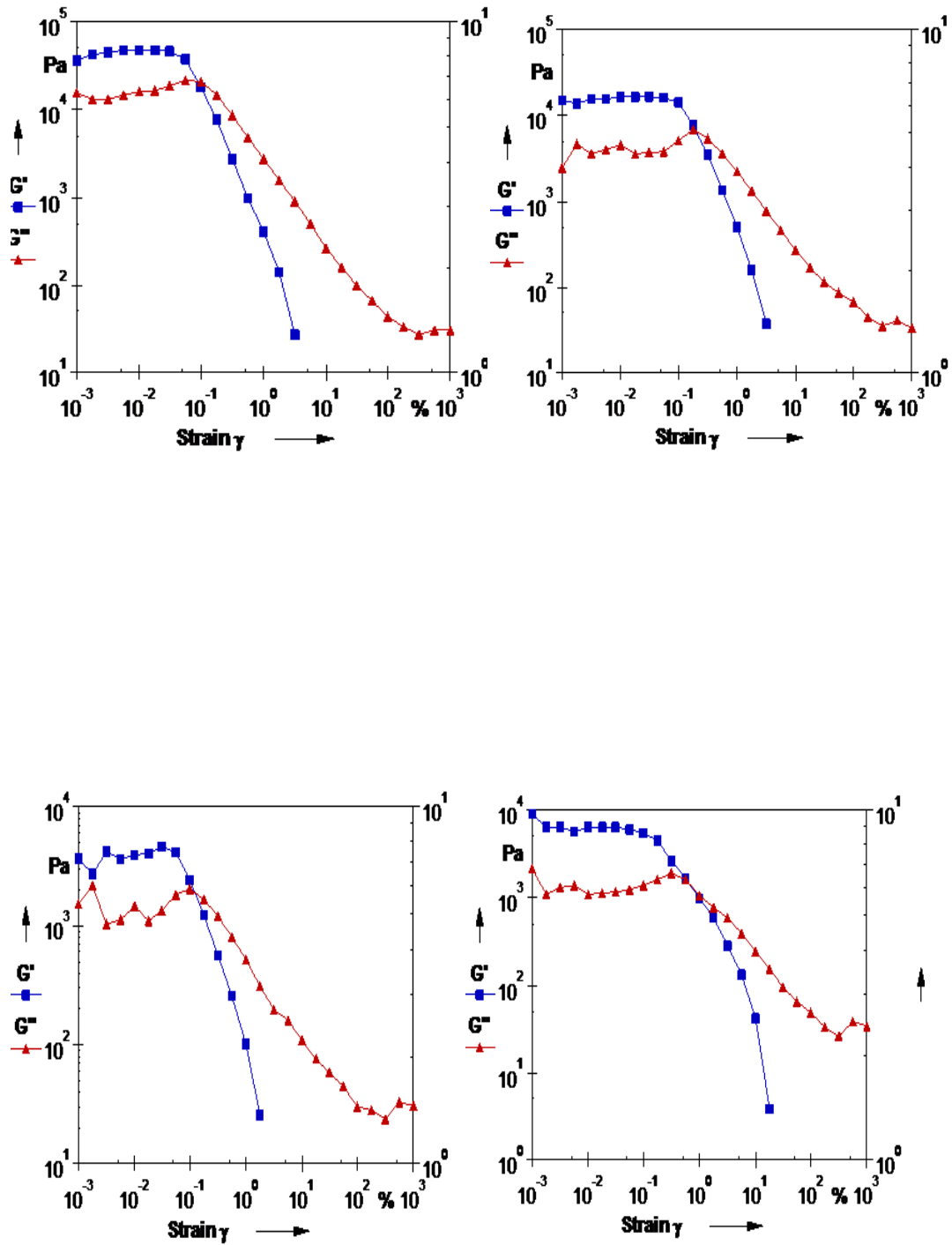


Figure 5.6. Courbes de viscoélasticité des différents films élaborés

- a) Amidon modifié b) Amidon modifié avec 0.5g de spiruline c) les nanoparticules d'amidon d) Amidon modifié avec 0.25g de spiruline

La figure ci-dessus montre bien que les films présentent au début un comportement élastique (G' toujours supérieur à G'') jusqu'à une certaine contrainte de cisaillement où le comportement est modifié et le réseau polymérique devient visqueux (G'' toujours supérieur à

G'). Il a été démontré qu'un fluide viscoélastique est un fluide qui possède à la fois des propriétés de viscosité et d'élasticité.

Il est possible d'expliquer qualitativement ce comportement en supposant que ce dernier présente au repos une structure tridimensionnelle rigide susceptible de résister à des contraintes inférieures au seuil de plasticité ou la contrainte critique. Dès que l'on dépasse cette contrainte, la structure se détruit et prend un comportement plastique.

A noter que les films à la taille nanométrique sont plus résistants. La spiruline n'a aucun effet sur les propriétés mécaniques.

5.5. Evaluation de l'activité biologique :

5.5.1. Tests antimicrobiologiques :

Pour mettre en évidence l'amélioration des activités biologiques par incorporation de la spiruline. Des tests biologiques ont confirmé cet effet. Les résultats sont illustrés sur la tableau et figures ci-dessous.

Tableau VI. 9 : Diamètre des zones d'inhibition en mm des micro-organismes testés.

Micro-organismes testés :	Amidon modifié	Amidon mod+ 0.14 spiruline	Avec 0.5 Spiruline	0.14 Spiru nano
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	5	11	13
<i>Escherichia coli</i>	-	11	15	21
<i>Pseudomonas</i>	-	8	10	21

Ø : Diamètre des zones d'inhibition pour les trois disques imbibés avec l'extrait en (mm).



Figure 5.6. Images de la zone d'inhibition pour les microorganismes testés

D'après les résultats illustrés ci-dessus, on remarque que les films élaborés à base d'amidon modifié auquel on a incorporé de la spiruline manifestent un effet antibactérien remarquable. Ceci est bien justifié par les diamètres d'inhibition observés. L'amidon modifié ne manifeste aucun effet d'inhibition.

L'originalité de ce travail réside dans résultat important qui confirme bien l'hypothèse citée dans la problématique. La spiruline améliore les propriétés antibactériennes des films de par sa nature de cyanobactérie.

5.5.2. Test antioxydant :

Le radical libre DPPH présente une coloration violette, lorsqu'il est piégé par des substances antioxydantes. La forme réduite confère à la solution une coloration jaune pâle, le virage de cette coloration et l'intensité de la décoloration de la solution dépend de la nature, la concentration et la puissance de la substance anti radicalaire.

Le tableau suivant représente les pourcentages d'inhibitions (Pi) de nos matériaux à base d'amidon modifié (**Tableau VI**).

Tableau VI : pouvoir d'inhibition des échantillons des amidons modifiés le DPPH.

Les échantillons	Amidon mod	Avec 0,14 spir	Avec 0.5 spiruline
	Le pouvoir d'ihibition	10,74	71,29

D'après les résultats illustrés sur le tableau ci-dessus, on remarque que l'amidon modifié seul manifeste un léger effet antioxydant de 10.74%. L'incorporation de la spiruline fait augmenter cet effet jusqu'à des valeurs très remarquables atteignant les 83, 92 par ajout de 0.5 mg de spiruline. C'est aussi un résultat très important qui mérite d'être mieux étudié et surtout comprendre le mécanisme mis en jeu pour ce comportement. Ces résultats restent très insuffisants du point de vue qualitatif et quantitatif.

Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif la synthèse et la caractérisation de films à base d'amidon acétylé incorporés de spiruline et présentant des propriétés biologiques et biodégradables. Ces matériaux originaux seront conçus pour l'emballage pharmaceutique et alimentaire et sont respectueuses de l'environnement.

Au terme de l'étude, on peut conclure qu'on a pu atteindre de loin les objectifs visés dans la problématique et qui peuvent être résumés dans les résultats suivants

- ✓ Le procédé chimique de modification de l'amidon est simple et efficace, ceci a bien été mis en évidence par des analyses physico-chimiques et spectroscopiques tels que le FTIR, le MEB, la DSC et l'UV.
- ✓ La réduction de la taille des granules d'amidon modifié à l'échelle nanométrique permet de lui conférer des propriétés mécaniques intéressantes, ceci a été bien justifié par des tests de viscoélasticité.
- ✓ L'incorporation de la spiruline comme additif dans les biomatériaux a présenté une originalité exceptionnelle. La stabilité à la lumière, l'humidité et la température sont très appréciables et encouragent à l'utilisation de ces films pour l'emballage pharmaceutique et alimentaire d'une part et d'autre part les films à base de spiruline se sont montrés plus biodégradables, ce qui est très prometteur en terme de respect de l'environnement.
- ✓ Dans une autre étape, les films à base de spiruline ont présenté des activités biologiques intéressantes. C'est ainsi que les films avec 0.14 mg de spiruline, des activités antibactériennes et antioxydantes intéressantes ont été obtenues.

Enfin, c'est une étude qui a fait le tour de plusieurs disciplines du génie des procédés à savoir les matériaux, nanotechnologies, microbiologie, environnement etc..

Plusieurs résultats ont été trouvés et se sont avérés très intéressants mais qui ont suscité plusieurs interrogations et donc ce travail est très loin d'être achevé, bien au contraire il ouvre l'appétit pour les chercheurs dans ce domaine pluridisciplinaire. On recommande pour la continuité du travail de se focaliser sur les points suivants :

- ✓ Une caractérisation plus profonde sur les structures des amidons modifiés et particulièrement ceux à l'échelle nanométrique.
- ✓ Réaliser une étude détaillée de la stabilité en mettant en relief les paramètres clés qui peuvent avoir une influence
- ✓ Réaliser des études des activités biologiques plus approfondies pour renforcer les résultats et bien justifier l'argument de cet additif

En dernier, ce travail qui donne en premier lieu espoir aux environnementalistes pour se libérer des sacs en plastiques qui sont jetés partout et qui persistent des centaines d'années et aussi aux agriculteurs pour les encourager à la culture de la spiruline qui reste de nos jours non accessible du point de vue économique et dont l'utilisation ne peut être envisageable à grande échelle pour l'immédiat.

Références bibliographique :

- [1] Colonna (P.) – les emballages - . Formation Adria des 21 et 22 mars à, 2001.
- [2] N.ST-PIERRE, B.D.FAVIS, and B.A.RAMSAY, « J.Polym », 38: 647-655, (1997).
- [3] R.L.SHO GREN, R. V.GEENE, and Y. V. WU, J. APPL. « Polym. Sci », 42 :1701-1701, (1991).
- [4] Mme TORINO, « Influence des techniques de séchage sur l'interaction Protéines Amidon », Thèse d'Ingéniera en agronomie, spécialité : Technologie des Industries Agroalimentaires, Institue Nationale Agronomie El-Harrach-Alger (Algérie), (1986-1987).
- [5] K. JAMSHIDI, B. H. HYON, Y. IKADA, « J. Polym », 29: 2229-2234, (1988).
- [6] ANDRE LECLERC, «Impact de la cationicité d'un amidon de maïs sur les propriétés physiques d'un papier», Sciences des pates et papier, Mémoire, L'université du Québec à Trois-Rivières, (Aout 2001).
- [7] D.FRENCH, «Organization of Starch Granules». In: Starch: Chemistry and Technology. 2nd Ed. R.L.WHISLER, J.N.BEMILLER, E.F.PASCHAL, Academic press, Orlando, p. 184-274, (1984).1986.
- [8] Wmzburg ,1986 Modified Starches: Properlies and uses (Wurzburg ,1986.), p. 3-1 6, Boca Raton (Florida), CRC Press Inc.
- [9] De Saussure. T, Sur la conversion de l'amidon, Bull. Pharm., 1814, 6, 499-504.
- [10] Staudinger. H, Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose, Berlin, Germany, 1932, 105-123.
- [11] Carothers W.H, "Collected papers on W. H. Carothers on high polymers." New York,Interscience publisher, 1940.
- [12] Robin. J. P, Mercier. C, Charbonnieres. R, Guilbot. A, Lintnerized straches.Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residue from prolonged acid treatment of potato starch.Cereal Chemistry, 1974, 51, 389–406.
- [13] S.CHAUFFAILLE « Durabilité des assemblages colles : aspects mécaniques et physico-chimiques », 'Thèse de doctorat en Mécanique et Ingénierie'', Université du Bordeaux I, France, 24 mars 2011.
- [14] B. BOURSIER, « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires », Techniques de l'Ingénieur, (2005).
- [15] O.B. WURZBURG, « Modified starches: Properties and Uses », CRC Press, Florida,U.S.A., pp. 13-15, (1986).

- [16] DETIC, « Le Petit Manuel des Colles et Mastics », Association BelgoLuxembourgeoise des producteurs et des distributeurs de savons, cosmétiques, détergents, produits d'entretien, d'hygiène et de toilette, colles, produits et matériel connexes, (décembre 2004)
- [17] Hj ennstad E.T., 1973. "Starch hydroxyethyl ether and other starch ethers" dans Industrial Gums - Polysaccharides and their derivatives (Whistler R.L., BeMiller, Eds.), p. 60 1- 612, New York and London, Academie Press.
- [18] Zallie J.P., 1989. "The Role and Function of Specialty Starches in the Confection Industry". Technical Articles, National Starch and Chemical Corporation.
- [19] Ho F.F.L. , Kohler R.R., Ward G.A., 1972. "Determination of Molar Substitution and Degree of Substitution of Hydroxypropyl Cellulose by Nuclear Magneti c Resonance Spectrometry". Anal. Chem. , vol. 44, p. 178-1 81.
- [20] Chowhury J.K., 1924. "Esters of polysaccharides with hydroxy acids". Biache m. Z. , vol.76, p. 148.
- [21] Hofreiter B.T., 1986. "Miscell aneous modifications" dans Modified Starches: Properties and uses (Wurzburg O.B., Ed.), p. 179-1 96, Boca Raton (Florida), CRC Press Inc.
- [22] Kragten E.A., Leefl ang B.R., Kamerling J.P., Vliegenthart J.F.G., 1992. "1 H-N.m.r.spectroscopy of 0 -carboxymethyl deri vatives of D-glucose ". Carbohydr. Res., vol. 228, p.433-437.
- [23] Trubiano P.C., 1986. "Succinate and substituted succinate derivatives of starch" dans Modified Starches: Properties and uses (Wurzburg O.B., Ed.), p. 131-147, Boca Raton (Florida), CRC Press Inc.
- [24] Jarowenko W., 1986. "Acetylated starch and miscell aneous organic esters" dans Modified Starches: Properties and uses (Wmzburg O.B., Ed.), p. 55-77, Boca Raton (Florida),CRC Press Inc.
- [25] D. MONNET, « Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amy lacés par sélection et/ou modifications structurales dirigées », Université de Reims ChampagneArdenne, (2008)
- [26] **Mouritsen G.** (2015).Algues marines, p 38.
- [27] **Saunders W (1966).** Cultural ecology of nuclear measomercica, in john a.graham ed.ancient mesomerica : selected reading, peek publications.

- [28] **Jean-Paul Jourdan. (1999).** Cultivez votre spiruline revue, Antenna Technology, p .125.
- [29] **Girardin C et Schwitzgebel V. (2007).** Diabete de type 2 en pediatrie : diagnostic et prise en charge''. *Rev Med Suisse.*, 3: 1001 - 1006.
- [30] Leonard J., et Compere P., 1967. Spirulinaplatensis (Gom.) Geitler, algue bleue de grande valeur alimentaire par sa richesse en protéines., 37 (1): p. Suppl. 23 p.
- [31] Christian Tal Schaller., 2002. L'alimentation plaisir: se nourrir et se régénérer agréablement et naturellement. Page 135.
- [32] Hélène Franconie., Monique Chastanet et François Sigaut., 2010. Couscous, boulgour et polenta: Transformer et consommer les pâtes. Page 86.
- [33] Sébastien SGUERA .,2008. Spirulinaplatensis et ses constituants, intérêts nutritionnels et activités thérapeutiques. Université Henri Poincaré - Nancy 1.faculte de pharmacie. P : 5 ; 175.
- [34] Antenna Technologies., Malnutrition. Spiruline : quelques bases scientifiques [en ligne]. c2004-2007 [consulté le : 5/11/2006.]. Disponible sur : <http://www.antenna.ch/documents/biologie.pdf>
- [35] Objectif Sciences., Les spirulines pour la science, la santé et le développement [en ligne]. [Consulté le : 6/11/2006]. Disponible sur : <http://asso.objectif-sciences.com/Fiche-Pedagogique-Les-spirulines-pour-la-sciencela-sante-html>.
- [36] Sodelac., 2000. Etude de pré faisabilité du développement de la production de spirulines. République du Tchad. Ministère de l'Agriculture. Tractebel Consult (Belgique). Financement : Fond Africain de Développement. Contrat N 003/SODELA C/99.
- [37] Loïc Charpy., Marie José Langlade et Romain Alliod., 2008. La Spiruline peut-elle être un atout pour la santé et le développement en Afrique ? Marseille. Page ; 6 ; 7 ; 12 ; 28 ; 19 ; 20.
- [38] Isabelle TABUTIN., Pierre-Yves GOUESIN et Pierre MOLLO, 2002. La spiruline contre la malnutrition ». (Maduraï - Inde) Avril 2002. Page ; 11 ; 14 ; 12 ; 13 ; 19 ; 20.
- [39] Loïc Charpy., Marie José Langlade et Romain Alliod., 2008. La Spiruline peut-elle être un atout pour la santé et le développement en Afrique ? Marseille. Page ; 6 ; 7 ; 12 ; 28 ; 19 ; 20.

- [40] Balloni W., Tomasselli S., Giovannetti and Margheri M. C., 1980. Biologia fondamentale del genere *Spirulina*, in Materassi R. (ed) Prospective della coltura di *Spirulina* in Italia. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome: 49-85
- [41] Zarrouk C., 1966. Contribution à l'étude d'une cyanophycée: influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de *Spirulina maxima* (Setch et Gardner) Geitler Thèse Doctorat Faculté des Sciences. Université de Paris.
- [42] Hudson-BJF ET Karis-IG., 1974. The Lipids of the Alga *Spirulina*. J. Sci. Fd. Agric. 25, 759-763.
- [43] Falquet J., Hurni JP., 2006. Spiruline, Aspects Nutritionnels. Antenna Technologies: 41 p. (<http://www.antenna.ch/malnutrition/aspects-nutritionnels.html>)
- [44] Challem-JJ., Passwater-RA., Mindell-EM 1981. *Spirulina*. Keats Publishing, Inc. New Canaan, Connecticut. Nippon Ink & Chemicals., 1977. "Spirulina". Bull Tech Dye Nippon.
- [45] Lee J.-B., Hayashi T., Hayashi K., Sankawa U., Maeda M., Nemoto T., Nakanishi H., 1998. Further purification and structural analysis of calcium spirulan from *Spirulina platensis*. Journal of natural products. vol. 61, no9, pp. 1101-1104.
- [46] Lee J.B., Hayashi T., Hayashi K., Sankawa U., 2000. Structural Analysis of Calcium Spirulan (Ca-SP)-Derived Oligosaccharides Using Electrospray Ionization Mass Spectrometry. J. Nat. Prod., 63 (1), 136 -138.
- [47] Pierlovisi C., 2007. L'Homme et la Spiruline: Un avenir commun? Composition chimique, intérêts alimentaires et activités biologiques. Paris V- René Descartes, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Paris (162).
- [48] Jochimsen EM., Carmichael WW., An J., Cardo D., Cookson ST., Holmes CEM., Antunes MBC., Melo Filho DA., Lyra TM., Barreto V., Azevedo SMFO., Jarvis WR 1998. Liver failure and death following exposure to microcystin toxins at a hemodialysis center in Brazil. The New England Journal of Medicine 36: 373-378
- [49] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Emballage> consulté 16 avril 2017
- [50] Campbell, G.A., Vallejo, E., 2015. Primary packaging considerations in developing medicines for children: oral liquid and powder for constitution. J. Pharm. Sci. 104 (1), 5262.

- [51] Kassarian, O.K., Bello, N., Bix, L., Burgess, G., Linz, J., 2014. Examining the effect of secondary packaging on microbial penetration into sterile medical device trays. *J. Appl. Packag. Res.* 6 (1), 2.
- [52] Kerry, J.P., 2014. New packaging technologies, materials and formats for fast-moving consumer products, *Innovations in Food Packaging*, second ed. Elsevier.
- [53] Tiwari, B.N., 2016. Current aspect of pharmaceutical packing materials, importance and it's future trend. A review. *Int. J. Chem. Pharm. Anal.* 3 (1).
- [54] Smith, R. (2005). *Biodegradable polymers for industrial applications*. Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 531p.
- [55] Yu, L. (2009). *Biodegradable Polymers Blends and Composites from Renewable Ressources*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 487p.
- [56] Tiré de preventpack, 2012, p.1
- [57] American Society for Testing and Materials (ASTM) (2012). *Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities*. West Conshohocken, ASTM International, 3p. (D6400-12).
- [58] Recyc-Québec (2007). Avis sur les sacs d'emplettes-Évaluation de leur impact environnemental. *In Recyc-Québec. Site de Recyc-Québec*, [En ligne]. <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/MICI/AvisSacsEmplettes-RQ-2007.pdf> (Page consultée le 31 juillet 2012).
- [59] Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S.E. and Singh, S.P. (2007). Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. *Macromolecular Journals*, vol. 7, n° 3, p. 255-277.
- [60] European Bioplastics (2009). Position paper – July 2009 – "Oxo-biodegradable" plastics. *In European Bioplastics. Site de l'European Bioplastics*, [En ligne]. http://en.europeanbioplastics.org/wp-content/uploads/2011/04/pp/Oxo_PositionsPaper.pdf (Page consultée le 5 août 2012).
- [61] Mulot, R. (2007). La vérité sur les plastiques biodégradables. *Sciences et avenir*, n° 725, p. 8-17.
- [62] PHILLIPS, D. L., HUIJUM, L., DUOHAI, P. & HAROLD, C., (1999). General application of Raman spectroscopy for the determination of level of acetylation in modified starches. *Cereal Chemistry*. 76: 439–443.
- [63] « Hydrochloric acid solution » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la BGIA (organisme allemand responsable de la sécurité et

de la santé autravail)

- [64]** Chin-San Wu, “Preparation, Characterization, and Biodegradability of Renewable Resource Based Composites from Recycled Polylactide Bioplastic and Sisal Fibers”, Wiley Online Library, July 2011, p349.