

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



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de génie des procédés

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème :

Étude rhéologique et caractérisation de solutions de biopolymères :
Application au chitosane et Chitosane / Gélatine

Présenté par :

Amrane Safa

Allouani Safia

Sous la direction de :

Dr. CHOUARFA Fella

Juillet 2021



Remerciement

En tout premier lieu, nous remercions ALLAH, tout miséricordieux de nous avoir illuminées le chemin vers le savoir et la science et de nous avoir donnés la force et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à remercier très chaleureusement notre plus profonde gratitude notre plus grand respect à notre

Encadreur

M^m : CHOUARFA FELLA, qui nous a aidés et guidés, nous vous remercions d'avoir été toujours présent et nous avoir suivis régulièrement pour la réalisation de ce travail, pour sa gentillesse, ces conseils précieux et ces encouragements.

Nous présentons notre plus grand respect à monsieur Pr : BENHAMZA Mohamed El Hocine chef de laboratoire de l'analyse industrielle et génie des matériaux qu'il nous soit permis, à cette occasion, de lui exprimer nous profonde gratitude et nous très sincère reconnaissance pour son apport scientifique remarquable, ses précieuses directives.

Nous tenons aussi à présenter nos sincères remerciements : Aux membres du jury en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir pour leurs critiques.

Enfin, nos remerciements s'adressent à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Je commence ma dédicace au nom du dieu et le salut sur
Mohamed le messager de dieu.*

Je dédie ce travail

*À ma famille, elle qui m'a dotée d'une éducation digne. Son
amour a fait de moi ce que Je suis aujourd'hui.*

*Particulièrement à ma mère, pour le goût à l'effort qu'elle a
suscité en moi de par sa rigueur.*

*À celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant la
volonté fait toujours les grandes femmes, ...Mon père.*

*À mes chers frères et mes chères sœurs pour leur aide,
soutien moral, leur encouragement et le support tout au long
de mes études. À eux tous, je souhaite un avenir plein de
joie, de bonheur et succès, sans oublier les petits de la famille.*

*À mes plus chères amies : CHAYMA, IKRAM et mon
binôme dans ce mémoire SAFIA.*

*À tous ceux qui me connaissent de près ou de loin et qui
m'ont encouragée et soutenue. À toute ma famille et tous qui
m'aime et que j'aime.*

Safa

Dédicace

*Je commence ma dédicace au nom du dieu et le salut sur
Mohamed le messenger de dieu.*

J'ai l'honneur de dédie ce modeste travail à vous :

*Mon grand-père et ma grand-mère, que dieu leur fasse
miséricorde.*

*Mes chers parents qui m'ont dirigé et suivi pondent toutes
mes années d'études, vous êtes toujours là à me consoler, me
soulager et m'encourager, mes chers vous êtes 'La cause de
ma réussite dans la vie'.*

*Je ne pourrai jamais oublier d'exprimer ma profonde
gratitude à :*

Mes adorables sœurs : Hadjer, Nessma, Sara.

Mes chères amies : Khawla et Chayma.

Mon binôme : Safa.

Tous ceux qui m'aiment.

Tous ce que j'aime.

Safia

SOMMAIRE

Remerciement

SOMMAIRE	i
<i>Liste des figures</i>	v
<i>Liste des tableaux</i>	vii
Liste des abréviations	viii
Introduction Générale.....	1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYSACCHARIDES : CHITOSANE

I.1. Introduction.....	3
I.2. Les polysaccharides	3
I.2.1. Classification des polysaccharides.....	3
I.2.2. Propriétés des polysaccharides	4
I.2.2.1. Propriétés physiques	4
I.2.2.2. Propriétés rhéologiques	4
I.2.3. Types des polysaccharides.....	5
I.2.3.1. Polysaccharides neutres	5
I.2.3.2. Polysaccharides anioniques	5
I.2.3.3. Polysaccharides cationiques.....	5
I.2.4. Les applications des polysaccharides	6
I.3. Le chitosane	6
I.3.1. La chitine	7
I.3.2. Sources de chitosane	8
I.3.3. Production du chitosane	9
I.3.3.1. Déminéralisation	9
I.3.3.2. Déprotéinisation	9
I.3.3.3. Décoloration	9
I.3.3.4. Désacétylation.....	10
I.3.4. Propriétés du chitosane	12
I.3.4.1. Propriétés physico-chimiques	12
I.3.4.2. Propriétés biologiques du chitosane	13
I.3.5. Modification du chitosane	13
I.3.6. Les applications du chitosane	14
I.3.6.1. Domaine biomédical	14

I.3.6.2. Domaine agroalimentaire	15
I.3.6.3. Domaine d'agriculture	15
I.3.6.4 Domaine des matériaux	15
I.3.6.5. Domaine des cosmétiques	16
I.3.6.6. Domaine des traitements des eaux	16
I.4. Conclusion	16
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	17

CHAPITRE II GÉNÉRALITÉS SUR LES PROTÉINES : GÉLATINE

II.1. Introduction	20
II.2. Généralités sur les protéines	20
II.2.1. Description du collagène	20
II.2.2. Description de la gélatine	20
II.3. La gélatine	21
II.3.1. Du collagène à la gélatine	21
II.3.2. Composition et structure de la gélatine	22
II.3.3. Effet de la température sur la gélatine	22
II.3.4. Solubilité et gonflement	23
II.3.5. Contrôle qualité de la gélatine	23
II.4. Utilisations de la gélatine	24
II.4.1. Industrie pharmaceutique	25
II.4.2. Industrie alimentaire	25
II.4.3. Industrie photographique moderne	25
II.4.4. Autres utilisations de la gélatine	25
II.5. Conclusion	26
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	27

CHAPITRE III MÉLANGE DE POLYMÈRES ET CONCEPTS RHÉOLOGIQUES

III.1. Introduction	29
III.2. Mélange de polymères	29
III.2.1. Importance de mélange des polymères	29
III.2.2. Intérêt des mélanges protéines-polysaccharides	30
III.2.3. Paramètres influençant la formation des mélanges protéines polysaccharide	30
III.2.3.1. Influence du pH et de la force ionique	31
III.2.3.2. Influence du poids moléculaire	31

III.2.3.3. Influence de la température et de la pression	32
III.3. Concepts fondamentaux de rhéologie	32
III.3.1. Définition de la rhéologie	32
III.3.2. Rhéométrie et rhéomètres	32
III.3.3. Régimes d'étude	33
III.3.3.1. Étude en régime permanent.....	33
III.3.3.2. Étude en régime oscillant	35
III.3.4. Paramètres influant sur la viscosité d'un fluide	37
III.3.4.1. Température.....	37
III.3.4.2. Temps.....	37
III.3.4.3. Pression.....	37
III.3.5. Comportement à l'écoulement, courbe d'écoulement et courbe de viscosité ...	38
III.3.5.1. Fluide newtonien.....	38
III.3.5.2. Fluide non newtonien	39
III.4. Conclusion	39
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	40

CHAPITRE IV MATÉRIELS ET MÉTHODES

IV.1. Introduction.....	42
IV.2. Matériels	42
IV.3. Extraction du chitosane	43
IV.3.1. Prétraitement.....	43
IV.3.2. Déminéralisation	44
IV.3.3. Déprotéinisation	45
IV.3.4. Décoloration (blanchiment).....	45
IV.3.5. Désacétylation.....	46
IV.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge	46
IV.5. Détermination du degré de désacétylation (DDA)	47
IV.6. Préparation des solutions	47
IV.7. Étude rhéologique	48
IV.8. Conclusion	49

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Introduction	50
V.2. Le chitosane.....	50

V.2.1. Test de solubilité	50
V.2.2. Caractérisations par Infrarouge (IR-TF).....	51
V.2.3. Détermination du DDA	52
V.2.4. Comportement rhéologique de la solution de chitosane	52
V.2.4.1. Effet de la concentration	52
V.2.4.2. Effet de la température	54
V.3. La gélatine	56
V.3.1. Test de solubilité	56
V.3.2. Caractérisation par Infrarouge (IR-TF)	57
V.4. Mélange chitosane / Gélatine	58
Conclusion générale	61

Annexe

Résumé

Abstract

ملخص

Liste des figures

Figure I.1 : Molécules de la cellulose (a), de la chitine (b) et du chitosane (c).	7
Figure I.2: Différentes Sources du chitosane.	8
Figure I.3: Procédé d'extraction de la chitine et du chitosane.	11
Figure I.4 : Différentes formes du chitosane.....	14
Figure I.5 : Application du Chitosane dans le domaine biomédical	15
Figure II.1: Structure chimique de la gélatine.....	22
Figure II.2: Équilibre de charges au point isoélectrique	24
Figure III.1: Paramètres physicochimiques influençant la coacervation complexe dans un Système protéines-polysaccharides.	31
Figure III.2 : Cisaillement dans le cas du modèle à deux plaques	34
Figure III.3 : Profil d'une vitesse de cisaillement.....	35
Figure III.4 : Variation des composantes du module viscoélastiques d'un matériau polymère, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation	37
Figure III.5 : Rhéogramme des fluides newtoniens.	38
Figure III.6 : Rhéogramme des fluides non newtoniens.	39
Figure IV.1 : <i>Parapenaeus longirostris</i> (crevettes).....	42
Figure IV.2 : Étape de Prétraitement.....	43
Figure IV.3 : Les carapaces après séchage et broyage.....	44
Figure IV.4 : Étape de déminéralisation des carapaces de crevette par HCl.	44
Figure IV.5 : Déprotéinisation de la poudre.	45
Figure IV.6 : Blanchiment de la chitine.	45
Figure IV.7 : Poudre de chitine.....	45
Figure IV.8 : Poudre blanche du chitosane.....	46
Figure IV.9 : Spectromètre IR-TF Nicolet iS10 (ThermoFischer Scientific).....	47
Figure IV.10 : Dispositif expérimental de l'étude rhéologique.	48
Figure V.1 : Test de solubilité de chitosane (a) et chitine (b).	50
Figure V.2 : Spectres infrarouges de chitosane (a) ; après déprotéinisation (b) et après déminéralisation (c).	51
Figure V.3: Évolution de la viscosité de la solution de chitosane à différentes concentrations.....	53
Figure V.4: L'évolution de la contrainte de la solution de chitosane à différentes concentrations.....	54

Figure V.5: Effet de la température sur l'évolution de la viscosité du solution de chitosane (2%).	55
Figure V.6: Effet de la température sur l'évolution de la contraint de la solution de chitosane (2%).	55
Figure V.7: Le module G' et G'' en fonction de la fréquence.	56
Figure V.8: Test de solubilité de gélatine dans l'eau chaude (a) et froide (b)	57
Figure V.9: Spectre infrarouge de la gélatine.	57
Figure V.10: La viscosité du mélange chitosane/gélatine à différentes proportions en fonction de la vitesse de cisaillement.	59
Figure V.11: Les modules G' et G'' des mélanges chitosane/gélatine.	60

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Origine des principaux polysaccharides	4
Tableau II.1 : Exemples de Blooms par application	23
Tableau III.1 : Exemples d'application des complexes protéines-polysaccharides	30
Tableau IV.1 : Caractéristiques des produits utilisés.	43
Tableau V.1 : Les solutions de chitosane.....	52
Tableau V.2 : Proportions de mélange chitosane/gélatine.....	58

Liste des abréviations

symbole	Signification
C	Concentration
Chi	Chitosane
DDA	Degré désacétylation (%)
e	Épaisseur
EDTA	Acide éthylène-diaminetétra-acétique
F	Force de frottement
f	Fréquence en(Hz)
FITR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
Gél	Gélatine
G'	Module de conservation (en Pa)
G''	Module de perte (Pa)
G*	Module de cisaillement complexe (sans unité)
N	Newton
P	Pression en (Pa)
Pa	Pascal
pIE	Point isoélectrique
PM	Poids moléculaire
S	Surface
T	Température
t	Temps
u	Déplacement
τ	Contrainte de cisaillement (en Pa)
γ	Déformation de cisaillement (Sans unité)
$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement (en S ⁻¹)
η	Viscosité dynamique (en Pa.s)
η_a	Viscosité apparente dépendant (en Pa.s)
δ	L'angle de phase
ω	Déformation sinusoïdale de pulsation

INTRODUCTION



Introduction Générale

« Biopolymères », un terme couramment utilisé pour les polymères qui sont synthétisés par des organismes vivants. Les biopolymères proviennent de sources naturelles comme l'amidon, la cellulose et les alginates, ils sont biologiquement renouvelables, biodégradables et biocompatibles.

Les polysaccharides sont les biopolymères les plus abondants sur terre et dans les océans, leurs propriétés rhéologiques (gélifiant, stabilisant, émulsifiant et épaississant) sont mises à profit dans l'industrie pétrolière, l'agro-alimentaire, la cosmétique, les peintures, les adhésifs et les biomatériaux... leur bonne biocompatibilité confère à ces biomolécules des vastes possibilités d'utilisation dans l'industrie en général et plus spécialement l'industrie chimique ainsi que l'industrie pharmaceutique et médicale. Un intérêt particulier est maintenant porté aux polysaccharides polyfonctionnels ayant une application indiscutable dans les domaines biomédicaux.

Les mélanges polysaccharides/protéines présentent un grand intérêt en raison de leurs applications étendues dans l'industrie qui ne cessent de croître. Le polymère qui fait l'objet de ce travail est le chitosane, c'est l'un des polysaccharides adhésifs cationiques le plus souvent étudié. Il représente la forme partiellement ou totalement désacétylée de la chitine provenant des carapaces des animaux marins. Le chitosane est biodégradable, biocompatible, non toxique et possède des différentes propriétés fonctionnelles intéressantes.

La gélatine est le deuxième biopolymère utilisé dans cette étude, c'est une protéine dérivée du collagène. Elle représente un hydrocolloïde avec des avantages distinctifs de biodégradabilité, non toxicité, biocompatibilité et son faible coût. Les applications de la gélatine dans les domaines alimentaire, pharmaceutique et les industries photographiques sont généralement attribuées à sa bonne capacité de formation de film. Cependant, ces applications peuvent être entravées en raison de ses propriétés mécaniques relativement médiocres.

L'amélioration des propriétés physiques de la gélatine a attiré une grande attention des scientifiques, elle nécessite une modification chimique ou un traitement enzymatique, mais la toxicité et le coût élevé de certains agents chimiques et enzymatiques limitent leurs applications dans les mélanges. L'incorporation de la gélatine avec d'autres biopolymères est une technique efficace pour améliorer ses propriétés mécaniques.

Des nouvelles études montrent que les propriétés fonctionnelles d'un mélange chitosane-gélatine sont plus améliorées que celles d'un biopolymère pris individuellement à cause des interactions moléculaires.

Suite aux études précédentes, nous avons effectué cette recherche afin d'étudier le comportement rhéologique des biopolymères (chitosane/gélatine), et de leur mélange.

L'objectif de ce travail est de caractériser les propriétés rhéologiques des solutions de chitosane préparées, d'apporter des explications quant aux effets de paramètres tels que la température et la concentration, et d'étudier le comportement rhéologique du mélange chitosane/gélatine à différentes proportions pour démontrer l'amélioration des propriétés rhéologiques d'un système mixte.

Notre étude a été réalisée au niveau du laboratoire d'analyse industrielles et génie des matériaux LAIGM « université de Guelma », au cours de cette étude, nous avons essayé de mettre un volet de recherche concernant la préparation d'un biopolymère et des analyses rhéologiques.

Notre travail, se compose principalement de cinq chapitres :

- ***Le premier chapitre*** aborde des généralités sur les polysaccharides, en particulier le chitosane, ses propriétés et ses nombreuses applications.
- ***Le seconde chapitre*** présente les caractéristiques, les propriétés et les applications de la gélatine.
- ***Le troisième chapitre*** présente le mélange des polymères et les notions générales de la rhéologie, ainsi que la rhéologie des matériaux fluides et ses comportements en écoulement de cisaillement permanent et oscillatoire.
- ***Le quatrième chapitre*** expose le matériel utilisé et décrit les méthodes adoptées pour la réalisation des essais.
- ***Le dernier chapitre*** présente et discute les résultats obtenus

En conclusion, nous rappellerons l'essentiel des résultats obtenus.



***CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉS SUR LES
POLYSACCHARIDES :
CHITOSANE***

I.1. Introduction

I.2. Les polysaccharides

I.3. Le chitosane

I.4. Conclusion

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous essayerons de donner un aperçu général sur les polysaccharides et en particulier sur le chitosane. Puis, nous présentons ses méthodes de préparation, ses propriétés et ses domaines d'application.

I.2. Les polysaccharides

Les polysaccharides qui sont appelés les polyosides ou les glucanes sont des longues chaînes polymères de monosaccharides liés entre eux par des liaisons glycosidiques pour avoir la configuration α ou β , et sans taille moléculaire définie. Ces chaînes peuvent être :

- Linéaires : cellulose ;
- Ramifiés : gomme arabique, amylopectine, dextrane, hémicellulose ;
- Mixtes : amidon ;

Ils sont composés de plus de dix polysaccharides pouvant compter plusieurs milliers d'unités et avoir des poids moléculaires considérables^[1].

On distingue deux catégories de polysaccharides :

➤ Homopolysaccharides

Les homopolysaccharides peuvent être classés en fonction de la nature de leur unité monosaccharide. Par exemple, les glucanes sont des polymères de glucose et les alactanes sont des polymères de galactose^[2].

➤ Hétéropolysaccharides

Les hétéropolysaccharides comportent comme leur nom l'indique, plusieurs types d'oses et jouent un rôle important dans le tissu de soutien et la matrice extracellulaire de l'organisme. Ils constituent de longues chaînes d'oses indépendantes ou liées à un noyau protéique. Dans ce dernier cas, le volume de la chaîne osidique est bien plus important que celui de la partie protéique^[3].

I.2.1. Classification des polysaccharides

Les animaux, les plantes ou encore les microorganismes (bactéries, champignons) renferment de nombreux composés à structures chimiques diverses, souvent appelés métabolites secondaires. Ces molécules possèdent des propriétés variées intéressantes (antimicrobiennes, antioxydantes, antivirales et autres) qui sont parfois impliquées dans le mécanisme de défense de l'organisme qui les contient. Le tableau I.1 montre l'origine des principaux polysaccharides^[4].

Tableau I.1 : Origine des principaux polysaccharides ^[5].

Origine des polysaccharides	Polysaccharides
Végétale	Amidon
	Cellulose
	Pectines
Algale	Alginates
	Agar-agar
	Carraghénanes,
Animale	Héparines
	Chondroïtine
	Chitine
Microbien	Dextranes
	Xanthanes

I.2.2. Propriétés des polysaccharides

I.2.2.1. Propriétés physiques

La nature des polysaccharides influence fortement leurs propriétés physiques dans le domaine alimentaire ce sont les propriétés en solution qui revêtent la plus importance en milieu aqueux les molécules linéaires forment généralement des solutions plus visqueuses que les molécules branchées car elles ont un volume hydrodynamique plus important.

La viscosité d'une solution est une fonction de la taille de la structure des molécules, la structure des molécules influence leur flexibilité ou leur rigidité, par exemple la rotation autour des liaisons glycosidiques, et ainsi la forme que la molécule adoptera en solution ^[6].

I.2.2.2. Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques des polysaccharides (gélifiants, stabilisants, émulsifiants, épaississants ...etc.) sont mises à profit dans l'agroalimentaire, l'industrie pétrolière, le cosmétique, les peintures, les adhésifs, les biomatériaux ...etc. leur biocompatibilité confère à

ce groupe de biomolécules de vaste possibilité d'utilisation dans l'industrie, particulièrement dans l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique et médicale ^[7].

I.2.3. Types des polysaccharides

En général, on distingue trois types essentiels de polysaccharides :

I.2.3.1. Polysaccharides neutres

Les polysaccharides neutres peuvent provenir de différentes sources que ce soit animales, végétales (notamment algales) et bactériennes, elles présentent des structures et des caractéristiques variées. Pour améliorer ou modifier les propriétés physico-chimiques et/ou biologiques des polysaccharides neutres, il convient de fonctionnaliser le polymère en utilisant les seules fonctions alcool présentes. Parmi ce type des polysaccharides on a l'amidon, la cellulose, la gomme de guar et le pullulane ^[8].

I.2.3.2. Polysaccharides anioniques

Ce sont des révélés capables de s'autoassembler pour former des hydrogels réticulés acides ou ioniques avec des propriétés mécaniques intéressantes, elles sont considérées comme des candidats idéaux avec ou sans fonctionnalisation chimique. Ces polysaccharides comme l'acide hyaluronique, l'alginate de sodium et la carraghénane sont composés de sucre carboxylés (COO⁻) qui sont des groupes réactifs spécifiques largement décrits dans la littérature pour être facilement fonctionnalisés par un procédé chimique ou enzymatique afin de générer des structures d'hydrogel intéressantes avec des applications biomédicales en génie tissulaire ^[9].

I.2.3.3. Polysaccharides cationiques

Les polysaccharides cationiques ou bien polymères cationiques signifient toute molécule chargée positivement, pharmacologiquement acceptable, formées d'unités répétitives (comprenant des homopolymères, des copolymères et des homopolymères), qui peut être linéaire, ramifiée ou réticulée. Ces polysaccharides sont des matériaux naturels ou semi-naturels, non toxiques, biodégradables et biocompatibles qui peuvent être modifiés pour des propriétés physico-chimiques améliorées ^[10].

➤ La chitine et le chitosane

La chitine et le chitosane sont des polysaccharides cationiques issus du processus de transformation des coproduits de la plupart des invertébrés marins (les carapaces de crabes et de crevettes sont d'ailleurs la source la plus abondante en ces polymères).

Grâce à leurs propriétés biologiques fortes intéressantes, ils ont suscité un réel intérêt des industriels puisqu'ils peuvent intervenir dans plusieurs domaines d'application. De par leur biocompatibilité avec les tissus du corps humain, ces bio-polymères offrent plusieurs activités (antioxydante, antimicrobienne.....) qui peuvent constituer une alternative prometteuse dans plusieurs secteurs de production ^[11].

I.2.4. Les applications des polysaccharides

À l'heure actuelle, les polysaccharides trouvent des nombreuses applications dans l'industrie alimentaire, cosmétiques, mais aussi dans les peintures, le papier, le textile, le forage pétrolier, grâce à leurs propriétés gélifiantes, épaississantes, hydratantes, et émulsifiantes.....en particulier, les propriétés émulsifiantes des polysaccharides sont intéressantes pour améliorer la stabilité des émulsions directes (huile dans l'eau) ou l'inverse (eau dans l'huile). Les applications de ces émulsions se situent dans les domaines comme la médecine (vaccins), la pharmacie (crème, pommade, dérive vitamines ou hormonaux), les cosmétiques (shampooing lotion), l'agroalimentaire (crème glacée) et l'agrochimie (herbicide, insecticides). La synthèse des biomatériaux (élaboration de nanoparticules amphiphiles cœur hydrophobe) ^[12].

I.3. Le chitosane

Le chitosane ($C_6H_{11}NO_4$)_n est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy-β-D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy-β-D-glucopyranose liés en β (1-4). C'est un polysaccharide telle la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par désacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes ^[8]. La Figure I.1 représente les motifs de la cellulose, de la chitine et du chitosane. Leurs structures diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C2 ; hydroxyle pour la cellulose, acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane ^[13].

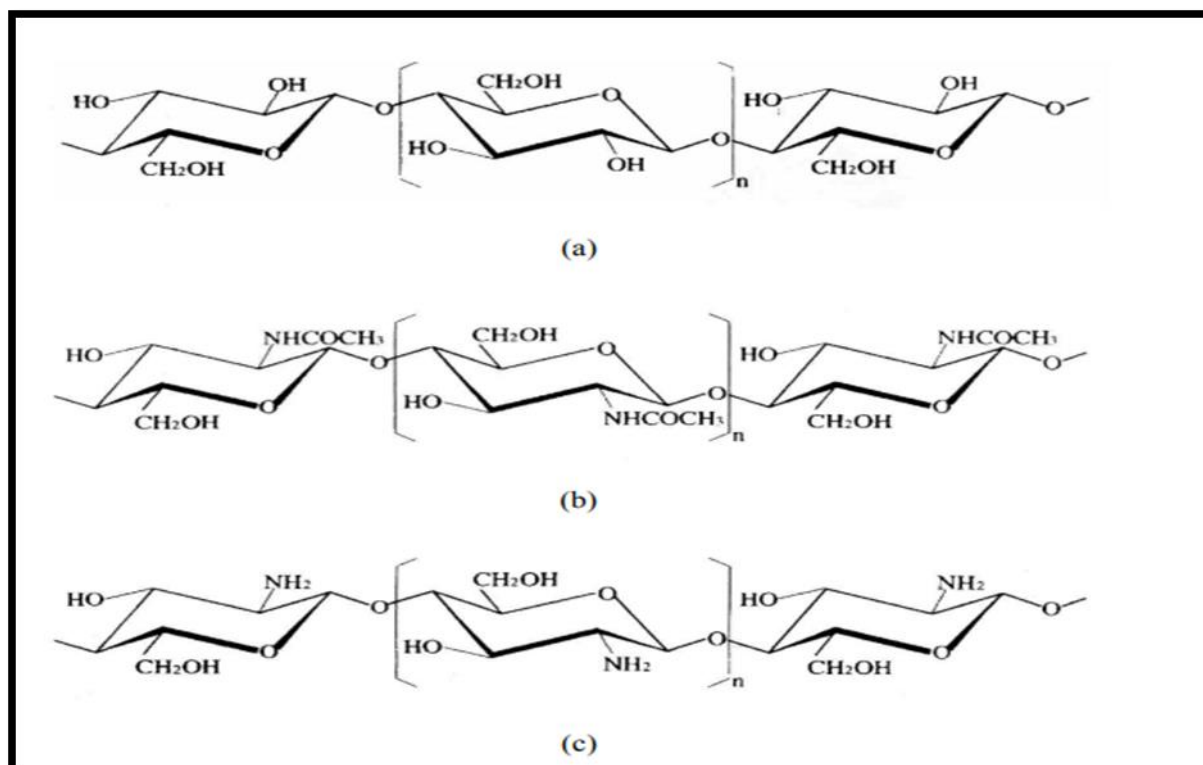


Figure I.1 : Molécules de la cellulose (a), de la chitine (b) et du chitosane (c) ^[13].

Le procédé de désacétylation de la chitine consiste à hydrolyser les groupements aminoacétylés de la chitine en milieu alcalin fort ^[8]. La chitine étant insoluble dans l'eau et de nombreux autres solvants, on ne peut l'utiliser que sous forme de chitosane.

I.3.1. La chitine

La chitine est un copolymère de 2-acétamido-2-deoxy-D-glucose et 2-amino-2-deoxy-D-glucose reliée par des liaisons (1-4). Elle diffère des autres polysaccharides par la présence d'azote en plus du carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la chaîne macromoléculaire ^[14].

La chitine est le deuxième polymère naturel le plus abondant, facile à obtenir et renouvelable, après la cellulose. Universellement, des millions de tonnes de chitines sont récoltées annuellement. Elle se trouve dans les carapaces de crustacées, les exosquelettes des insectes et les parois cellulaires des champignons. Elle est extraite principalement de la carapace de crustacés tels que les crabes, les crevettes ou les homards.

Bien que les sources potentielles de chitine soient très nombreuses. Les carapaces des crustacés représentent toutefois la source la plus représentative de chitine pour la production commerciale ^[15].

Pendant longtemps, les déchets des crustacés n'étaient pas récupérés et étaient simplement rejetés à la mer après décorticage. La production de chitine permet de valoriser les déchets de l'industrie agroalimentaire en évitant qu'ils soient rejetés à la mer, ce qui des problèmes de pollution ^[16].

I.3.2. Sources de chitosane

Le chitosane ne se trouve que rarement dans la nature. Il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons les Zygomycètes, et chez quelques insectes au niveau de la paroi abdominale des reines termites par exemple. Il n'y a donc pas vraiment de sources primaires de chitosane exploitables, et la source majeure provient de la désacétylation de la chitine obtenue à partir des carapaces de crustacés (crabes, langoustes, crevettes et écrevisses) qui représentent la source naturelle la plus abondante.

Cependant, d'autres sources de chitosane sont apparues au niveau des autres règnes biologiques, elle est signalée dans les parois cellulaires des champignons et de certaines algues chlorophycées, au niveau de l'endosquelette des céphalopodes, ainsi que dans la paroi de certaines levures et bactéries (Figure I.2).

Le meilleur rendement d'extraction du chitosane est actuellement observé chez les crustacés qui en constituent la principale source au niveau industriel ^[17].

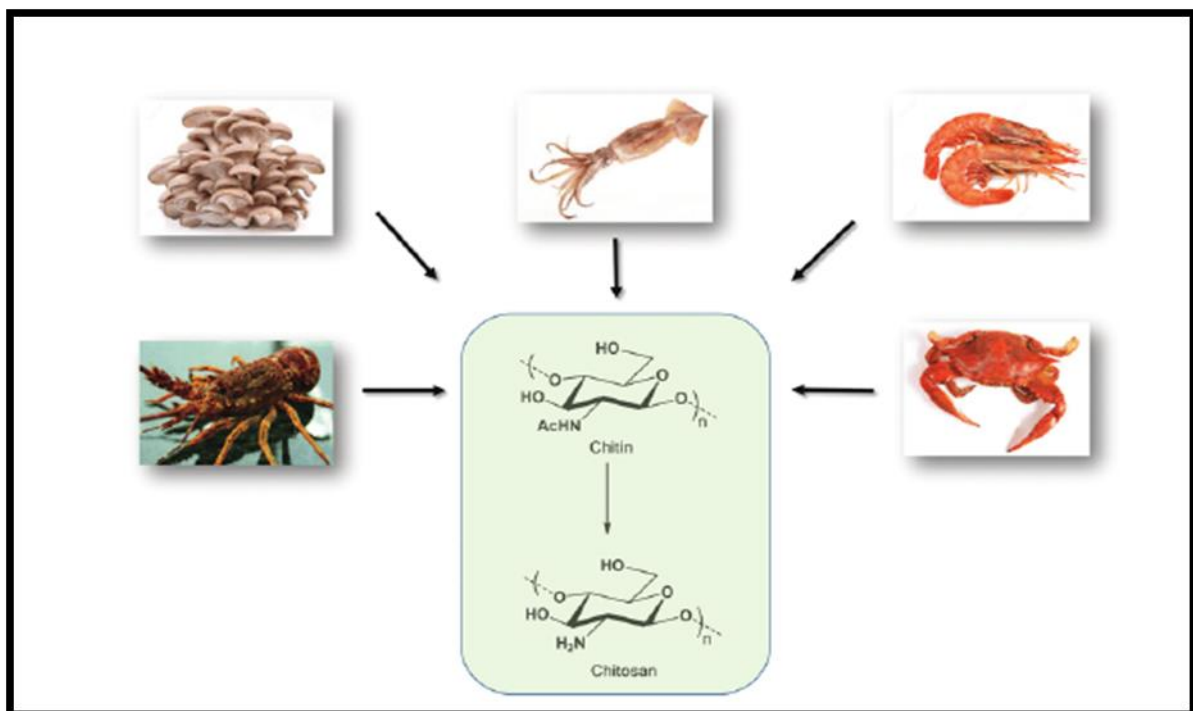


Figure I.2: Différentes sources du chitosane ^[17].

I.3.3. Production du chitosane

La production typique du chitosane à partir des carapaces des crustacés est composée généralement de quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation (figure I.3) ^[18].

I.3.3.1. Déminéralisation

Le traitement acide élimine les minéraux, qui passent en solution sous forme de sels. Les acides les plus utilisés à l'échelle industrielle pour la déminéralisation sont l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide sulfurique ou encore l'acide éthylène-diaminetétra-acétique (EDTA). Pour des raisons économiques, l'acide hydrochloridrique (HCl) est privilégié.

Les concentrations en HCl rencontrées sont comprises 0,5 et 11 N et le ratio substrat/solvant entre 1:10 et 1:40. La déminéralisation dure entre 15 min et 48 h, de la température ambiante à 50°C ^[19]. La réaction avec le carbonate de sodium est achevée lorsque le dégagement de CO₂ cesse.

La prolongation de la durée du traitement, une température et une solution acide trop élevée conduisent à l'hydrolyse des liaisons glycosidiques et par conséquent à la dépolymérisation de la chaîne carbonée de la chitine ^[20].

I.3.3.2. Déprotéinisation

À l'état naturel, la chitine se présente toujours en association avec les protéines. Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃, ou Na₃PO₄, avec des déconcentrations de 0,1 à 5 mol/L. La solution d'hydroxyde de sodium à concentration de (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0.5 à 24 h à hautes températures (65-100°C) ^[18].

I.3.3.3. Décoloration

Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des crustacés est décolorée après les traitements acide et alcalin. Le pigment dans les carapaces de crustacés forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium NaClO ou peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ^[21].

I.3.3.4. Désacétylation

La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines. La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (figure I.3) ^[22]. Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée de traitement, la concentration d'alcalin, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules. Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique, etc.) ^[23].

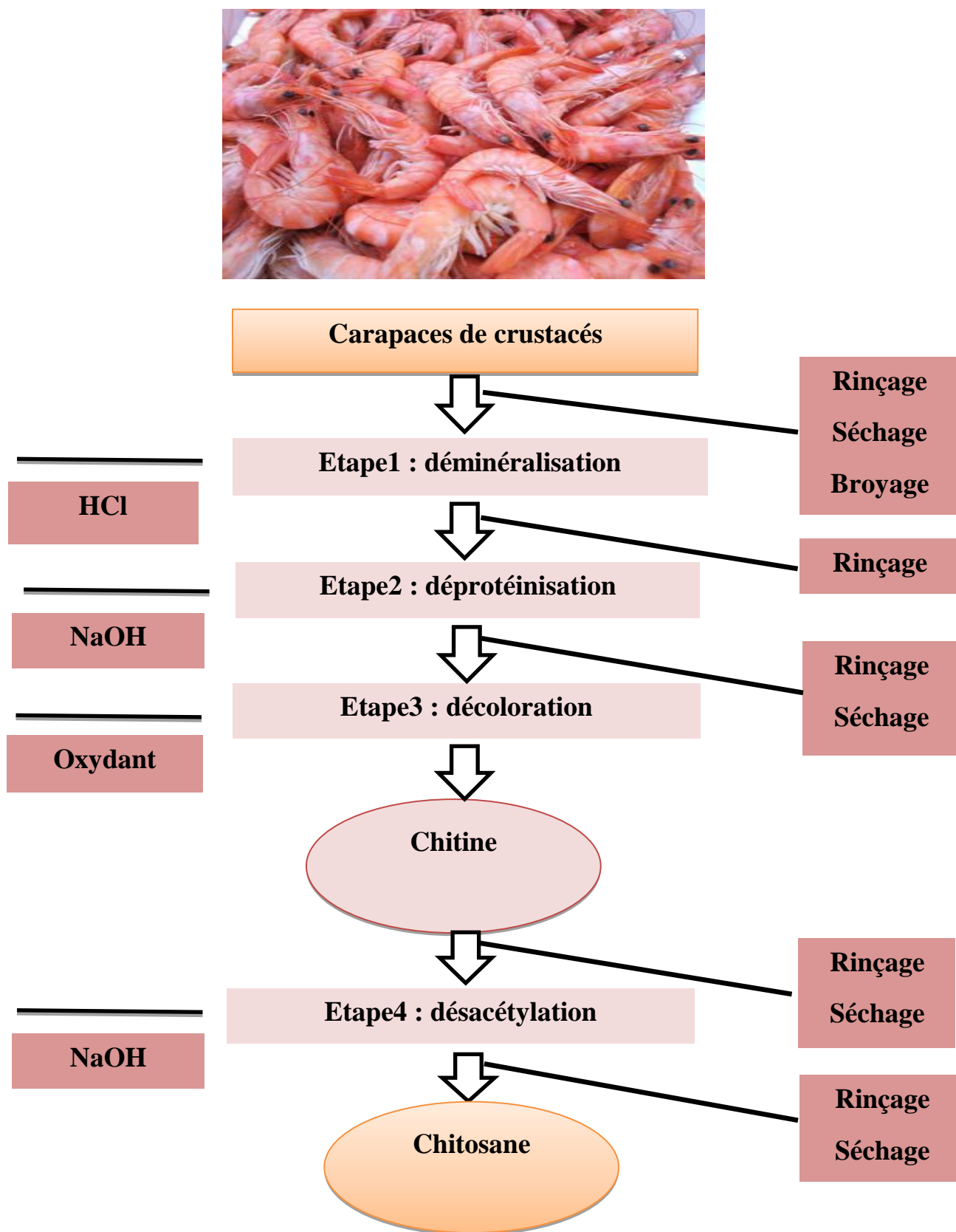


Figure I.3: Procédé d'extraction de la chitine et du chitosane.

I.3.4. Propriétés du chitosane

I.3.4.1. Propriétés physico-chimiques

➤ Degré de désacétylation (DDA)

Le degré de désacétylation représente la proportion d'unités amine-D glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Le paramètre est extrême important car il influe directement sur le comportement de ce polymère en solution à savoir :

1. La solubilité du chitosane.
2. La flexibilité des chaînes macromoléculaires.
3. La conformation du polymère.
4. La viscosité des solutions ^[24].

➤ Poids moléculaire

Le poids moléculaire (PM) d'un polymère est une caractéristique très importante. Elle dépend essentiellement de la masse de son monomère et de nombre de monomères que constitue le polymère ^[24].

➤ Viscosité

La viscosité est une caractéristique importante du chitosane concernant son comportement en solution. Cette caractéristique est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. La viscosité augmente également avec le DDA car plus le polymère est désacétylé, plus la proportion de groupements amine libre est importante et plus il est soluble. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité chute lorsque la température augmente ^[25].

➤ Cristallinité

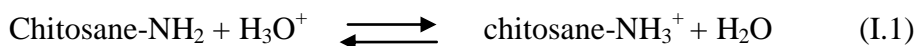
Le chitosane est également une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (sous forme de sel) correspondant à un faible DDA (60%). Il est plus désordonné que le chitosane II (forme amine libre) qui possède un fort DDA (90%) ^[23].

➤ Réactivité

La présence des nombreux groupes hydroxyle confère au polymère un caractère hydrophile intéressant qui sera très utile pour des propriétés d'adsorption dans des solutions aqueuses et pour quelques réactions catalytiques. Cependant, le groupe réactif le plus important pour la conception de catalyseurs supportés est le groupe amine porté par le chitosane. Ces groupes amine sont très réactifs pour la fixation des métaux et leur action peut passer par différents mécanismes ^[23].

➤ Solubilité

Le chitosane est insoluble dans les solvants organiques, ainsi que dans l'eau à pH neutre et basique en raison des nombreuses liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle, amine, acétamide et éther. En revanche, sa désacétylation partielle par voie chimique ou enzymatique permet d'obtenir le chitosane qui est soluble en milieu aqueux d'acide dilué grâce à la protonation de ces fonctions amines selon l'équilibre suivant :



La solubilité de chitosane donc dépend de son DDA. La distribution des groupes N-acétyle sur la chaîne polymérique peut contrôler aussi la solubilité ^[25].

I.3.4.2. Propriétés biologiques du chitosane

➤ Biocompatibilité

La biocompatibilité d'un polymère est d'une importance fondamentale pour une utilisation thérapeutique ^[26]. Le chitosane est biocompatible c'est-à-dire que sa présence dans un organisme entraîne des réactions inflammatoires et des réactions de rejet très limitées (propriétés immunologiques) ^[27]. La biocompatibilité du chitosane est caractérisée principalement par trois propriétés : sa non-toxicité, et son hémocompatibilité et sa biodégradabilité.

➤ Biodégradabilité

La biodégradation du chitosane est assurée par des enzymes qui l'hydrolysent en oligomères. Chez l'homme et les mammifères, ce rôle est assumé principalement par les lysozymes qui dégradent les liaisons (1-4) glycosidiques des unités N-acétylglucosamine et glucosamine, métabolisés ensuite dans l'organisme ^[28]. La dégradation du chitosane dépend de l'origine et des propriétés du polysaccharide (DDA, masse molaire, l'influence de la structure cristalline, de l'agrégation des N-acétylglucosamines et de leur distribution a été mise en évidence) ^[29].

I.3.5. Modification du chitosane

Le chitosane est un biopolymère naturel, caractérisé par une forte affinité pour les métaux de transition et par la facilité de sa mise en œuvre sous forme de colloïdes, flocons, perles de verre, fibres de gels, monolithes, membranes et microsphères. La complexité de son architecture macromoléculaire, sa réactivité chimique et la possibilité de sa mise en forme en font un candidat potentiel pour la préparation de supports catalytiques pour des transformations en phase hétérogène ^[30].



Figure I.4 : Différentes formes du chitosane^[30].

I.3.6. Les applications du chitosane

La chitine et le chitosane trouvent des applications importantes en mettant à profit leurs diverses propriétés spécifiques. C'est ainsi que leur utilisation dans des secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles... etc a fait l'objet de nombreux brevets.

I.3.6.1. Domaine biomédical

La biocompatibilité du chitosane se traduit par son antigénicité, sa non-toxicité et son hémocompatibilité. Son non toxicité est illustré par une dose limite administrable par voie orale de 17 g/kg. Jour. Il trouve de ce fait des applications en revêtement d'objets devant être mis en contact avec le sang comme les prothèses vasculaires ou les valves cardiaques.

La chitine et le chitosane entraînent une réduction de la synthèse de collagène indésirable, une augmentation du nombre d'histiocytes, une stimulation des fibroblastes qui produisent alors une quantité abondante de collagène-3, indispensable dans les phénomènes de cicatrisation Figure I.5^[19].

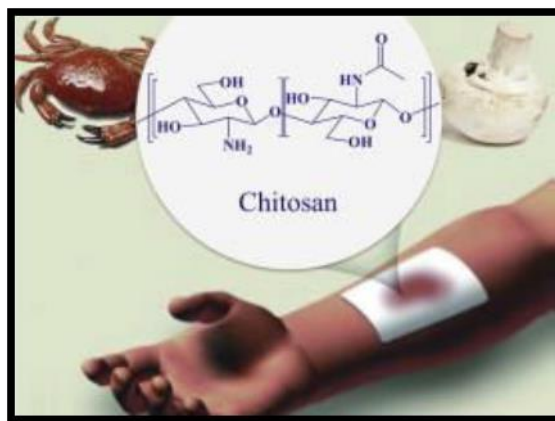


Figure I.5 : Application du Chitosane dans le domaine biomédical ^[19].

Le chitosane est aussi antifongique et bactériostatique et à travers son pouvoir immunologique, peut stimuler les cellules impliquées dans la défense immunitaire vis-à-vis des cellules tumorales et des agents pathogènes.

I.3.6.2. Domaine agroalimentaire

Dans le domaine agroalimentaire, la chitine partiellement désacétylée est utilisée d'une part pour désacidifier les extraits de café, les jus de fruits ou de légumes, et d'autre part pour conserver la nourriture du fait de sa capacité à immobiliser les cellules microbiennes ou fongiques. Grâce à sa propriété coagulante, le chitosane permet aussi au niveau des déchets alimentaires industriels de séparer des particules colloïdales et dispersées ^[18].

I.3.6.3. Domaine d'agriculture

Le chitosane a des propriétés phytosanitaires et antifongiques. Il est capable de déclencher chez les plantes des mécanismes de défense contre les infections et les agressions parasitaires et ceci avec des doses extrêmement faibles, de l'ordre de quelques milligrammes par mètre cube d'eau. Ils peuvent être utilisés en solution, en poudre ou en enrobage de semences ^[23].

I.3.6.4 Domaine des matériaux

Pendant longtemps, le chitosane en tant que matériau a été utilisé comme matière plastique pour la production de films antimicrobiens destinés à l'industrie alimentaire, c'est-à-dire l'emballage protégeant des légumes frais, des fruits ou de la viande.

Plusieurs tentatives de production de nouveaux matériaux bifonctionnels ont également été réalisées, tel que le greffage de dérivés esters de polyéthylène glycol (PEG) ou de phosphométhylation ^[32].

I.3.6.5. Domaine des cosmétiques

Dans le domaine des cosmétiques, les propriétés filmogènes et cationiques du chitosane sont exploitées dans de nombreuses crèmes ou lotions de soin pour les cheveux ou la peau. Un nombre croissant de produits à base de chitosane arrivent sur le marché^[19].

I.3.6.6. Domaine des traitements des eaux

Le chitosane est utilisé pour ses propriétés coagulantes et son pouvoir chélatant qui lui permettent de fixer les métaux lourds comme le mercure, le cuivre, le plomb, ...etc^[23].

I.4. Conclusion

Le chitosane est un biopolymère d'une importance croissante pour l'industrie et qui ont des impacts significatifs sur la recherche et le développement dans des domaines aussi variés que la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement. Il s'est avéré que ces coproduits d'origine marine peuvent participer à l'élaboration de nombreux produits commerciaux à haute valeur ajoutée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Bauer W. j, Badoud R & Läliger J**, « *Science et technologie des aliments : principes de chimie* », Le glucose. Éd : Presses polytechnique et universitaires romandes, pp : 220-240, (2010).
- [2] **Voet D, Voet J G**, « *Biochimie* », 2éd. Bruxelles, pp : 362-363, (2005).
- [3] **Widmer F, Beffa R**, « *Aide-mémoire de biochimie et biologie moléculaire 2éd* », Edition médicales inter nationales, condres, Paris –New York, pp : 200, (2000).
- [4] **Kouassi M C**, « *polysaccharide fonctionnalisées par des composées d'origine naturelle aux propriétés antioxydantes et antibactériennes* », Chimie organique, Thèse de doctorat., Université Rouen Normandie France, (2017).
- [5] **Garon S C**, « *Étude structural des polysaccharides pariétaux de l'algue rouge *Asparagopsis armata* (Bonnemaisoniales* », Thèse de doctorat en chimie, Université de Bretagne occidentale, (2004).
- [6] **Werner J. B, Badoud R, Löliger J**, «*Science et technologies des aliment : principes de chimie des constituant et de technologie des procédés*», Alain Etournaud PPUR, Presses, ISBN 2880747546,9782880747541, pp : 237-241, (2010).
- [7] **Dellattr C**, « *Stratégie d'obtention d'oligosaccharides anioniques par dégradation enzymatique de gluconate* », pp : 4-11, (2005).
- [8] **Hadrich A**, « *nouveaux hydrogels à base de polysaccharide obtenus par voie biomimétique ou par photoréticulation* », Université Rouen Normandie France, (2019).
- [9]«[https://www.researchgate.net/publication/229094292_Polyglucuronic_acids_Structures_functio](https://www.researchgate.net/publication/229094292_Polyglucuronic_acids_Structures_functions_and_degrading_enzymes)
[ctions_and_degrading_enzymes](https://www.researchgate.net/publication/229094292_Polyglucuronic_acids_Structures_functions_and_degrading_enzymes). » (Consultée le 13/04/2021)
- [10] « <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6723773/> / » (consultée le 19/04/2021).
- [11] **Leclerc P**, « *Caractérisation Microbiologique des Composts à Base de Résidus Chitineux* », Mémoire Présenté au département de Biologie en vue de l'Obtention du Diplôme du grade de Maître de Sciences (M. Sc.), Université Sherbrooke, pp : 2-5, (1997).
- [12] « <http://fr.wikipedia.org/wiki/vitamine-C> » (Consulté le 05/05/2021).

- [13] **Okuyama K, Noguchi K, Kanenari M, Egawa T, Osawa K, Ogawa K**, «*Structural diversity of chitosan and its complexes*, *Carbohydrate Polymers*», 41 pp: 237-247, (2000).
- [14] **Creuzet C, Auzélyvelty R, Rinaudo M**, «*Synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane* », *L'actualité chimique* N° 294-février (2006).
- [15] **Jalal Zouhuriaan-Mehr M**, «*Advances in chitin and chitosan modification through Graft copolymer ization* », *Iranian polymer Journal* 14 (3), pp: 235-265, (2005)
- [16] «*[http : // www.ifrance.co m / kifer/ES.html](http://www.ifrance.com/kifer/ES.html)*. » (Consulté le 15/04/2021).
- [17] «*[http://e-biblio.univ mosta.dz/bitstream/handle/123456789/13401/Le%20chitosane.pdf](http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/13401/Le%20chitosane.pdf)*»
- [18] **Ben seghir B**, «*Préparation, caractérisation et optimisation des propriétés des nano-chitosanes* », Thèse de Doctorat, université 8 Mai 1945 Guelma, (2017).
- [19] **Hassainia A**, «*Obtention du biopolymère « chitine » à partir du champignon « agaricus bisporus » : extraction et caractérisation* », Thèse de Doctorat, université 8 Mai 1945 Guelma, (2018).
- [20] **Lavall R L, Assis O B., and Campana-Filho S P**, «*Chitin from the pens of Loligo sp.: Extraction and characterization* », *Bioresource Technology* 98.13: pp: 2465-2472, (2007).
- [21] **Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea F M, Argüelles W M, Desbrières J, Rinaudo M**, «*An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization* », *Polymer*, vol. 42, N° 8, pp: 3569-3580, (2001).
- [22] **Hafsa J, Smach M. A, Charfeddine B, Limem K, Majdoub H, Rouatbi S**, «*Antioxidant and antimicrobial properties of chitin and chitosan extracted from Parapenaeus Longirostris shrimp shell waste*», *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 74 pp: 27-33, (2016).
- [23] **Djelad A**, «*Préparation des matériaux composites Chitosane-Zéolithes. Applications dans l'adsorption du cuivre* », Thèse de doctorat, Université d'Oran, Algérie, (2011).
- [24] **Bouazghi B, Benyoucef M H**, «*Préparation des microsphères à base de chitosane modifié par phosphorylation* », Mémoire Master, Université de Djilali Bounaama de khemis Miliana, (2018).

- [25] **Essabti F**, « *Mise en œuvre de nanocomposites à matrice chitosane pour renforcer l'imperméabilité aux gaz de films d'emballage alimentaire* », Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2018).
- [26] **Muzzareli R. A. A**, « *Chitosan-based dietary foods*», Carbohydrate polymers. (29) pp: 309-316, (1996).
- [27] **Agullo E, Rodriguez M.S, Ramos V and Albertengo L**, «*Present and future role of chitin and chitosan in food*», Macromolecular Bioscience. (3) pp: 521-530, (2003).
- [28] **Konovalova I.N, Novikov V.Y., Stepanova N. V and Reut K.V**, «*Recovery of lipids from aqueous dispersions with chitosan solutions*», Russian Journal of Applied Chemistry, (77) pp: 254-259, (2004).
- [29] **Speiciene V, Guilmineau F, Kulozik U and Leskauskaite D**, «*The effect of chitosan on the properties of emulsions stabilized by whey proteins*», Food Chemistry. (102) pp : 1048-1054, (2007).
- [30] **Guibal E**, «*Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review*», Sep. Purif. Technol. 38 pp: 43–74, (2004).
- [31] **Ruiz, Montserrat, Ana Maria Sastre, and Eric Guibal**, «*Palladium sorption on glutaraldehyde-cross linked chitosan*», Reactive and Functional Polymers 45.3 pp: 155-173, (2000).
- [32] **DAHMANI K., ZADI K**, « *Synthèse, caractérisation et modification du chitosane. Application dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption* », Mémoire Master, université Akli Mohand Oulhadj-Bouira, (2018/2019).



CHAPITRE II
GÉNÉRALITÉS SUR LES
PROTÉINES : GÉLATINE

II.1. Introduction

II.2. Généralité sur les protéines

II.3. La gélatine

II.4. Utilisations de la gélatine

II.5. Conclusion

II.1. Introduction

La gélatine est obtenue par dégradation du collagène qui est la protéine la plus répandue chez les mammifères. Le collagène est le constituant majeur des tissus conjonctifs et des matrices des os. On la retrouve également chez les poissons, les oiseaux, etc. Nous développons, dans ce qui suit, quelques notions sur les propriétés structurales du collagène avant d'exposer les caractéristiques de la gélatine.

II.2. Généralités sur les protéines

Une protéine est une molécule comportant de l'azote et composée d'une séquence d'acides aminés (au nombre de 20) reliés par des liaisons peptidiques. La séquence détermine la structure primaire de la protéine, la configuration de la chaîne peptidique dans l'espace détermine les structures secondaires et tertiaires, l'association de plusieurs chaînes peptidiques détermine la structure quaternaire. Par convention, une protéine comportant moins de 50 acides aminés est appelée peptide. La taille d'une protéine est extrêmement variable de quelques centaines à plusieurs millions de kilodaltons. De même, les protéines ont de très nombreuses fonctions : protéines de structure (collagène...), protéines contractiles (myosine...), protéines de transport (albumine...), protéines immunitaires (immunoglobulines), protéines enzymatiques, hormones, récepteurs, ...etc. ^[1].

II.2.1. Description du collagène

Le collagène est la protéine la plus abondante du corps humain, le collagène est composé de fibres fabriquées par les fibroblastes et se situe majoritairement dans le tissu conjonctif. Il est également présent dans les os, le cartilage, les ligaments, les tendons, les cheveux, où il agit comme une sorte de colle. Le collagène est nécessaire à la cohésion des tissus et des organes ; il tient les structures de notre corps ensemble. Il offre le tonus, la résistance, l'élasticité et la souplesse aux tissus conjonctifs qui servent de soutien et de protection à notre corps ^[2].

II.2.2. Description de la gélatine

La gélatine est un produit protéique dérivé du collagène. C'est un hydrocolloïde utilisé dans une très grande variété d'applications. Dans l'industrie pharmaceutique et photographique, elle est utilisée pour l'encapsulation et la formation des films biodégradables. Dans l'industrie alimentaire, elle est utilisée comme agent gélifiant, épaississant et stabilisant. Son nom est dérivé du latin *gelatus*, qui signifie ferme ou gelé. En plus de ses propriétés

fonctionnelles intéressantes, la gélatine est une protéine digestible et possède une bonne valeur nutritionnelle ^[3].

II.3. La gélatine

La gélatine est une substance solide translucide, transparente ou légèrement jaune, presque sans goût et sans odeur, obtenue par l'ébullition prolongée de tissus conjonctifs (peaux) ou d'os d'animaux (principalement porc, bœuf, boisson). C'est une protéine semi-cristalline, ayant une structure chimique simple et caractérisée par sa grande affinité avec l'eau.

La production annuelle mondiale de la gélatine avoisine 320.000 (million de tonnes par année) 60% de cette production est destinée à l'industrie alimentaire et le reste est exploité dans les industries pharmaceutiques, la production des films de photographie et autres ^[4].

II.3.1. Du collagène à la gélatine

La gélatine est obtenue du collagène, le constituant protéique principal du tissu conjonctif des animaux. Le collagène se retrouve dans les os, la peau, les tendons et les cartilages. L'unité de base du collagène est le tropocollagène qui est constitué par trois chaînes en hélice α arrangées en parallèle et enroulées (*coiled*) entre elles pour donner une triple hélice ^[5].

Il existe essentiellement deux procédés pour la fabrication de la gélatine :

- Le procédé acide qui s'applique surtout sur des matériaux peu réticulés comme le collagène de la peau de porc. Ce traitement permet une réduction des coûts, en raison des temps courts de préparation de la matière première (2jours), utilisé principalement pour l'industrie alimentaire.
- Le procédé alcalin est une méthode longue (45 à 90 jours) et du coup, plus coûteuse, qui est principalement utilisée pour des collagènes plus complexes comme ceux provenant des os et peaux de bovins. Son objectif est de détruire les liaisons chimiques encore présentes dans le collagène. Ce procédé permet de fabriquer de la gélatine principalement utilisée dans l'industrie pharmaceutique (capsules), photographique (films) et alimentaire ^[6].

Les gélatines issues d'un traitement alcalin ont couramment désigné sous l'appellation « gélatine type B » tandis les gélatines issues d'un traitement acide ont appelé « gélatine type A » ^[7].

II.3.2. Composition et structure de la gélatine

La gélatine est composée d'acides aminés hydrophobes et hydrophiles, qui lui confèrent un caractère amphiphile. Elle est composée de groupes chargés positivement (13% de lysine et d'arginine), des groupes chargés négativement (~12% d'acide glutamique et aspartique) et des groupes hydrophobes (~ 11% de la chaîne comprenant la leucine, isoleucine, méthionine et valine). L'autre partie de la chaîne contient de la glycine, de la proline et de l'hydroxyproline (figure II.2). L'analyse de la composition en acides aminés des gélatines en fonction du prétraitement montre, que le prétraitement acide modifie peu la composition en acides aminés de la gélatine alors que le prétraitement alcalin transforme les résidus asparagine et glutamine.

En acides aspartiques et glutamique, la structure de la gélatine est une molécule en forme de baguette (une protofibrille) composée des structures hélicoïdales primaires, secondaires et tertiaires [8].

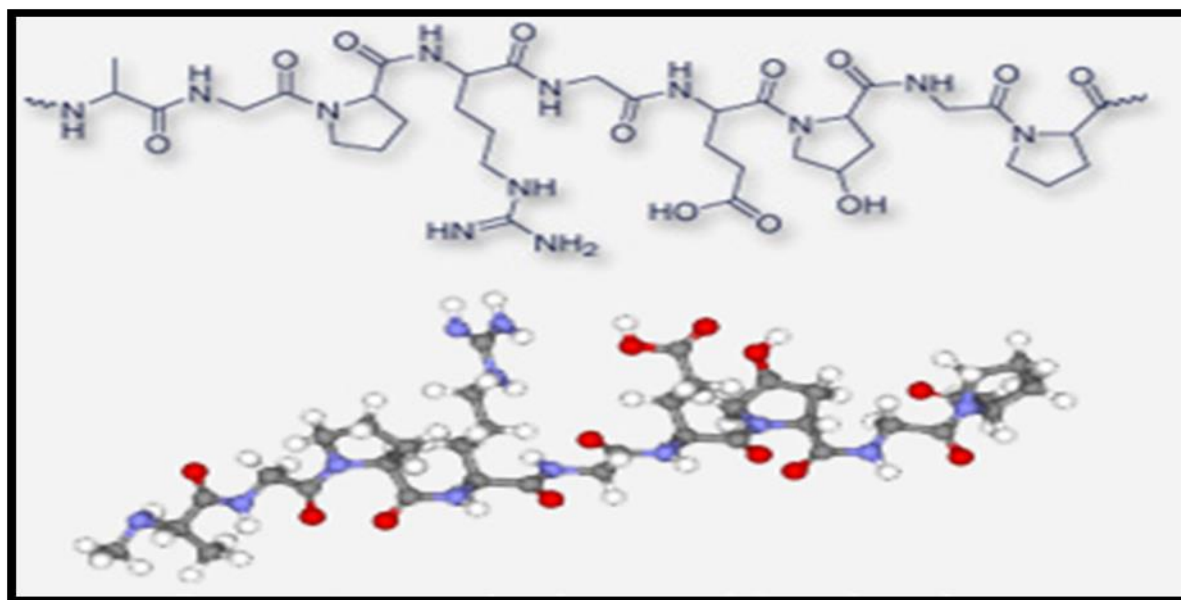


Figure II.1: Structure chimique de la gélatine [9].

II.3.3. Effet de la température sur la gélatine

Les gels de gélatine fournissent un exemple des systèmes formant des gels thermiquement et mécaniquement « mous » très sensibles à la température et au cisaillement. Leur mécanisme de gélification s'explique simplement à partir du changement de conformation pelote-hélice des chaînes protéiques, induit par l'abaissement de la température. Les hélices s'associent naturellement par trois (conformation du collagène natif). Ce qui entraîne la formation du réseau gélifié [10].

II.3.4. Solubilité et gonflement

La gélatine se présente sous forme de grains, qui une fois mis dans l'eau se mettent à gonfler. Elle est relativement insoluble dans l'eau froide. Lorsque ses grains sont ajoutés à l'eau froide (température ambiante), ils absorbent de l'eau jusqu'à 100 fois leur poids initial et se gonflent rapidement. Mais elle devient rapidement soluble dans l'eau chaude.

A $T = 40^{\circ}\text{C}$, les grains se solubilisent jusqu'à la formation d'une solution homogène. La vitesse de solubilisation dépend de la température, de la concentration et de la taille des particules ^[12]. Elle est pratiquement insoluble dans la plupart des solvants organiques tels que l'alcool, le chloroforme, l'acétone...etc. ^[11].

II.3.5. Contrôle qualité de la gélatine

Les tests qui servent à vérifier les paramètres technologiques de la gélatine sont décrits ci-dessous.

❖ La force en gel (Bloom)

La force en gel, ou Bloom, exprimée en grammes, est liée à l'élasticité mécanique du gel de gélatine. Elle permet la classification des gélatines. La mesure standardisée consiste à déterminer la force maximale mesurée lors de la pénétration d'un cylindre standardisé de ½ pouce du diamètre à une profondeur de 4mm et avec une vitesse de 1mm/seconde dans un gel à 6,67% mûré pendant 18 heures à 10°C dans un flacon spécifique ^[12]. Quelques exemples d'applications industrielles, selon les blooms, sont donnés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1: Exemples de Blooms par application ^[12].

Applications	Bloom (g)
Guimauves	75-125
Nougats	100-150
Desserts/laitiers industriels	150-250
Capsules molles	120-200
Capsules dures	150-280
Photographie	200-300

❖ La viscosité

La mesure de la viscosité fait partie des paramètres « clés » de la gélatine, ce résultat est souvent de première importance. Elle dépend de trois paramètres : la concentration, la température et le pH. On la détermine à l'aide d'un viscosimètre capillaire. Elle est déterminée en mesurant le temps d'écoulement de 100 ml d'une solution à 6.67% de gélatine dans l'eau à 60°C. Les viscosités des solutions varient suivant l'extraction et l'origine de la gélatine ^[12].

❖ Le pH et le point isoélectrique (pIE)

La mesure standardisée s'effectue sur des solutions à 6.67%. Toutes les solutions de gélatine ont un pH qui varie en fonction du traitement subi par les matières premières et qui est compris entre pH 4 et pH 6.5, donc légèrement acide.

La gélatine est un exemple de polymère amphotère, présentant des propriétés cationiques en milieu acide et des propriétés anioniques dans un environnement alcalin. Elle se caractérise donc par le point isoélectrique (pIE) qui joue sur son aptitude au mélange avec d'autres hydrocolloïdes, c'est-à-dire par le pH auquel elle est globalement neutre (autant de charges positives que négatives) ^[13]. A cette valeur de point isoélectrique, on a l'équilibre suivant (Figure II.2).

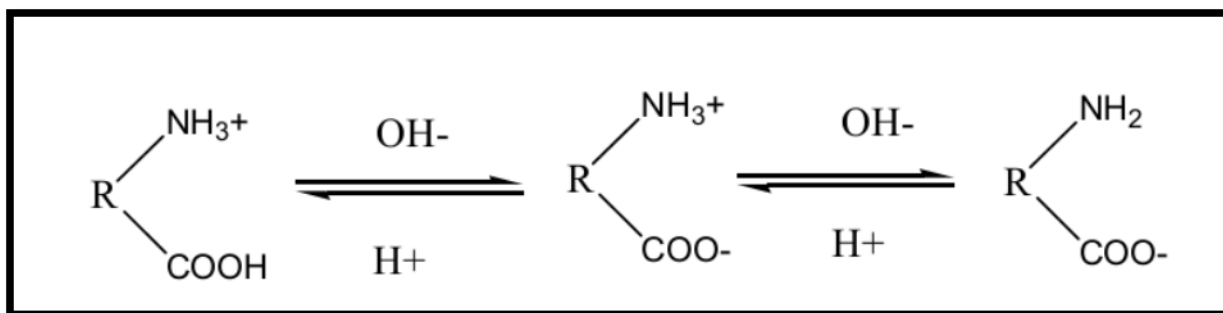


Figure II.2: Équilibre de charges au point isoélectrique ^[14].

II.4. Utilisations de la gélatine

La gélatine est un aliment naturel qui joue un rôle très important dans l'industrie alimentaire moderne. Elle est également utilisée dans d'autres secteurs tels que l'industrie pharmaceutique et photographique. Haute qualité à la gélatine et aux propriétés qu'elle confère à sa surface. En somme, la gélatine est présente dans tout produit nécessitant l'emploi de gélifiant, de stabilisateur, d'émulsifiant, d'agent moussant ou d'épaississant ^[15].

II.4.1. Industrie pharmaceutique

Dans l'industrie pharmaceutique, la gélatine est utilisée pour la fabrication des gélules et des capsules. Elle protège les médicaments des effets néfastes de la lumière et de l'oxygène. La gélatine permet de lier les principes actifs du médicament et de prolonger leur durée de conservation. Grâce à une sélection et un dosage rigoureux, la gélatine peut même influencer sur la vitesse de libération des principes actifs, soit en l'accéléralant, soit en la ralentissant (effet retard) ^[15].

II.4.2. Industrie alimentaire

Dans la production alimentaire moderne, la gélatine est utilisée de la manière la plus diverse. La raison principale est sa capacité unique à réagir à la chaleur : la gélatine fond à 37°C, la température du corps, puis redevient ferme en refroidissant. Elle est ainsi présente par exemple dans la margarine ou les fromages à taux réduits en matières grasses. De nombreuses variétés ou de saucissons au poivre sont protégées contre le dessèchement par un film de gélatine ^[15].

II.4.3. Industrie photographique moderne

Les produits photographiques à base de sel d'argent sont constitués de plusieurs couches de gélatine (jusqu'à 15) qui sont coulées sur film ou sur papier. La gélatine constitue un élément important dans le procédé complexe de la technique des couches. Les propriétés de la gélatine sont à la base de la production de films photographiques ultrasensibles. La gélatine est également indispensable pour la photographie numérique. Les papiers pour imprimante jet d'encre enduits de gélatine assurent la brillance des couleurs et la netteté des contours, permettant des impressions d'excellente qualité ^[15].

II.4.4. Autres utilisations de la gélatine

-Utilisés comme agents actifs dans les lessives et les nettoyants, les hydrolysats et les tensioactifs de collagène à base de gélatine présentent une bonne compatibilité dermatologique et sont entièrement biodégradables. Utilisés comme protéines pour la protection des fibres.

-Les propriétés moussantes et liantes de la gélatine la rendent indispensable pour la fixation des têtes d'allumettes.

-On utilise également la gélatine dans la papeterie. Elle améliore la résistance à l'humidité et accroît la solidité du papier (pour les billets de banque, par exemple).

-Ajoutée aux bains électrolytiques, la gélatine permet le nettoyage du zinc et du cadmium. Elle est utilisée dans la séparation des impuretés, ce qui permet de produire des métaux très purs ^[15].

II.5. Conclusion

La gélatine est une substance protéique utilisée comme agent de solidification. Qui provoque l'hydrolyse du collagène, une glycoprotéine abondamment présente dans tout organisme animal assurant la cohésion des tissus. Les principales propriétés fonctionnelles de gélatine sont la formation de films interfaciaux pour la stabilisation d'émulsions et de mousses et la formation de réseaux pour la fabrication de gels et de films comestibles.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] « *Métabolisme protéique Collège des Enseignants de Nutrition* » Université Médicale Virtuelle Francophone, (2011).
- [2] **Xavier J**, « *Le collagène une protéine anti-âge indispensable* », (2020).
- [3] **Poppe J.C**, « *Gelatin. In: Thickening and Gelling Agents for Food* », (Imeson, A.), Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, ch. 7 pp: 144-168, (1999).
- [4] **El kolli H**, « *Étude de la réticulation par le glutaraldéhyde de deux gélatines de nature et de Blooms différents et son effet sur certaines propriétés* », mémoire de magister, université, université Ferhat Abbas-Sétif, (2009).
- [5] **Ledward D.A, Mitchell J.R**, « *Gelation of gelatin. In: Functional Properties of Food Macromolecules*», Elsevier Applied Science. Ch. 4, pp : 171-201, (1986).
- [6] **Foret S**, « *Étude d'un nouveau procédé de fractionnement des co-produits de fabrication de jambon sec et des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des extraits et raffinats* », Thèse de doctorat en sciences des agroressources, Université de Toulouse, pp : 41, (2003).
- [7] **Rbii K**, « *Formation d'agrégats de hauts poids moléculaires dans la gélatine et comportement en solution aqueuse* », Thèse de doctorat en pathologie, toxicologie, génétique et nutrition, Université de Toulouse, pp : 21-38, (2010).
- [8] **Raynaud S, Champion E, Bernache-Assollant D, Thomas P**, « *Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders* », Biomaterials 23, pp: 1065-1072, (2002).
- [9] <https://www.francopur.com/lexique/gelification/>.
- [10] **DeCarvalho D.W, Djabourov M**, « *Prise en Gel des Solutions de Gélatine sous Cisaillement* », Revue Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, pp : 2, (1995).
- [11] **Borghi A, Cojazzi M, Fichera G, Panzavolta A.M, Roveri S**, « *Structural and mechanical properties of crosslinked drawn gelatin films*», J. Therm. Anal. 61 pp : 451-459, (2000).
- [12] **Bousba-Bazid S**, « *Études spectrale et microscopique du système gélatine/ carboxyméthylcellulose sodique en absence et en présence de NaCl, CaCl₂ et du glucose dans le domaine alimentaire* », mémoire doctorat, Université Ferhat Abbas setif-1, (2015).
- [13] **Karim A and Bhat R**, « *Gelatin alternatives for the food industry: recent developments, challenges and prospects, Journal of Trends in food Science & Technology*, 19, pp: 644-656, (2008).

[14] Merveille C. N. D, « *Étude structurale et rhéologique des systèmes mixtes caséinates/carraghénanes* », Thèse de Doctorat, Université du Maine faculté des Science, (2011).

[15] Anonyme, « *Le Centre d'Information sur la Gélatine*», (2001).



**CHAPITRE III MÉLANGE
DE POLYMÈRES ET
CONCEPTS
RHÉOLOGIQUES**

III.1. Introduction

III.2. Mélange de polymères

III.3 Concepts fondamentaux de rhéologie

III.4. Conclusion

III.1. Introduction

La réalisation de mélanges de polymères apparaît depuis quelques années comme un moyen d'accéder à des matériaux offrant des propriétés souvent inaccessibles par la synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères.

Le mélange de polymères (protéine et polysaccharide) montre une amélioration des propriétés rhéologiques comparativement aux biopolymères pris individuellement.

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'intérêt et les propriétés de mélange de polymères et des concepts fondamentaux de la rhéologie.

III.2. Mélange de polymères

On appelle un mélange de polymère tous mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles ^[1]. Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluri phasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation. Les mélanges de polymères sont principalement classés comme mélanges de polymères compatibles et incompatibles ^[2].

III.2.1. Importance de mélange des polymères

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques électriques et thermiques, offre également l'opportunité pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés en modifiant seulement la composition des polymères combinés. Il offre aussi des bénéfices économiques. Les objectifs essentiels des matériaux obtenus par l'intermédiaire des mélanges de polymères sont de répondre à plusieurs exigences nécessaires pouvant être liés soit aux produits soit aux producteurs ^[2].

Les raisons liées à la préparation d'un mélange bien déterminé consistent en :

- Développement d'un matériau répondant à des exigences précises ;
- Élargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher ;
- L'amélioration d'une propriété spécifique ;
- Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client ;
- Recyclage des rebuts industriels.

Par ailleurs, les raisons reliées aux producteurs se résument essentiellement en :

- Une meilleure transformabilité et uniformité du produit ;
- La réduction du nombre de grades devant être stockés ou produits et de ce fait ;
- Des économies énormes peuvent être faites sur l'espace et le capital investi ^[3].

III.2.2. Intérêt des mélanges protéines-polysaccharides

Les mélanges protéines-polysaccharides sont utilisés en industrie alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, dans les biotechnologies et en médecine. Les complexes (protéines / polysaccharides) sont aussi utilisés en industrie alimentaire afin d'améliorer et de stabiliser (gélifiants, texturants, stabilisation des interfaces) les formulations alimentaires.

Parmi les domaines importants impliquant l'utilisation de complexes (protéines/polysaccharides), il y a celui de la synthèse de biomatériaux, qui sont utilisés comme biomatériaux ou matrices en ingénierie tissulaire. Cela permet le contrôle de la structure et de la morphologie de ces matériaux ^[4].

Tableau III.1: Exemples d'application des complexes protéines-polysaccharides ^[5].

Complexe Polysaccharide-protéine	Forme	Application	Avantages/inconvénients
Chitosane-pectine	Enrobages	Emballage de protection après récolte	Activité antimicrobienne/mais enrobage épais
Chitosane-protéine de lactosérum	Enrobages	Emballage alimentaire	Excellente adhésion mais barrière faible à l'oxygène
Chitosane-gélatine	Membranes	Biomédical	Bioactive
Pectine - protéine de lactosérum	Gels	Stabilisant de système alimentaire	Propriété adapté /mais turbidité
Gélatine-pectine	Films	Enrobage alimentaire	Transparent
Gélatine-alginate de sodium	Films	Enrobage comestible	Barrière à l'oxygène

III.2.3. Paramètres influençant la formation des mélanges protéines polysaccharide

Les paramètres influençant la coacervation complexe entre protéines et polysaccharides sont présentés sur la Figure III.1:

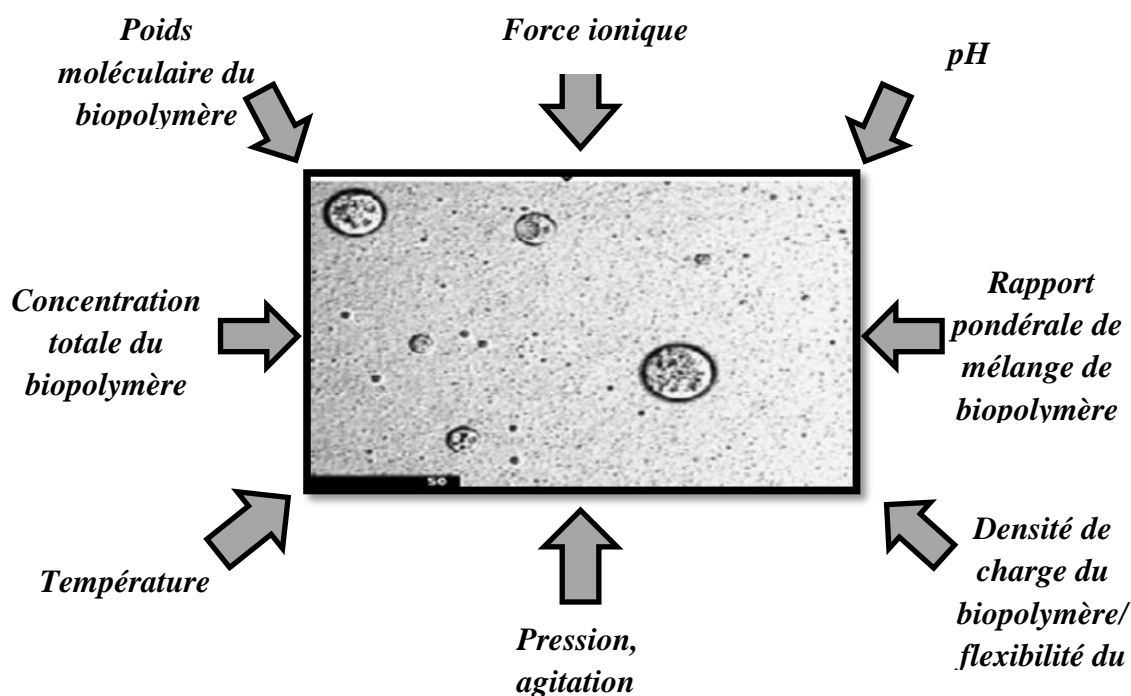


Figure III. 1: Paramètres physicochimiques influençant la coacervation complexe dans un Système protéines-polysaccharides ^[6].

III.2.3.1. Influence du pH et de la force ionique

Le pH agit sur la charge des complexes en influençant le degré d'ionisation des groupes amines et carboxyliques. Une forte concentration en sels inhibe la formation de complexes en créant un effet d'écran électrostatique. De même, une force ionique insuffisante inhibe la complexation.

Le ratio protéine/polysaccharide est un troisième facteur influençant la charge nette et les propriétés du complexe obtenu. Ce ratio est le facteur ayant le plus d'influence sur la solubilité des complexes. Dans le cas d'un mélange polysaccharide anionique et protéine, le rendement de coacervation le plus élevé est obtenu au-dessous du point isoélectrique de la protéine ^[7].

III.2.3.2. Influence du poids moléculaire

Lorsque les interactions électrostatiques entre protéine et polysaccharide sont très fortes, l'effet du poids moléculaire du polysaccharide sur la quantité de protéines complexées est négligeable ^[8]. Lorsque ces interactions sont faibles, un polysaccharide de poids moléculaire élevé complexe une plus grande quantité de protéines ; le plus grand espace occupé dans la solution favorise alors le contact avec la protéine ^[9]. Les protéines de grand poids moléculaire ont tendance à former des gels ou des précipités plutôt que des complexes.

III.2.3.3. Influence de la température et de la pression

La température influence la formation de complexes en favorisant les interactions hydrophobes et covalentes à haute température et les liaisons hydrogène à basse température [7]. L'application d'une pression hydrostatique facilite aussi la formation de complexes. En effet, ce traitement mène à la dénaturation partielle des protéines et permet l'exposition de leurs sites réactifs, initialement inclus dans la molécule [10].

III.3. Concepts fondamentaux de rhéologie

III.3.1. Définition de la rhéologie

La rhéologie est la science des déformations et écoulements de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut appliquer pour les obtenir. L'objet de la rhéologie est de déterminer les contraintes et les déformations en chaque point d'un milieu et de donner un cadre théorique permettant de décrire les comportements mécaniques complexes des matériaux qu'ils soient solides ou liquides [11].

Son domaine d'application couvre l'ensemble des fluides complexes, tels que les polymères, les suspensions colloïdales, les émulsions et les tensioactifs. Il est nécessaire de connaître le comportement de ces matières pour leur mise en œuvre.

La rhéologie se décompose en plusieurs sortes d'études :

- **Rhéologie expérimentale** : détermination expérimentale des relations de comportement (entre contraintes et déformation ou vitesse de déformation).
- **Rhéologie structurale** : explication des comportements à partir de la structure du matériau.
- **Rhéologie théorique** : fournir des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique [12].

III.3.2. Rhéométrie et rhéomètres

La rhéométrie désigne la technique expérimentale permettant de déterminer les propriétés rhéologiques des matériaux (viscosité, l'indice d'écoulement, etc.) Un certain nombre de tests rhéométriques peuvent être effectués pour déterminer les propriétés d'écoulement et de viscoélasticité d'un matériau. Ils dépendent en grande partie du type de rhéomètre utilisé et de ses capacités [13].

Un rhéomètre est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie (du grec *rheo*, couler et *logos*, étude) d'un fluide, qui est l'étude de la déformation

et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte extérieure. Il applique un cisaillement à l'échantillon. Généralement de faibles dimensions caractéristiques (très faible inertie mécanique du rotor), il permet d'étudier fondamentalement les propriétés d'écoulement d'un liquide, d'une suspension d'une pâte, etc., en réponse à une force appliquée [14].

III.3.3. Régimes d'étude

Les produits peuvent être caractérisés rhéologiquement de différentes manières, notamment en régime oscillant ou en régime permanent.

III.3.3.1. Étude en régime permanent

L'ensemble des forces (F) appliquées sur l'échantillon induit une contrainte de cisaillement (τ) qui est parallèle à la surface de la couche du produit (S). La variation de déplacement des couches de matériau les unes sur les autres correspond à la déformation γ . Sa dérivée par rapport au temps est le gradient de vitesse, autrement appelé taux de cisaillement.

➤ Contrainte de cisaillement

La contrainte de cisaillement (τ) est la grandeur dynamique fondamentale en rhéologie.

Entre les deux surfaces solides, on peut considérer la matière comme un empilement de couches susceptibles de glisser les unes par rapport aux autres sous l'action du cisaillement, faisant apparaître des contraintes entre chaque couche. On parle de contrainte de cisaillement τ « shear-stress » (III.1), quotient de la force F appliquée à la plaque supérieure et de l'aire sous la plaque A (Figure III.2).

$$\tau = \frac{F}{S} \quad \text{Unité [Pa]} \quad (\text{III.1})$$

Où :

τ : force par unité de surface, elle s'exprime en N.m^{-2} ou bien en Pascal (Pa).

S : la surface élémentaire de l'entité considérée en m^2 .

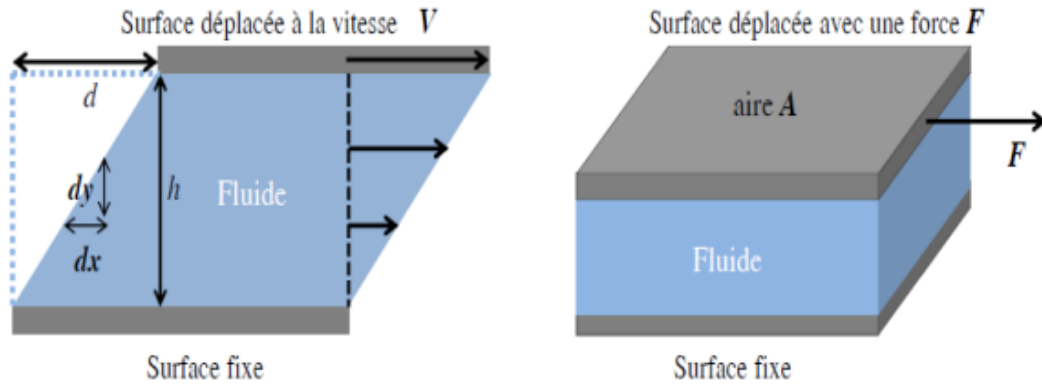


Figure III.2: Cisaillement dans le cas du modèle à deux plaques^[15].

Pendant toute la durée de l'écoulement (du cisaillement) :

- Le mouvement est laminaire (non turbulent donc les couches glissent les unes sur les autres).
- Le matériau est assimilé à une superposition de couches adjacentes d'épaisseur d'infiniment minces qu'il y ait transfert de matière entre les couches^[15].

➤ **Déformation de cisaillement**

On définit la déformation de cisaillement macroscopique subie par le fluide comme étant le déplacement horizontal de la surface supérieure « d » divisé par la distance interplaques « h ». On définit alors la déformation de cisaillement locale γ « shear strain » par l'équation (III.2). La déformation de cisaillement est dite constante si en tout point γ est égal à la déformation macroscopique^[15].

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad [\text{Sans unité}] \quad (\text{III.2})$$

➤ **Vitesse de cisaillement**

Par définition, la vitesse de cisaillement est la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement. Autrement dit c'est le rapport de la différence de vitesse entre deux lames et la distance qui les sépare.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{unité } [S^{-1}] \quad (\text{III.3})$$

La valeur de taux de cisaillement dépend, non seulement de la vitesse de déplacement de la plaque mobile mais aussi, de l'épaisseur e cisailée. Si e est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevés même avec des vitesses v relativement faibles^[16].

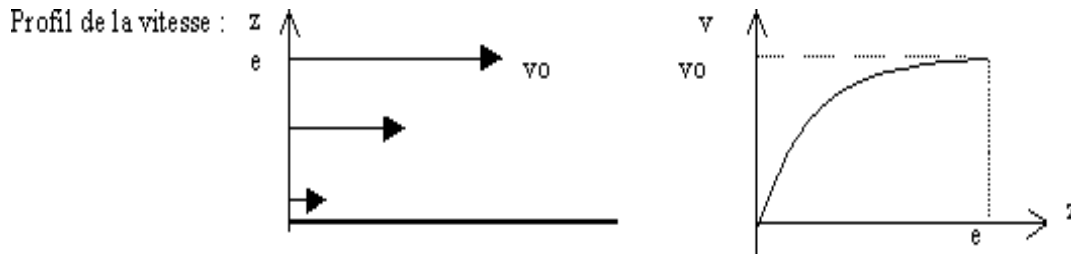


Figure III.3: Profil d'une vitesse de cisaillement ^[16]

➤ **Viscosité dynamique (apparente) (η)**

La viscosité, propriété physique des fluides, exprime l'effet de retard entre deux couches adjacentes d'un même fluide pendant son écoulement (Figure III.2). Elle représente donc la résistance à l'écoulement d'un système soumis à une contrainte tangentielle. Sa connaissance est une chose primordiale dans l'étude rhéologique d'un fluide. La viscosité dynamique est donnée par la relation suivante (cas des fluides Newtoniens) ^[17] :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [\text{Pa.s}] \quad (\text{III.4})$$

III.3.3.2. Étude en régime oscillant

Elle permet de déterminer les propriétés viscoélastiques d'un matériau (module de conservation G' et de perte G'') en appliquant à l'échantillon une déformation sinusoïdale de pulsation ω (en rad. s^{-1}), et donc de fréquence $f = \omega/2\pi$ (en Hz).

Pour une déformation imposée suffisamment faible, le module complexe G^* , défini comme le rapport entre la contrainte τ et la déformation maximale comporte deux parties :

Une partie représente le module de conservation G' et une partie correspond au module de perte G'' .

- **Le module de conservation (G')** représente la composante élastique en cisaillement et représente la portion réversible de la déformation suite à une sollicitation. Cet élément est représenté par le ressort dans la schématisation de la viscoélasticité (unité Pa).
- **Le module de perte (G'')** représente la composante visqueuse en cisaillement de la solution et constitue la portion irréversible de la déformation suite à une sollicitation (Unité Pa).
- **Le facteur de perte :** on définit $\tan \delta$ comme le facteur de perte appelé aussi coefficient d'amortissement, il décrit la capacité d'amortissement d'un matériau.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{III.5})$$

Le comportement mécanique de l'échantillon peut être étudié en faisant varier la fréquence des oscillations, ce qui permet d'observer les différents temps de relaxation. Cette technique est particulièrement intéressante pour étudier des phénomènes d'agrégation et de gélification. Pour sonder un matériau dans son état d'équilibre il faut rester dans le domaine linéaire, domaine dans lequel la déformation ne modifie pas la structure [18].

La variation de ces grandeurs (G' et G'') avec la fréquence fournit des informations pertinentes sur le comportement.

- **Phase visqueuse ou terminale :**

L'écoulement est visqueux ($G' < G''$). Tous les matériaux possèdent cette zone. Son apparition dépend du rhéomètre qui peut la détecter ou non, puisque les fréquences dans cette région sont très faibles.

- **Phase de transition d'écoulement :**

Elle est nommée ainsi car dans cette zone, les deux modules sont du même ordre de grandeur. Le point d'intersection des deux modules ($G' = G''$) apparaît souvent et dans le cas du modèle de Maxwell.

- **Phase du plateau ou la zone caoutchoutique :**

Dans cette phase, le comportement élastique domine. Cette zone est marquée par un plateau de G' , avec une légère augmentation avec la fréquence. Le module de perte G'' est toujours inférieur à G' .

- **Phase supérieure :**

C'est la phase du deuxième point de croisement entre les deux modules ($G' = G''$). La deuxième fréquence critique définit un deuxième temps de relaxation. À ce stade et aux fréquences élevées, G'' est supérieur à G' .

- **Phase vitreuse :**

Cette zone est caractérisée par une augmentation rapide du module de perte G'' qui devient dominant par rapport au module de conservation G' [19].

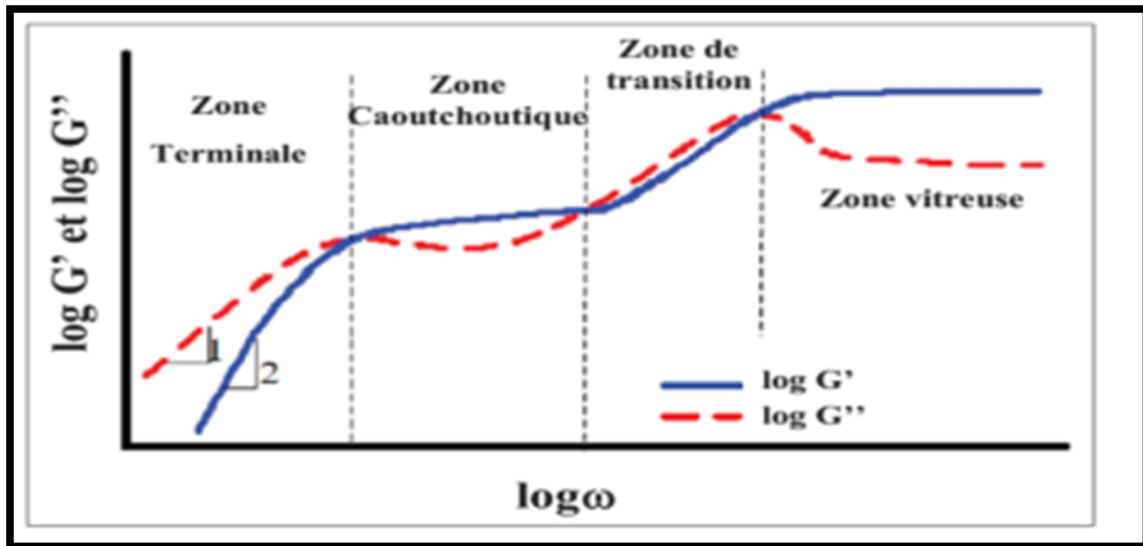


Figure III. 4 : Variation des composantes du module viscoélastiques d'un matériau polymère, en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation^[19].

III.3.4. Paramètres influant sur la viscosité d'un fluide

III.3.4.1. Température

La température est l'un des facteurs susceptibles d'avoir une forte influence sur les caractéristiques de nombreux matériaux. L'accroissement de la température provoque une diminution de la viscosité des liquides. Le transfert des quantités de mouvement d'une couche à l'autre se fait surtout par chocs moléculaires. Le volume propre des molécules constitue la part la plus importante du volume spécifique du liquide, le volume libre constituant le reste [16].

III.3.4.2. Temps

Le temps écoulé alors qu'une contrainte de cisaillement est appliquée affecte évidemment les matériaux thixotropiques et anti-thixotropiques (matériaux dépendant du temps). Mais des changements de viscosité dans de nombreux matériaux peuvent survenir avec le temps même si le produit n'est pas soumis à des contraintes de cisaillement [20].

III.3.4.3. Pression

Les fluides ne sont jamais parfaitement incompressibles et un accroissement de pression, provoque une diminution de volume de ces fluides. Il en résulte donc un rapprochement des molécules et en cas de mouvement du fluide, un accroissement des forces de frottement entre les couches laminaires de liquide en déplacement relatif ou si l'on préfère, un passage des quantités de mouvement d'une couche à l'autre [21].

III.3.5. Comportement à l'écoulement, courbe d'écoulement et courbe de viscosité

L'objectif de la rhéologie est non seulement d'étudier les propriétés viscoélastiques de fluides mais aussi de modéliser et de classer certaines familles de matériaux entre elles. La manière dont s'écoule le matériau permet de tracer différentes courbes caractéristiques du matériau.

En général, l'état du fluide est caractérisé par son comportement mécanique donné, en premier lieu par la relation entre τ et $\dot{\gamma}$.

III.3.5.1. Fluide newtonien

Un fluide est dit Newtonien (ou fluide parfait), si sa viscosité (η) est constante quel que soit le gradient de vitesse à T et P fixés, en plus de sa elle est indépendante du temps, dans ce cas on parle de la viscosité absolue. Les fluides Newtoniens sont caractérisés par un modèle linéaire et leur comportement rhéologique est proportionnel à la viscosité absolue (η), où la tension de cisaillement (τ) est directement proportionnelle à la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$), également l'équation rhéologique d'état est donnée par la relation suivante :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad [\text{Pa}] \quad (\text{III.6})$$

Pour ces fluides, la contrainte de cisaillement varie linéairement avec la vitesse de déformation (comme le montre la figure III.5). La fonction η est une constante qui coïncide avec la viscosité dynamique ^[22].

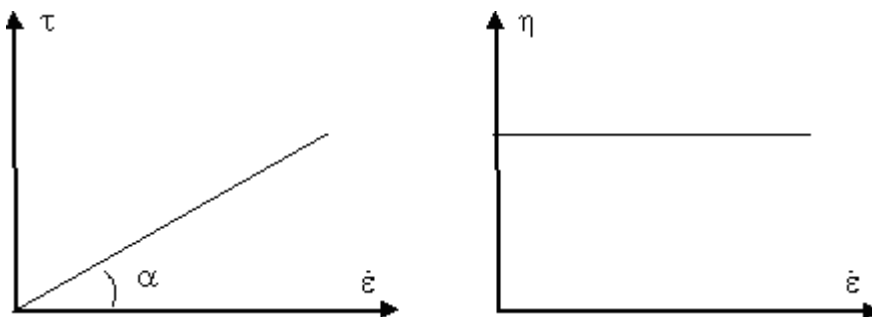


Figure III.5: Rhéogrammes des fluides newtoniens ^[22].

III.3.5.2. Fluide non newtonien

On dit d'un fluide qu'il est non-Newtonien lorsque sa courbe d'écoulement est non linéaire. C'est-à-dire que la viscosité n'est plus constante mais dépend des conditions d'écoulement, du taux de cisaillement et parfois même de l'histoire de l'élément fluide. La caractérisation rhéologie d'un fluide consiste à étudier la relation qui existe entre sa déformation et la contrainte qui lui est appliquée.

$$\tau = \eta_a \dot{\gamma} \quad [\text{Pa}] \quad (\text{III.7})$$

Avec :

η_a : viscosité apparente dépendant de la vitesse de déformation (Pa.s)

Parmi les fluides non newtoniens indépendants du temps, on distingue les fluides à contrainte critique et les fluides sans contrainte critique.

La représentation passe par l'origine avec une décroissance de la dérivée, C'est-à-dire de la viscosité apparente, quand le gradient de vitesse augmente (la figure III.6) ^[23].

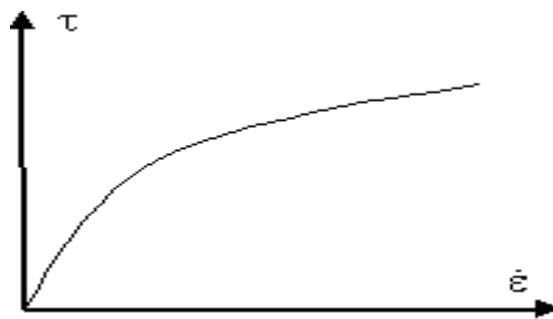


Figure III.6: Rhéogramme des fluides non newtoniens ^[23].

III.4. Conclusion

L'élaboration de matériaux polymères originaux est une démarche très séduisante. De plus, la préparation d'un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble moins coûteux et moins aléatoirement avec des propriétés supérieures à celles des composés de départ.

Pour l'étude du comportement rhéologique des polymères nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux grandeurs caractéristiques : l'écoulement et la viscoélasticité. Ces paramètres rhéologiques permettent de décrire correctement le comportement du polymère.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Utracki L A**, « *Melt flow of polymer blends*», Polym. Eng. and Sci., Vol.123, N° 11, pp: 602, (1983).
- [2] **Coleman M. M, J. F. Graf, P Painter**, « *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*», Paris: Technomic, pp: 20-46, (1991).
- [3] **Ignatov V.N, C. Carraro, V Tartari, R Pippa, M. Scapin, F Pilati, C Berti, M Toselli and M Fiorini**, «*Polymer*», Vol : 38, pp: 201, (1997).
- [4] **Velema J, and Kaplan D**, « *Biopolymer-based biomaterials as scaffolds for tissue engineering*», Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, Vol: 102, pp: 187-238, (2006).
- [5] **Tolostoguzov V. B**, « *Some physico-chemical aspect of proteins and role of protein-polysaccharide interaction*», Food hydrocolloid, 4(6), pp: 429-468, (1995).
- [6] **Benbettaieb N**, « *Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosane encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisations physico-chimiques et application* », THÈSE en co-tutelle de l'université BOURGOGNE FRANCHE COMTE, (2015).
- [7] **Schmitt C, Sanchez. C, Desobry-Banon. S & Hardy. J**, « *Structure and technofunctional properties of protein-polysaccharide complexes* », A review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 38(8), pp: 689-753, (1998).
- [8] **Morr C.V. and Ha E.Y.W**, « *Whey protein concentrates and isolates: processing and functional properties*», Critical Review of Food Science and Nutrition, 33, pp: 431-476, (1993).
- [9] **Semenova M.G**, « *Factor determining the character of biopolymer-biopolymer interactions in multicomponent aqueous solutions modeling food systems*», In Macromolecular Interactions in Food Technology, ACS Symposium Series 650: Washington DC, pp : 37-49, (1996).
- [10] **Dickinson E, and Pawlowski K**, « *Effect of high-pressure treatment of protein on the rheology of flocculated emulsions containing protein and polysaccharide*», Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, pp : 2992-3000, (1996).
- [11] **Groupe Français de Rhéologie**, « *Dictionnaire de rhéologie* », volume 56 , (1990).
- [12] **Ressources nationales de chimie [en ligne]**. Disponible sur : « <http://eduscol.education.fr/rnchimie/phys/rheo/cours/rheo.htm> » (consulté le 10/05/ 2021).
- [13] **Malvern panalytical**. Rhéométrie [en ligne]. Disponible sur :

« <https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/technology/rheometry> » (consulté le 20/05/2021)

[14] Wikipédia. Rhéomètre [en ligne]. Disponible sur :

« <https://fr.wikipedia.org/wiki/Rh%C3%A9om%C3%A8tre> » (consulté le 27 /05/ 2021).

[15] **Mezger T. G.**, « *The Rheology Handbook* », 2nd Edition, Vincentz Network, (2006).

[16] **Tixier N.**, « *Approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologiques floculées* », Thèse de doctorat, l'université de Limoge, (2003).

[17] **Gareche M.**, « *Caractérisation mécanique d'un fluide complexes* », Thèse de magister I.N.H, (1997).

[18] **Haddad Y.M.**, « *Viscoelasticity of engineering materials*», first edition. Londres, Angleterre : Chapman and Hall, pp : 378 ,(1995).

[19] **Ponche A.**, « *Suspensions de particules dans des solutions de polymère : Rhéométrie et observations microscopiques* », Université de Haute Alsace, (2003).

[20] « <https://labomat.eu/fr/faq/586-bases-theoriques-de-la-mesure-de-viscosite.html> » (Consulté le 30/05/2021).

[21] **Boudrahem N.**, « *Analyse du comportement hydrodynamique global de particules fluidisées par un fluide on-newtonien* », Mémoire de magister de l'Université A. Mira (Bejaia), (2012).

[22] **Barnes H.**, « *thixotropy- A review, Journal of Non-Newtonian* », Fluid Mechanic, V: 70, Issues (1-2), pp: 1- 33, 199, (1997).

[23] **Bekkour K.**, « *Caractérisation rhéologique et en écoulement d'émulsion d'huile de vaseline et d'eau et d'émulsion chargé en solide* », Thèse de doctorat à l'université de louis Pasteur Strasbourg, (1991).



CHAPITRE IV
MATÉRIELS ET
MÉTHODES

IV.1. Introduction

IV.2. Matériels

IV.3. Extraction du chitosane

IV.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

IV.5. Détermination du degré de désacétylation (DDA)

IV.6. Étude rhéologique

IV.7. Conclusion

IV.1. Introduction

Dans ce travail, nous avons procédé d'abord à l'extraction du chitosane à partir des carapaces de crevettes en suivant quatre étapes : élimination des sels minéraux, élimination des protéines, décoloration et désacétylation, cette dernière représente l'étape la plus importante. Le produit obtenu après chaque étape a été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IR-TF), cette caractérisation nous a permis de déterminer le degré de désacétylation de chitosane.

Les solutions préparées et le matériel utilisé pour l'étude rhéologique seront discutés en détail dans ce qui suit.

IV.2. Matériels

➤ Chitosane

Les carapaces de crevettes sont la source de notre échantillon de chitosane, leur nom scientifique est : *Parapenaeus longirostris*, obtenues à partir des poissonniers du marché de la ville de Guelma et provenant des côtes d'Annaba (Figure IV.1). Le chitosane est élaboré au niveau du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux LAIGM.



Figure IV.1: *Parapenaeus longirostris* (crevettes).

➤ Gélatine

Notre deuxième polymère est de la gélatine commerciale extraite de peau de porc provienne de chez Fluka analytical (les propriétés de la gélatine utilisée sont montrées dans l'annexe).

Les produits chimiques utilisés sont listés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des produits utilisés.

Nom du produit	Structure Chimique	Pureté %	Fournisseur	Rôle
Acide Chlorhydrique	HCl	37%	Aldrich	Solvant
Hydroxyde de Sodium	NaOH	7%	Riedel-de Haen	Base forte
L'eau oxygénée	H ₂ O ₂	30%	-	Solvant

IV.3. Extraction du chitosane

IV.3.1. Prétraitement

Le prétraitement commence par le lavage des carapaces de crevettes par l'eau chaude pendant au moins 30 min, cette opération est répétée plusieurs fois, afin d'éliminer les débris (figure IV.2).



Les carapaces avant lavage



Les carapaces après lavage

Figure IV.2: Étape de Prétraitement.

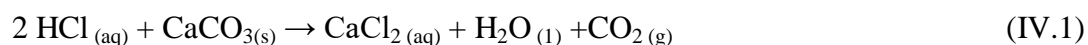
Après lavage, les carapaces sont broyées après séchage avec une étuve (Figure IV.3).



Figure IV.3 : Les carapaces après séchage et broyage.

IV.3.2. Déminéralisation

Une fois prétraitées (lavage, séchage et broyage), Les carapaces ont été soigneusement immergées dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl avec un rapport solide/liquide (w/v) 1/10 afin de dissoudre les minéraux qui accompagnent les carapaces. Le carbonate de calcium (CaCO_3) ; principal composé minéral de la carapace, réagit avec HCl pour former du chlorure de calcium, de l'eau et du gaz carbonique comme le montre la réaction suivante :



Après la déminéralisation, la solution a été filtrée et la matière obtenue a été lavée plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à la neutralité, puis séchée dans l'étuve pendant 24 heures à une température de 80°C .



Figure IV.4: Étape de déminéralisation des carapaces de crevette par HCl.

IV.3.3. Déprotéinisation

Après des lavages à l'eau jusqu'à pH neutre (pH=7), les carapaces déminéralisées seront mélangées dans des solutions de soude (NaOH) en proportion 1/10 w/v (poids de carapace sec /volume de NaOH) à une température de 80°C pendant 2 heures (figure IV.5). Le produit traité sera par la suite filtré de la solution basique, puis lavé à l'eau distillée pour être mis par la suite dans l'étuve à 80°C pendant 24 heures.



Figure IV.5: Déprotéinisation de la poudre.

IV.3.4. Décoloration (blanchiment)

La chitine obtenue a été traitée par le peroxyde de l'hydrogène H_2O_2 (35%) avec un rapport 1/10 (w/v), sous agitation magnétique qui a été maintenue durant 4 heures. La chitine obtenue a été rincée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée.

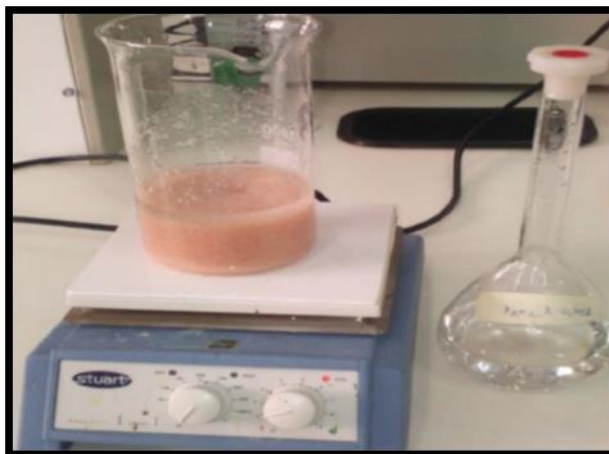


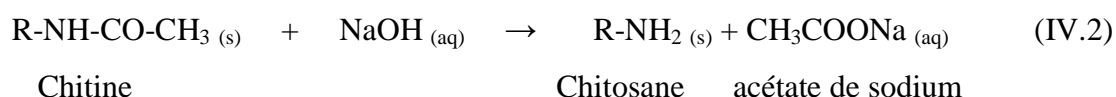
Figure IV. 6: Blanchiment de la chitine.



Figure IV. 7: Poudre de chitine.

IV.3.5. Désacétylation

C'est l'étape la plus délicate qui met en œuvre la substitution d'un nombre maximal et suffisant de groupements acétyles, afin d'aboutir au chitosane. La désacétylation a été effectuée par un traitement avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 50% et à une température $T=80^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures avec un rapport solide au solvant 1/15 (w/v). Le produit ainsi obtenu a été filtré et lavé à l'eau distillée jusqu'à la stabilisation du pH des eaux de lavage, puis étuvé à une température de 80°C jusqu'à séchage.



Une fois que la chitine est désacétylée d'un degré d'environ 60 à 70%, on peut parler de chitosane.

Dans notre étude, nous avons obtenu 3g de chitosane à partir de 38 g de carapaces broyées, soit un rendement de 8%.



Figure IV.8: Poudre blanche du chitosane.

IV.4. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge consiste à mesurer l'absorption de rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. L'absorption de rayonnement se traduit par la présence de bandes d'absorption caractéristiques de certaines liaisons. L'identification de ces liaisons permet de déterminer les groupes caractéristiques présents dans la molécule et ainsi déterminer la famille à laquelle elle appartient.

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse les plus importantes et les plus largement utilisées par les chercheurs travaillant sur la chitine et le chitosane. C'est une technique simple à mettre en œuvre et peu coûteuse. Cette analyse a été réalisée au niveau du Laboratoire de mécanique appliquée des nouveaux matériaux (LMANM).



Figure IV. 9: Spectromètre IR-TF Nicolet iS10 (ThermoFischer Scientific).

IV.5. Détermination du degré de désacétylation (DDA)

Le DDA a une influence sur toutes les propriétés physicochimiques (masse moléculaire, viscosité, solubilité ...etc.) du chitosane, et il peut être décisif quant aux applications dans lesquelles il est utilisé. Plusieurs techniques permettent de déterminer le DDA du chitosane, cependant, les spectroscopies IR semblent les plus appropriées pour des caractérisations rapides.

Nous nous sommes basés sur la méthode de A. Domard et M. Dinaudo qui repose sur le calcul de degré de désacétylation d'un chitosane en déterminant le rapport des bandes d'absorption respectivement à 1655 et 3450 cm^{-1} . Le pic à 1655 cm^{-1} caractérise la fonction d'un amide primaire, tandis que le deuxième pic caractérise la bande hydroxyle.

L'équation proposée par ces auteurs pour la détermination de DDA est la suivante :

$$\text{DDA}\% = 100 - [(A_{1655} \text{ cm}^{-1}/A_{3450} \text{ cm}^{-1}) * 100/1,33] \quad (\text{IV.3})$$

IV.6. Préparation des solutions

- *La solution de chitosane*

La solution de chitosane est préparée par la dissolution de la poudre de chitosane à différentes concentrations (0,5%, 1%, 2% et 2,5%) dans l'acide acétique (1%). L'agitation à l'aide d'une palette assure la dissolution et la bonne homogénéisation de la solution.

- **La solution de gélatine**

La préparation de la solution de gélatine se fait en solubilisant sous l'agitation 5g de gélatine dans 100ml d'eau distillée à une température $T= 40^{\circ}\text{C}$.

IV.7. Étude rhéologique

Les mesures rhéologiques ont été faites à l'aide d'un rhéomètre Bohlin CVO. La géométrie utilisée est un cône/plateau en titane de 40mm de diamètre, et un angle de 4° . Le contrôle de température se fait à l'aide d'un régulateur.

Le rhéomètre Bohlin CVO (Figure IV.10) a un système de rhéomètre flexible approprié pour la recherche, le développement de produits et le contrôle de la qualité. Il est capable de faire des mesures relatives à la rhéologie d'un fluide. Il applique un cisaillement à l'échantillon. Il permet d'étudier fondamentalement les propriétés d'écoulement d'un liquide, d'une suspension, d'une pâte...etc en réponse à une force appliquée.

Les instruments nécessaires pour démarrer le rhéomètre sont :

- ❖ **Compresseur** : un dispositif électrique qui sert à comprimer le gaz.
- ❖ **Régulateur** : un instrument pour contrôler la température.
- ❖ **Micro-ordinateur** : utilisé pour contrôler et exécuter le logiciel fourni avec l'appareil.



Figure IV. 10: Dispositif expérimental de l'étude rhéologique.

Le rhéomètre CVO représente les caractéristiques suivantes :

- Contrôle par microprocesseur électronique intégré.
- Automatique Gap zéro et ajustement air.
- Gamme de couple large.
- Micro contrainte Position Capteur.
- Capacité haut débit.

IV.8. Conclusion

Dans cette partie expérimentale de ce travail, on a présenté les méthodes et le matériel utilisés, nous avons en particulier décrit le protocole d'extraction du chitosane étape par étape et les préparations des solutions (chitosane et gélatine) ainsi que le dispositif expérimental de l'étude rhéologique ont été également détaillés dans ce chapitre.



***CHAPITRE V:
RÉSULTATS ET
DISCUSSIONS***

V.1. Introduction

V.2. Le chitosane

V.3. La gélatine

V.4. Mélange chitosane / Gélatine

V.1. Introduction

La partie « résultats et discussion » de ce travail s'articule autour de trois axes :

- Le premier axe concerne la caractérisation par IR-TF du chitosane, chitine et du produit après déminéralisation, la détermination de DDA et l'étude de comportement rhéologique du chitosane à différentes concentrations et températures.
- Le deuxième axe présente la solubilité de gélatine et sa caractérisation par IR-TF.
- Le dernier axe aborde une étude rhéologique du mélange chitosane/gélatine à différentes proportions pour démontrer l'amélioration des propriétés rhéologiques de ce système mixte comparativement aux biopolymères pris individuellement.

Au cours de ce chapitre, nous avons discuté en illustrant les résultats expérimentaux obtenus.

V.2. Le chitosane

V.2.1. Test de solubilité

Une des propriétés caractéristiques du chitosane est sa très grande solubilité dans les acides. Ainsi, en dissolvant le chitosane dans une solution d'acide acétique 1 % à la température ambiante, nous obtenons une solution d'une consistance visqueuse. Lorsque la chitine n'a atteint pas un degré de désacétylation suffisant, une partie reste toujours insoluble.

La figure suivante montre la solubilité de chitosane dans l'acide acétique.

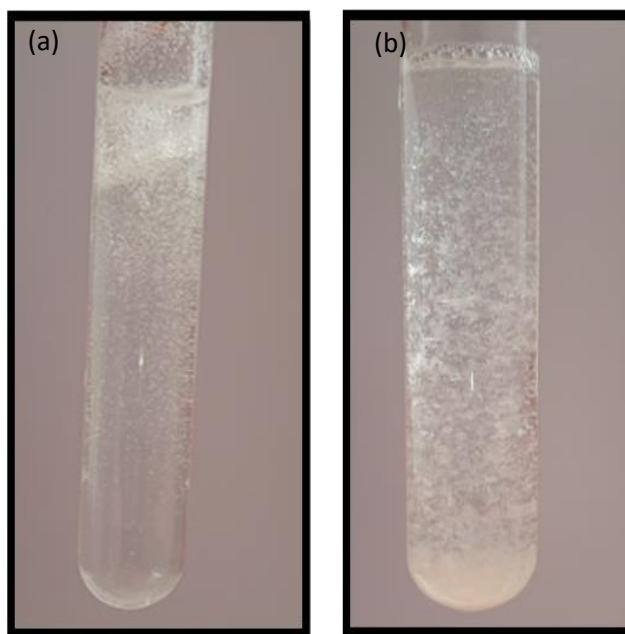


Figure V.1: Test de solubilité de chitosane (a) et chitine (b).

V.2.2. Caractérisations par Infrarouge (IR-TF)

La figure suivante montre les spectres de chitosane et de la poudre de carapace après la déminéralisation et la déprotéinisation (ce spectre est présenté en transmittance exprimée en pourcentage en fonction du nombre d'onde).

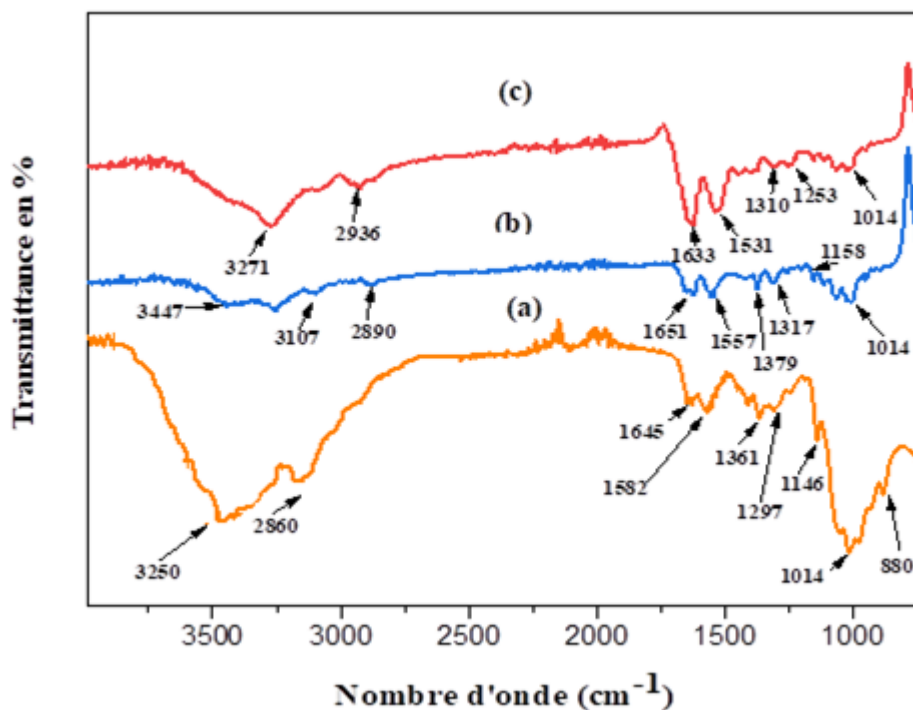


Figure II.2 : Spectres infrarouges de chitosane (a) ; après déprotéinisation (b) ; après déminéralisation (c).

D'après le spectre IR-TF du chitosane, on remarque des pics à 3250, 2860, 1646, et à 1582 cm⁻¹ qui correspondent respectivement à la vibration de valence de la liaison ≡C-H, vibration d'élongation asymétrique de liaison C-H, vibration déformation de liaison N-H (amide primaire) et vibration de déformation de liaison N-H (amide secondaire). La bande à 1361 cm⁻¹ est attribuée à la déformation dans le plan de liaison O-H (alcool aromatique). Des pics à 1297, 1146, 1014 et à 886 cm⁻¹ sont attribués respectivement à la vibration de valence de la liaison C-O des éthers aromatiques, la vibration élongation de liaison C-O des éthers aliphatiques, la vibration d'élongation C-O-C du cycle glucosidique et à la vibration de déformation dans le plan de liaison C-H aromatique disubstitué méta.

Les deux spectres de la poudre de carapace après la déminéralisation et la déprotéinisation dans la figure V.2 présentent plusieurs bandes de vibration entre 2890 et 3450 cm⁻¹ ; bandes qui sont associées aux vibrations d'élongation des liaisons O-H, bande de

vibration d'élongation C-H asymétrique, bande de vibration d'élongation asymétrique de liaison N-H (amides I), bande d'élongation de la liaison C-H et de la liaison N-H. Les bandes intenses entre 1651 et 1633 cm^{-1} sont attribuée à la liaison carbonyle C=O (amide I). Les bandes à 1530-1560 cm^{-1} correspondent à la déformation cisaillement de liaison N-H (amines II), tandis que le pic à 1379 cm^{-1} présente la déformation dans le plan de liaison O-H (acides). Le pic à 1317 cm^{-1} montre une liaison C-N (amines aromatiques).

Le spectre de la poudre de carapace après déminéralisation présente des bandes entre 1012 cm^{-1} et 1314 cm^{-1} , on enregistre plusieurs bandes qui sont associées aux vibrations de déformation dans le plan de liaisons =C-H, élongation de liaison C-C (squelette carboné), vibration d'élongation C-O-C du cycle glucosidique.

V.2.3. Détermination du DDA

Nous avons déterminé le degré de désacétylation de chitosane d'après le spectre IR-TF (figure V.2). Le spectre a été enregistré pour des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} .

D'après l'équation IV.2, le DDA de notre échantillon est de 89%, ce qui indique une bonne désacétylation et en conséquence une bonne qualité de chitosane.

V.2.4. Comportement rhéologique de la solution de chitosane

Nous présentons dans cette partie l'étude des propriétés rhéologiques des différentes solutions. Ainsi que l'effet de la concentration et de la température sur le comportement rhéologique de chitosane.

V.2.4.1. Effet de la concentration

Les solutions de chitosane préparées sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau V.1 : Les solutions de chitosane.

Solution préparée	Masse de chitosane	Volume de CH ₃ COOH
Chitosane à 0,5%	0,5 gr	95,28 ml
Chitosane à 1%	1 gr	95,28 ml
Chitosane à 2%	2 gr	95,28 ml
Chitosane à 2,5%	2,5 gr	95,28 ml

➤ *La viscosité*

L'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations étudiées de chitosane est représentée sur le rhéogramme suivant.

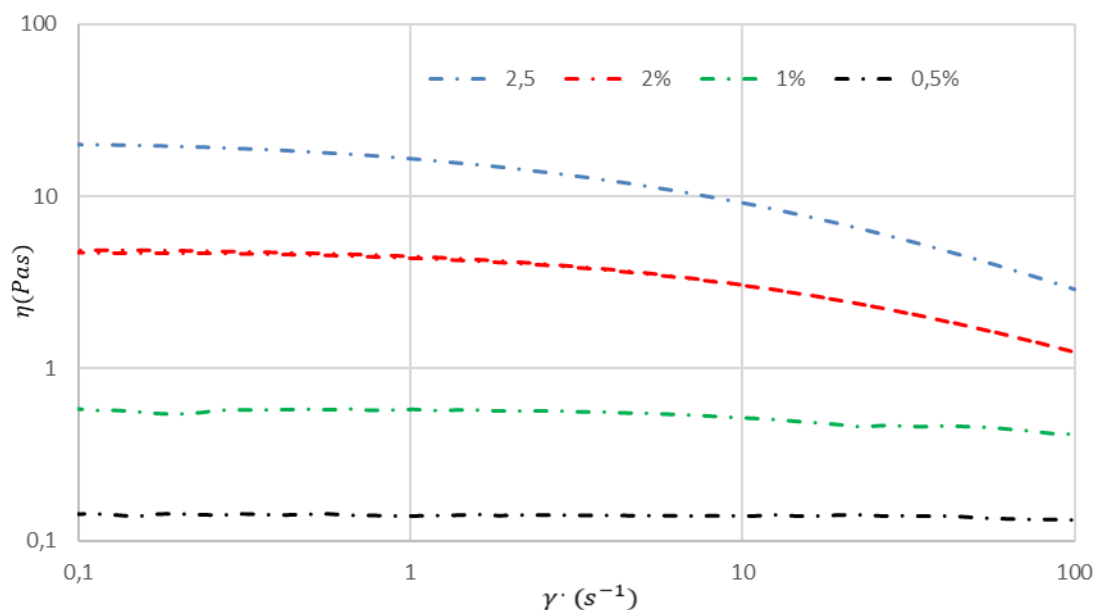


Figure V.3: Évolution de la viscosité de la solution de chitosane à différentes concentrations.

D'après cette figure nous observons deux parties dans l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement : la première caractérise un comportement newtonien (viscosité constante en fonction de la vitesse de cisaillement) et la deuxième représente un comportement rhéofluidifiant (diminution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement). Le comportement rhéofluidifiant dans les solutions de chitosane est généralement observé pour des solutions concentrées. Il est lié en grande partie aux enchevêtrements des chaînes qui vont se défaire pour des vitesses de cisaillement élevées.

Le comportement de rhéofluidification dépend de la concentration des solutions, il apparaît même pour des solutions de faible concentration, et plus la concentration est élevée, plus le caractère newtonien est étroit.

La diminution de la viscosité à forte vitesse de cisaillement est liée à la réduction des enchevêtrements au sein de la solution. En effet, lorsque la concentration de chitosane augmente, les enchevêtrements entre les groupes acétyle sont plus importants.

➤ *Contrainte*

La figure V.4 montre l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de chitosane.

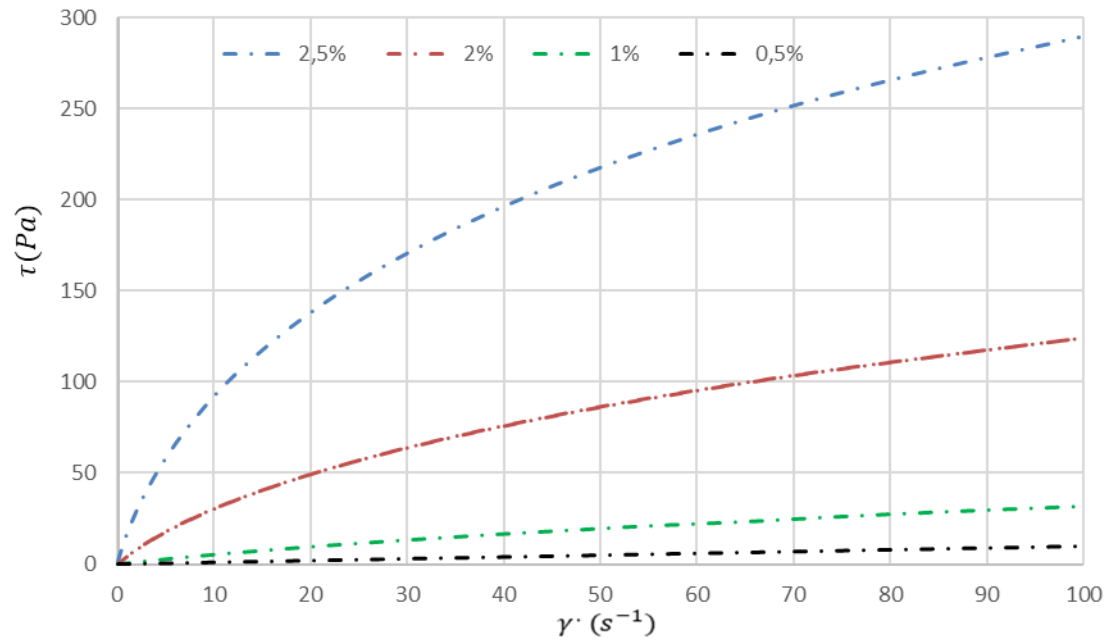


Figure V.4: L'évolution de la contrainte de la solution de chitosane à différentes concentrations.

Pour des faibles concentrations de chitosane (0,5% et 1%), nous observons généralement un caractère newtonien (presque une ligne droite passe par l'origine). Le comportement rhéofluidifiant est plus marqué pour des concentrations élevées de chitosane (la courbe représente une fonction exponentielle).

V.2.4.2. Effet de la température

L'effet de la température sur l'évolution de la viscosité et de la contrainte de chitosane (2%) en fonction de la vitesse de cisaillement est représenté dans les figures ci-dessous.

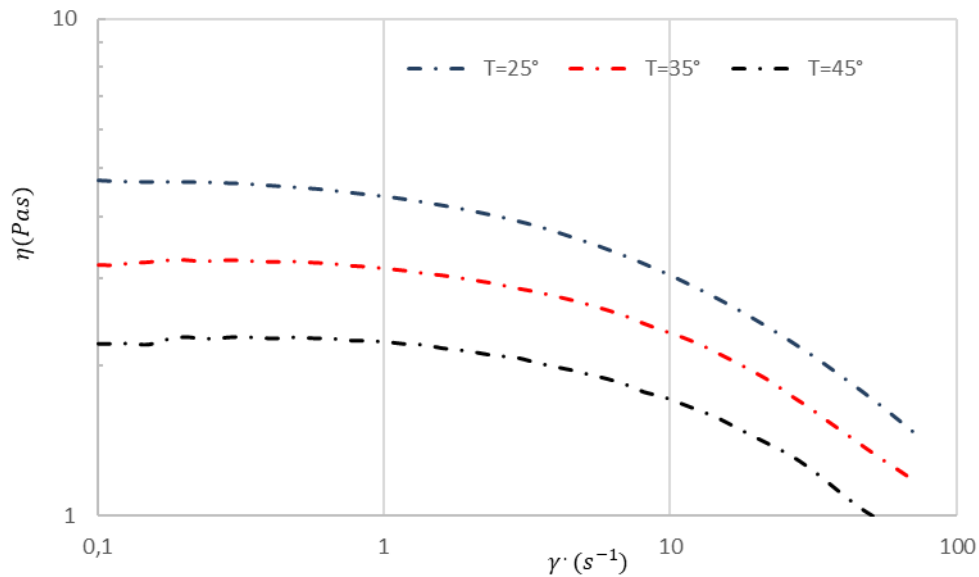


Figure V.5: Effet de la température sur l'évolution de la viscosité de la solution de chitosane (2%).

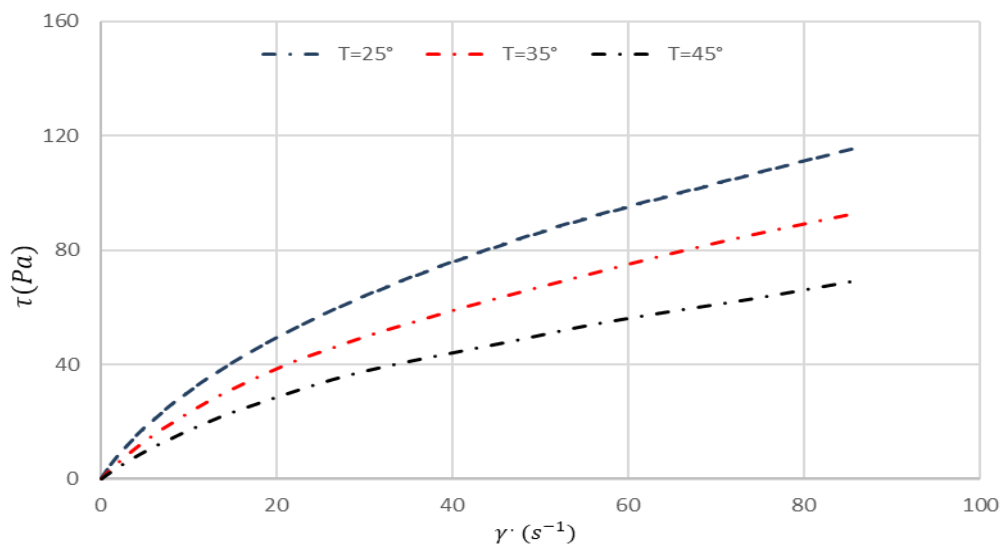


Figure V.6: Effet de la température sur l'évolution de la contrainte de la solution de chitosane (2%).

D'après ces rhéogrammes, On note que la contrainte et la viscosité de chitosane varient en fonction de la température (elles diminuent lorsque la température augmente).

Avec l'augmentation de la température, la viscosité diminuée et le chitosane devient moins rigide et approche à l'état liquide ce qui le rend plus facile à cisailer.

V.2.4.3. Balayage en fréquence

Des essais dynamiques ont été effectués sur la solution de chitosane, la contrainte appliquée a été fixée à 0,02 Pa, elle est dans la zone linéaire avec un balayage en fréquence de 10^{-1} Hz à 25 Hz.

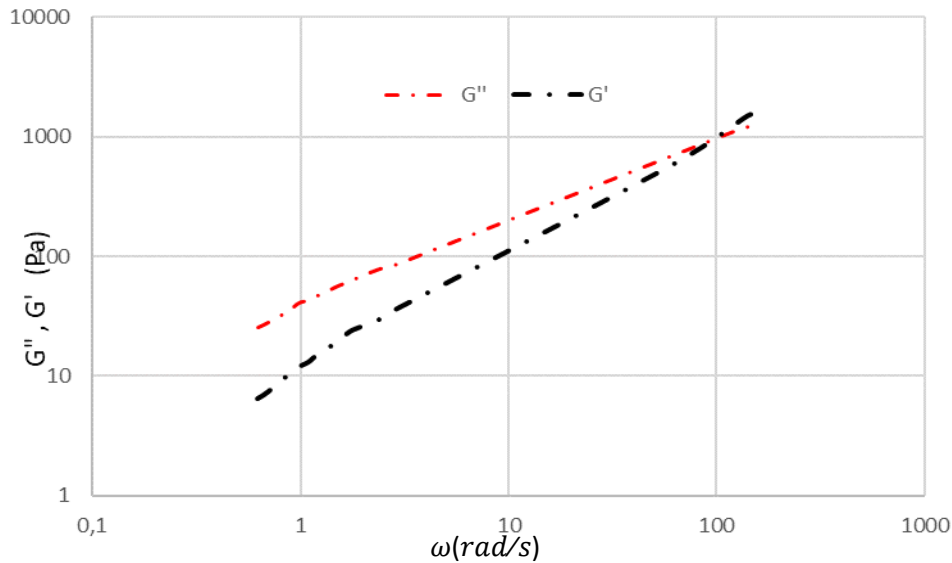


Figure V.7 : Le module G' et G'' en fonction de la fréquence.

Ce rhéogramme présente les modules G' et G'' de la solution de chitosane (2%) en fonction de la fréquence. Le comportement de cette solution est viscoélastique avec une prédominance du caractère visqueux, les modules de stockage (G') et de perte (G'') augmentent avec la fréquence. Aux basses fréquences, G'' est supérieur que G' ce qui indique que l'effet visqueux est plus important que l'effet élastique. À partir de point d'intersection des courbes G' et G'' , l'effet élastique devient le plus élevé, ceci est une caractéristique de l'évolution d'un matériau viscoélastique d'un état liquide à un état solide.

V.3. La gélatine

Avant l'identification des composants de la gélatine commerciale utilisée par la caractérisation IRTF, nous l'avons soumis à un test de solubilité.

V.3.1. Test de solubilité

La gélatine est relativement insoluble dans l'eau froide. Lorsque ses grains sont ajoutés à l'eau froide ils absorbent de l'eau jusqu'à 100 fois leur poids initial et se gonflent rapidement, mais elle devient rapidement soluble dans l'eau chaude.

La figure suivante montre le test de solubilité de gélatine dans l'eau chaude et froide.

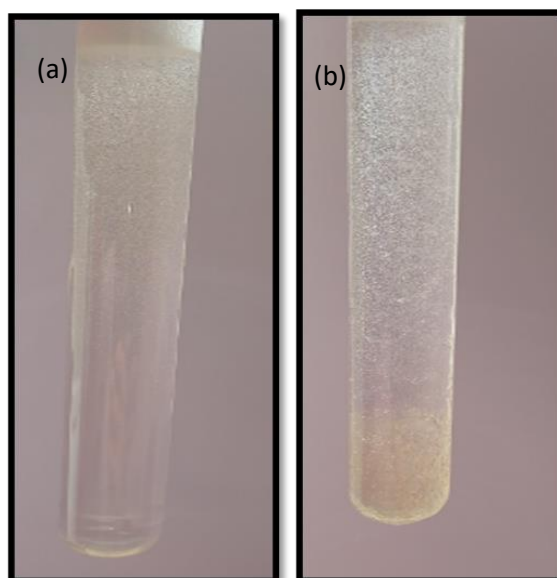


Figure V.8: Test de solubilité de gélatine dans l'eau chaude (a) et froide (b)

V.3.2. Caractérisation par Infrarouge (IR-TF)

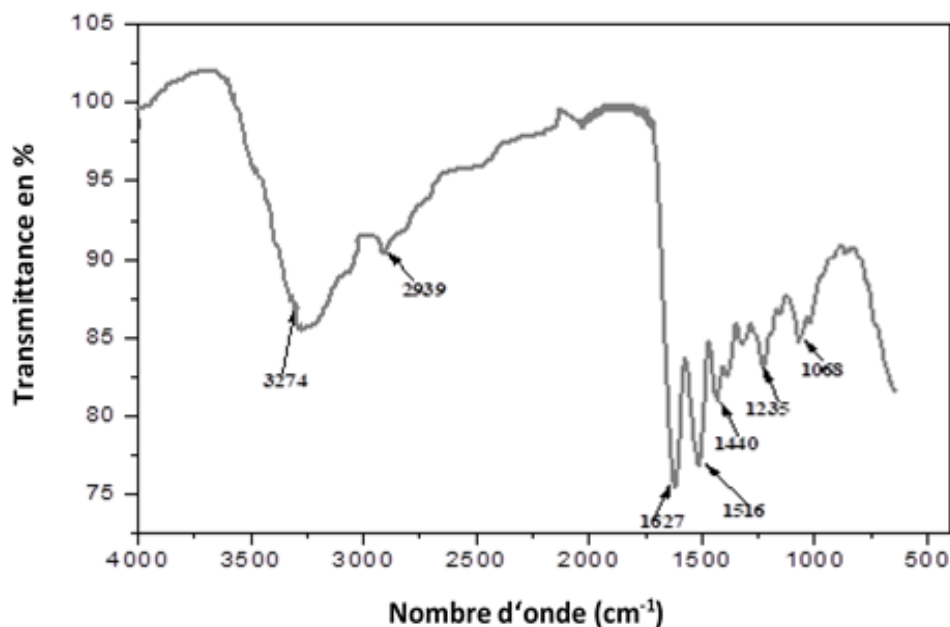


Figure V.9 : Spectre infrarouge de la gélatine.

Nous observons la présence des pics intenses relatifs aux groupements amides (I, II) qui caractérisent la structure de la gélatine. La bande à 1627 cm^{-1} est due aux vibrations de la liaison C=O (amide I). La bande aux environs de 1520 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation des groupements N-H (amide II). À 1235 cm^{-1} , on retrouve les vibrations des

groupements C-N. La bande spectrale large située aux alentours de 3274 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de liaison O-H et N-H. La bande située à 2939 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique C-H. Les pics à 1071 et 1440 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de liaison C-O, C-N et la vibration de déformation asymétrique C-H.

Les mêmes bandes ont été enregistrées pour le spectre propre à la gélatine ce qui confirme la structure de la gélatine commerciale utilisée (annexe).

V.4. Mélange chitosane / Gélatine

Des mesures rhéologiques ont été effectuées pour caractériser les solutions polymères et les solutions mélanges Chitosane/Gélatine.

On fait mélanger des différentes proportions d'un volume de chitosane (2%) avec un volume de gélatine (5%) ; et on agite soigneusement pour assurer l'homogénéisation du mélange obtenu (le tableau V.2 représente ces proportions).

Tableau VI.2 : Proportions de mélange chitosane/gélatine.

Chitosane/Gélatine	Chitosane (2%)	Gélatine (5%)
Solution 1	0%	100%
Solution 2	20%	80%
Solution 3	50%	50%
Solution 4	100%	0%

La figure V.10 indique l'évolution de la viscosité des solutions à différentes proportions en fonction de la vitesse de cisaillement.

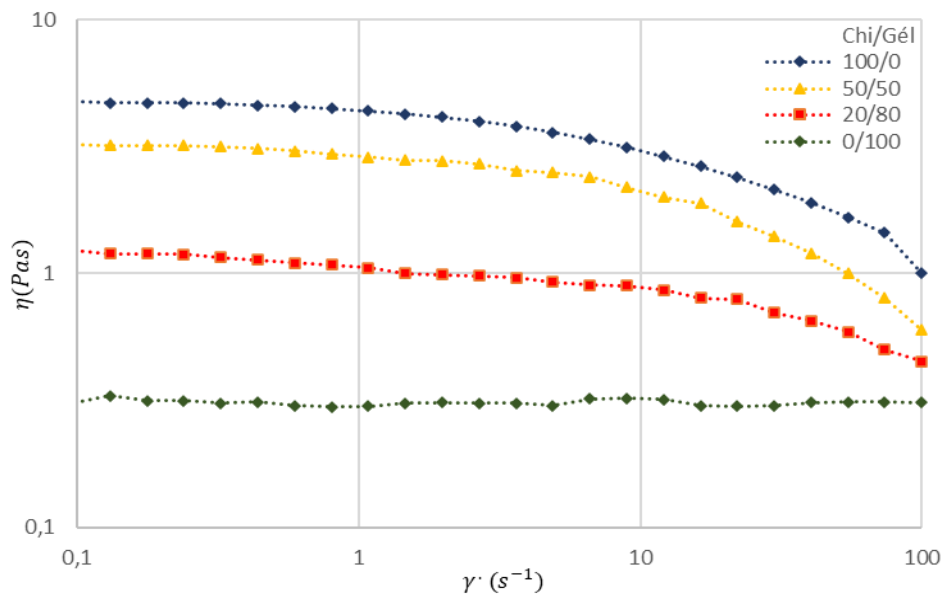


Figure V.10: La viscosité du mélange chitosane/gélatine à différentes proportions en fonction de la vitesse de cisaillement.

D'après le rhéogramme précédent on peut conclure que :

- La solution de gélatine pure a montré un comportement newtonien avec une faible viscosité.
- L'existence de chitosane rend le comportement de mélange rhéofluidifiant.
- La viscosité de mélange augmente avec l'augmentation de taux de chitosane, et un comportement rhéofluidifiant est plus marqué.

Un test de balayage en fréquence à contrainte fixée dans le domaine linéaire a été réalisé pour le mélange chitosane/gélatine. Le rhéogramme suivant représente les modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence.

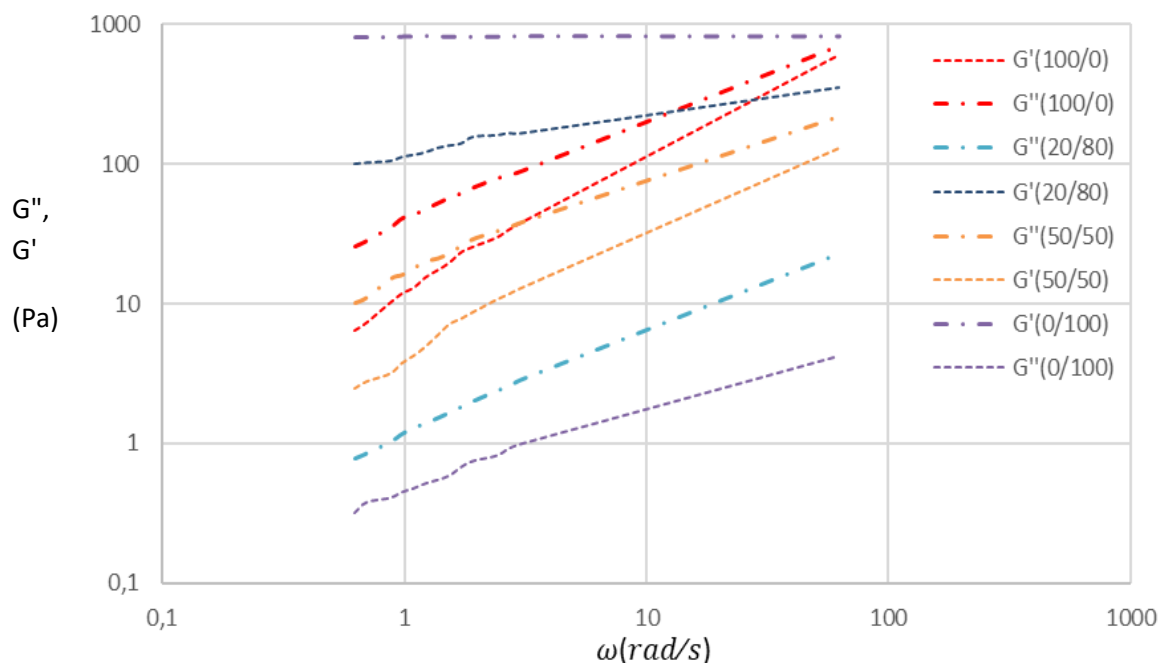
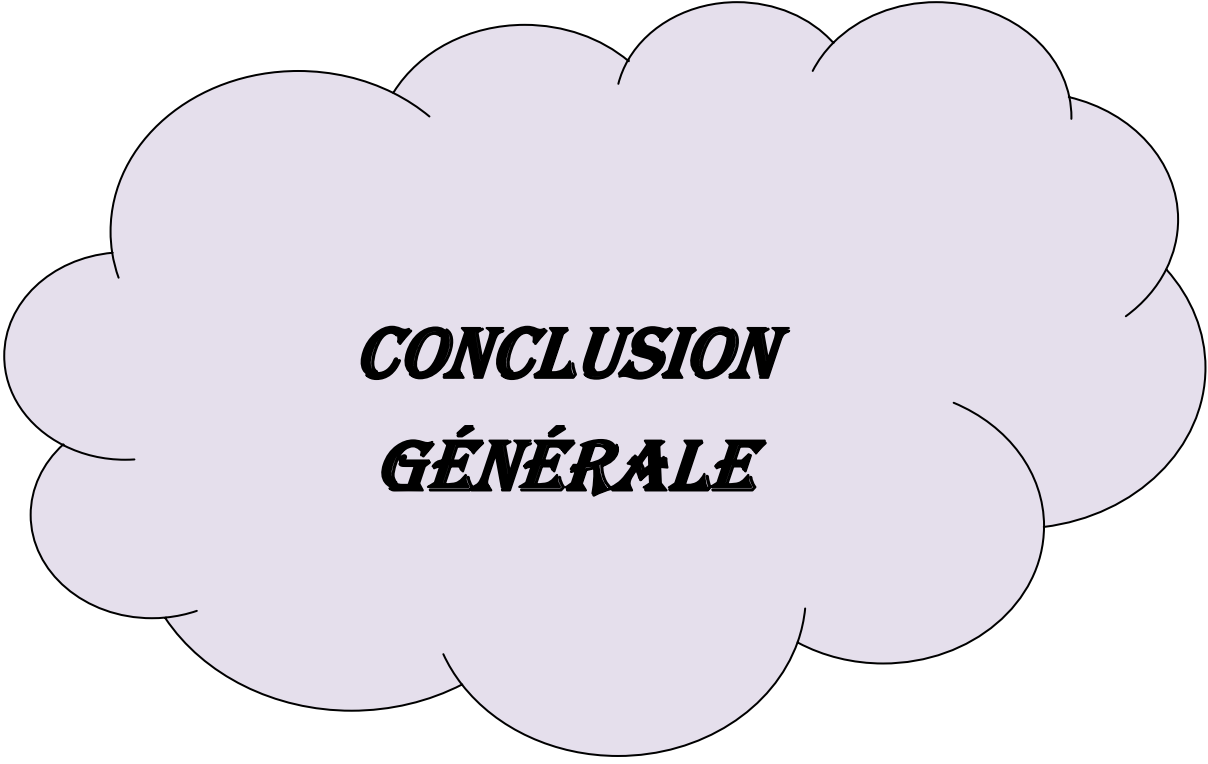


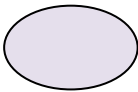
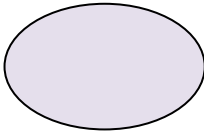
Figure V.11 : Les modules G' et G'' des mélanges chitosane/gélatine.

D'après le rhéogramme des mélanges chitosane /gélatine, on constate que la gélatine pure a un comportement différent de chitosane ; en effet, son module de conservation est presque stable. Au contraire, les mélanges contiennent le chitosane subissent une hausse rapide de module de conservation au départ et les deux modules G' et G'' du mélange augmentent lorsque la fréquence augmente. On remarque aussi que plus le pourcentage en chitosane dans le mélange augmente, plus le module de conservation G' est faible. Et l'écart entre les deux modules diminue au fur et à mesure que la proportion de chitosane augmente. L'addition de chitosane à la gélatine montre une augmentation du module de stockage et une amélioration de caractère visqueux.

D'après ces résultats, on peut conclure que les propriétés et le comportement rhéologique du chitosane font de son addition à la gélatine un choix très prometteur.



***CONCLUSION
GÉNÉRALE***



Conclusion générale

Les polysaccharides et les protéines sont des polymères naturels importants qui ont des applications tant alimentaires que non alimentaires, leur capacité d'augmenter la viscosité des solutions et de formation des gels explique ses nombreuses applications.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux biopolymères ; le chitosane et la gélatine. Ces derniers sont particulièrement intéressants en raison de leurs biocompatibilités, leurs biodégradabilités et leurs non-toxicités. La combinaison entre ces biopolymères permis de concevoir des mélanges atteignant d'excellentes propriétés mécaniques. Le chitosane étudié est extrait des carapaces de crevettes par un procédé chimique impliquant la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation.

L'analyse rhéologique nous a permis de décrire l'évolution de la contrainte, de la viscosité et des modules G' et G'' pour étudier le comportement rhéologique de chitosane. Ainsi que l'étude du mélange chitosane /gélatine à différentes proportions afin de démontrer l'amélioration des propriétés rhéologiques de ce système mixte.

Les résultats obtenus par IR-TF montrent que :

- Le spectre de chitosane présente des bandes de $-NH_2$ à $3200-3450\text{ cm}^{-1}$ et du groupe carbonyle à $1652-1655\text{ cm}^{-1}$. Ceci indique que le degré de désacétylation DDA du chitosane (le pourcentage de molécules qui ont perdu leur groupement acétyle) est d'une valeur élevée.
- Le spectre IR-TF de la gélatine commerciale utilisée est similaire à celle montré dans la littérature.

Les tests de solubilité de chitosane dans l'acide acétique et de la gélatine dans l'eau chaude ont été examinés.

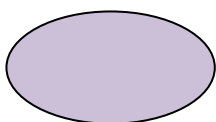
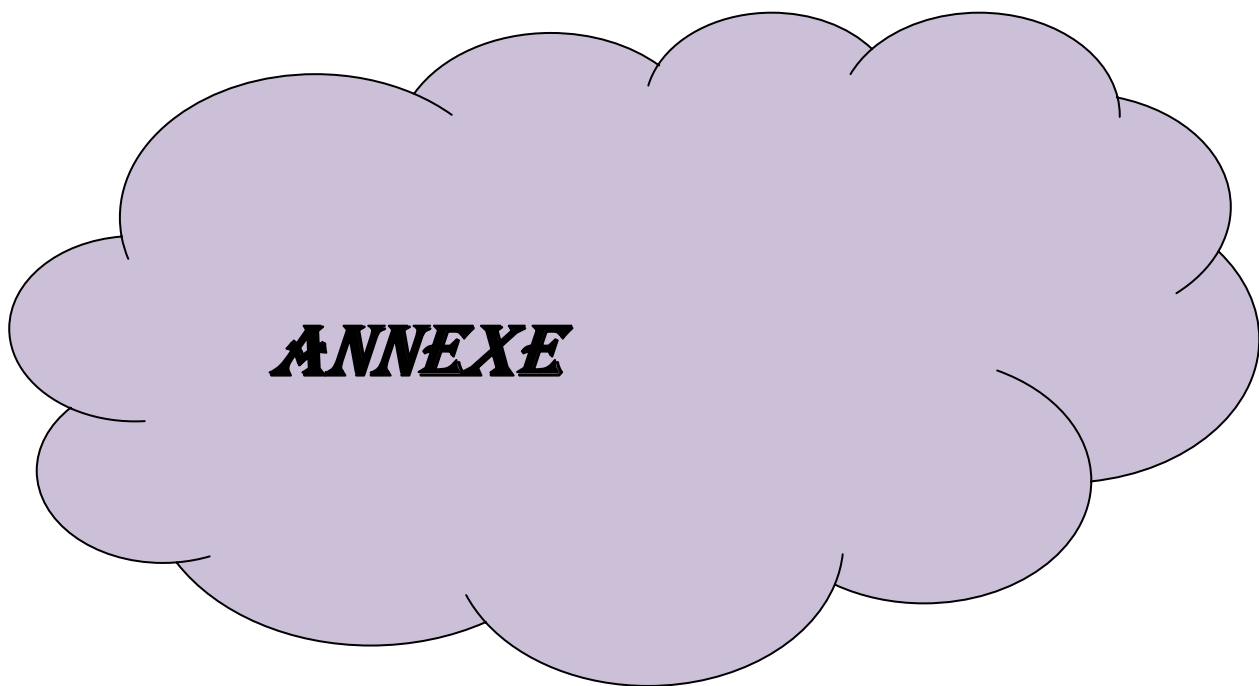
D'après les résultats des essais dynamiques effectués, on peut conclure que :

- Les solutions concentrées en chitosane présentent un comportement rhéofluidifiant. Ce caractère est lié en grande partie aux enchevêtrements des chaînes qui se défont à cause des vitesses de cisaillement élevées.
- La température et la viscosité de chitosane sont inversement proportionnelles, la diminution de la viscosité de chitosane le rend moins rigide et le rapproche de l'état liquide ce qui facilite son cisaillement.

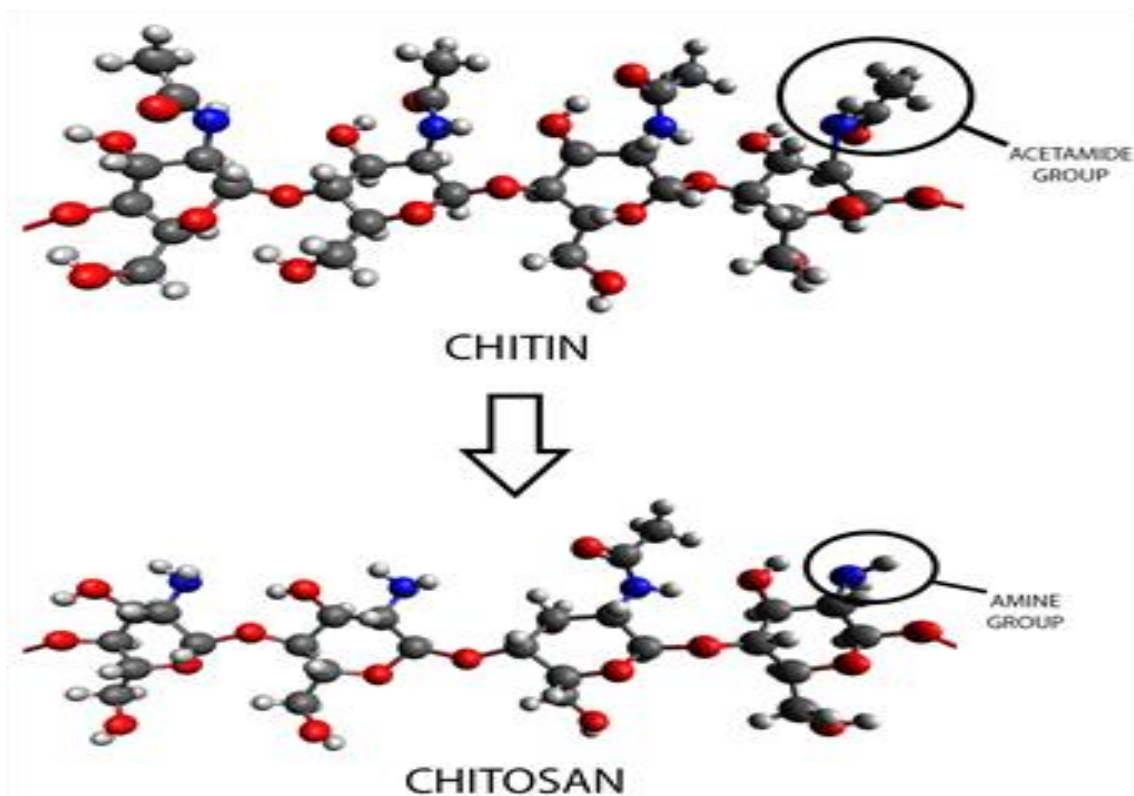
- Le comportement de la solution de chitosane est viscoélastique avec une prédominance du caractère visqueux à faible fréquence.
- Le mélange chitosane/gélatine à différentes proportions décrit un comportement rhéofluidifiant, l'augmentation de la viscosité est liée avec le taux de chitosane au mélange.
- La solution de gélatine pure montre un comportement newtonien avec une faible viscosité. Le comportement élastique prédomine et G' présente un plateau, alors que G'' est faible.
- La formation de mélange chitosane/gélatine montre une augmentation du module de stockage et une amélioration de caractère visqueux.

D'après ces résultats, on peut conclure que chaque polymère possède des propriétés rhéologiques importantes qui le rendent d'un grand intérêt industriel, en outre le mélange de ces deux polymères permet de l'obtention des produits d'une qualité améliorée.

Les propriétés et le comportement rhéologique du chitosane font de son addition à la gélatine un choix très prometteur.



1- Procédé de désacétylation pour la production de chitosane à partir de chitine (bleu-azote, gris-carbone, rouge-oxygène, blanc-hydrogène).



2- Bulletin d'analyse et les caractéristiques de la gélatine étudiée

Gelatin from porcine skin

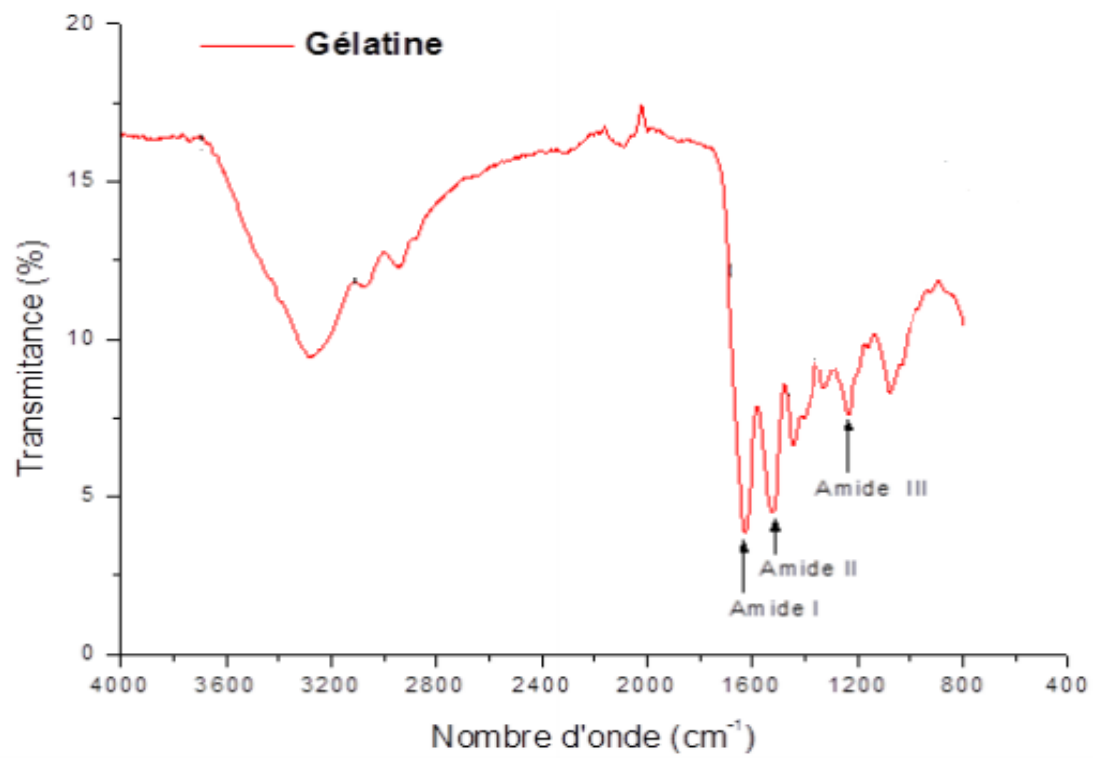
Powder, suitable for microbiology

Properties

Quality Level	200
biological source	Porcine
form	Powder
application(s)	microbiology: suitable
	microbiology: suitable
impurities	≤0.005% heavy metals (as Pb)
	≤0.01% peroxides (as H₂O₂)
	≤0.05% sulfur dioxide (SO₂)
ign. residue	≤2%
loss	≤15% loss on drying
pH	3.8-7.6 (50 °C, 67 mg/mL in H₂O)
gel strength	170-190 g Bloom67 mg/ml water
cation traces	As: ≤1 mg/kg
storage temp.	room temp



4- Spectre infrarouge propre à la gélatine



3- Les valeurs des fréquences de vibrations de certaines fonctions sont regroupées dans le tableau suivant

Groupement	Liaison	Nombre d'onde	Vibration	Intensité
Alcools primaires	O-H	3640	élongation	intense et large
Alcools Secondaires	O-H	3630	élongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	élongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	élongation	intense et très large
Amines primaires	N-H	3500-3410	élongation asymétrique	faible
Amides primaires	N-H	3500-3400	élongation asymétrique	faible
Amines Secondaires	N-H	3350-3310	élongation	faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	élongation	faible
=C-H (alcynes)	C-H	3340-330	élongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	moyenne
=CH₂ (alcènes)	C-H	3080- 2975	élongation asymétrique	moyenne
-CH₃ (alcanes)	C-H	2960- 2870	élongation asymétrique	forte
-CH₂-	C-H	2925- 2850	élongation asymétrique	forte
-C-H	C-H	2890	élongation	faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720 ; 2650	élongation asymétrique	Faible ; moyenne

Aromatiques	C-H	2000-1660 plusieurs bandes	harmonique des déformations	faible
Aldéhydes Aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes Aromatiques	C=O	1715-1695	élongation	forte
Cétones Linéaires	C=O	1725-1705	élongation	forte
Acides	C=O	1800-1740	élongation	forte
Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	élongation	forte
Cétones Aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	élongation	forte
Amides Primaires	C=O	1690-1620	élongation	forte
Alcane	C-C	1000-1250	élongation	forte
Alcène	C=C	1645	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 et 1500	élongation	variable
Alcyne		2150-2100	élongation	faible
Amines primaires	N-H	1640-1560	déformation cisaillement	forte à moyenne
Amines Secondaires	N-H 1580- 1490	1580-1490	déformation	très faible
Amides Primaires	N-H	1650-1590	déformation	moyenne
Amides Secondaires	N-H	1570-1510	déformation	moyenne
-CH2-	C-H	1470	déformation cisaillement	moyenne

-CH₃ (alcane)	C-H	1460 1380	Déformation asymétrique déformation symétrique	moyenne
-CH	C-H	1340	déformation	faible
Alcools	O-H	1410-1330	déformation dans le plan	
Acides	O-H	1380-1280	déformation dans le plan	moyenne
Amines	C-N	1230-1030	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	élongation	forte
Alcools Tertiaires	C-O	1150	élongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	élongation	variable
Alcools secondaires	C-O	1100	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	1050	élongation variable	variable
Aromatiques	C-H	900-700	déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution	variable
Amine Primaire	N-H	900-650	déformation torsion	moyenne et large
(CH₂-) n	C-H	725-720	déformation balancement n>4	faible

Résumé

Cette étude nous a permis de mettre en évidence le rôle spécifique de chitosane dans l'amélioration du comportement rhéologique de la gélatine. Ces biopolymères ont été mélangés à différentes proportions et les propriétés rhéologiques de chitosane et de mélanges ont été étudiées sans détruire la structure interne de ces matériaux. Les résultats indiquent que la température et la concentration affectent sur le caractère rhéologique de la solution de chitosane et que le comportement de cette solution est viscoélastique avec une prédominance du module visqueux à faible fréquence. Alors que la solution de gélatine pure montre un comportement newtonien avec une faible viscosité, le module élastique est prédominé et présente un plateau. De plus, Le mélange chitosane/gélatine à différentes proportions décrit un comportement rhéofluidifiant, l'augmentation de la viscosité est liée au pourcentage de chitosane dans le mélange.

La formation de complexe chitosane/gélatine montre une augmentation du module de stockage et une amélioration de caractère visqueux par rapport à la gélatine pris individuellement. Le comportement rhéologique et les propriétés de chitosane l'ont rendu son addition à la gélatine un choix très prometteur.

Mots clés : polysaccharide, chitosane, gélatine, rhéologie.

Abstract

This study allowed us to highlight the specific role of chitosan in improving the rheological behavior of gelatin. These biopolymers have been mixed in different proportions and the rheological properties of chitosan and mixtures have been studied without destroying the internal structure of these materials. The results indicate that the temperature and the concentration affect the rheological character of the chitosan solution and that the behavior of this solution is viscoelastic with a predominance of the viscous modulus at low frequency. While the pure gelatin solution shows Newtonian behavior with low viscosity, the elastic modulus is predominant and shows a plateau. In addition, the chitosan / gelatin mixture shows shear thinning behavior and the mixing viscosity increases with the chitosan concentration.

The formation of chitosan / gelatin complex shows an increase in storage modulus and an improvement in viscosity compared to gelatin taken individually. The rheological behavior and properties of chitosan made its addition to gelatin a very promising choice.

Key words: polysaccharide, chitosan, gelatin, rheology.

ملخص

سمحت لنا هذه الدراسة بتسليط الضوء على الدور المحدد للكيتوزان في تحسين السلوك الريولوجي للجيلاتين. تم خلط هذه البوليمرات الحيوية بنسب مختلفة وتمت دراسة الخصائص الانسيابية للكيتوزان والمخاليط دون إتلاف البنية الداخلية لهذه المواد. تشير النتائج إلى أن درجة الحرارة والتركيز يؤثران على الطابع الريولوجي لمحلول الشيتوزان وأن سلوك هذا المحلول يكون لزجاً مرتناً مع غلبة معامل اللزوجة عند التردد المنخفض. بينما يُظهر محلول الجيلاتين النقي سلوكاً نيوتن مع لزوجة منخفضة، فإن معامل المرونة هو الغالب ويظهر ثباتاً. بالإضافة إلى ذلك، يُظهر خليط الكيتوزان / الجيلاتين سلوك *rhéofluidifiant* تزيد لزوجة الخلط مع نسبة الشيتوزان.

يُظهر تكوين مركب الكيتوزان / الجيلاتين زيادة في معامل التخزين وتحسناً في اللزوجة مقارنة بالجلاتين المأخوذ بشكل فردي. سلوك الريولوجيا وخصائص الكيتوزان جعل إضافته للجيلاتين خياراً مناسباً.

الكلمات المفتاحية: عديد السكاريد، الشيتوزان، الجيلاتين ، الريولوجيا.