

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

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 :

*Elaboration et caractérisation de biomatériaux intelligents à base de
polysaccharide et d'anthocyanine*

Présenté par :

Bennakhla Marwa

Khelfa Zoubeyda

Sous la direction de :

Prof. Benhamza M E Hocine

Juin 2023

«L'imagination est plus importante que le savoir.»

Albert Einstein

Remerciements

Nous tenons d'abord à remercier dieu, le toute puissant, qui nous a aidés à réaliser ce travail.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadreur le Professeur Benhamza Mohamed El Hocine, pour son aide précieuse, sa confiance et ses encouragements.

Nous tenons aussi à remercier les membres de jury d'avoir accepté de lire et d'évaluer ce modeste travail de recherche.

Nous remercions tous les enseignants du département de Génie des Procédés.

Sans oublier de remercier vivement la doctorante Rayane Gantri pour son aide précieux.

Merci à tous nos collègues de la promotion de Génie de Procédés 2022/2023.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à réaliser ce travail.

Merci à vous tous... !

Khelfa Z. et Bennakhla M.





Dédicace

Au nom du Dieu le Clément et Miséricordieux

Et en termes d'amour et de fidélité

Je dédie ce présent mémoire :

Aux deux êtres les plus précieux au monde Ma MERE

et Mon PERE

A Mes sœurs

S.A.R.A, A.M.I.N.A, R.A.Y.A.N.E

A Mes frères

ZW:AYEN, A.MER, T.AKI, S.AYF, ABDOU

A ma collègue dans ce travail ZOUBEYDA

Aux familles « BEN.N.AKHLA », et « ZID.ANE »

A mes chères amies

ZOUBEYDA, K.A.MER, S.O.U.N.D.O.U.S, M.A.L.I.K.A

Vous qui m'admirez tant soyez surs que ce travail est le

résultat de votre confiance en moi

Mes remerciements à tous



Dédicace

En cet événement marquant dans ma vie

Je dédie ce modeste travail

Tout d'abord à MES CHERS PARENTS

Pour tous leurs efforts, leurs encouragements

et leurs patiences

Durant toutes ces années d'études

A mon frère ANIS

A ma collègue dans ce travail M.ARWA

Aux familles « KHELFA ET BOUACIDA »

A tous mes collègues et mes amis sans

exceptions

***Vous qui m'admirez tant, soyez surs que ce
travail est le résultat de votre confiance en moi***

Mes remerciements à tous

Résumé	
ملخص	
Abstract	
SOMMAIRE :	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations et symboles	
Introduction	1
Chapitre I : Les anthocyanine	
I-1 Introduction	3
I-2 Définition de l'anthocyanine	3
I-3 Rôle de l'anthocyanine	4
I-3.1. Pour la santé	4
I-3.2. Pour les plantes	4
I-3.3. Pour le commerce	4
I-3.4. Autres	5
I-4 Propriétés chimique et physiques des anthocyanines	5
I-4.1. Les anthocyanes comme composés précieux	5
I-4.2. La structure des anthocyanines	6
I-4.3. Stabilité des anthocyanes	7
I-4.4. Influence du pH	7
I-4.5. Principaux constituants des anthocyanes	8
I-5 Méthodes d'extraction des anthocyanes	9
I-5.1. Extraction au Soxhlet	10
I-5.2. Extraction assistée par micro-ondes (EAM)	11
I-5.3. Extraction assistée par ultrasons (EAU)	12
I-5.4. Extraction accélérée par solvant (EAS)	13
Chapitre II : Les biopolymères	
II-1 Introduction	15
II-2 Les biopolymères	15
II-2.1. Définition	15
II-2.2. Propriétés des biopolymères et leurs applications	15
II-2.2.1. Les Applications	16

a. En médecine	16
b. En agriculture	17
c. En emballage	18
II-3. Propriétés des biopolymères	19
II-3.1. La biodégradabilité des biopolymères	20
II-3.2 Propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères	20
II-3.3 Biocompatibilité et biorésorbabilité	21
II-3.4 Propriétés chimiques	22
II-3.5 Autres propriétés	22
II-4 Classification des biopolymères	23
II-4.1. Biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie	23
II-4.2 Biopolymère issue de sources fossiles (pétrochimiques)	23
II-4.3. Biopolymères d'origine bactérienne	24
II-4.4. Biopolymères issus de la biomasse	24
II-5 Avantages et inconvénients des Biopolymères	25
II-5.1. Principaux avantages des biopolymères	25
II-5.2. Inconvénients des biopolymères	25
II-6 Biopolymères intelligents	25
II-6.1. Composition du biopolymère intelligent utilisé dans la présente étude	26
A. L'amidon	26
A.1. Composition	27
A.2. Propriétés d'amidon	27
B. La Cellulose	30
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III-1 Introduction	33
III-2 Matériels et produits utilisés	33
III-3 Préparation de la matière végétale	33
III-4 Extraction d'anthocyanine	34
III-4.1. Extraction par ultrason	34
III-4.2. Principe d'évaporateur rotatif	35
III-4.3. Extraction par macération	36
III-4.4. Préparation des solutions	36
III-5 Caractéristiques d'anthocyanine	37
III-5.1. Test de différent pH	37
III-5.2. Détermination du rendement d'extraction	37
III-5.3. Détermination des contenus d'anthocyanes totaux	37

III-5.3.1. Principe de spectrophotomètre UV-vis	38
III-6 Elaboration de biofilm intelligent	39
III-7 Etude et caractéristiques des biofilms intelligents	41
III-7.1. Test de différents pH	41
III-7.2. Pourcentage d'allongement	41
III-7.3. Epaisseur des films	41
III-7.4. Tests de teneur en eau, de solubilité et du degré de gonflement	42
III-7.5. Test d'infrarouge (FTIR)	42
III-7.6. Application de l'emballage	43
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV-1 Introduction	45
IV-2 Changements de couleur d'anthocyanes en fonction de différentes valeurs de pH	45
IV-3 Détermination des contenus d'anthocyanines totaux	47
IV-4 Calcul du rendement de l'extraction	49
IV-5 Préparation de biofilm intelligent	49
IV-5.1. Test d'épaisseur	50
IV-5.2. Test d'allongement	50
IV-5.3. Tests de teneur en eau, de solubilité et du degré de gonflement	51
IV-5.4. Test d'infrarouge (FTIR)	52
IV-5.5. Test de changements de couleur du biofilm intelligent avec différentes valeurs de PH	53
IV-5.6. Application de l'emballage	55
Conclusion	
Références bibliographiques	
Liste des figures	
Figure I-1 : Sources d'anthocyanine	4
Figure I-2 : Structure de base des flavonoïdes	5
Figure I-3 : Structure générale des anthocyanes	7
Figure I-4 : Effet du pH sur la structure anthocyanique	8
Figure I-5 : 3,5,7,4' Tétrahydroxyflavylium	9
Figure I-6 : Représentation schématique d'un extracteur de Soxhlet	10
Figure I-7 : Schéma d'un four micro-ondes	12
Figure I-8 : Schéma et bac d'un ultrason	13
Figure I-9 : Montage de l'extraction par liquide pressurisé	14
Figure II-1 : Applications des biopolymères	22

Figure II-2 : Grandes familles des biopolymères	24
Figure II-3 : Formule générale de l'amidon	28
Figure II-4 : Structure chimique du α -D-glucopyranose	28
Figure II-5 : Motif de l'amylose	29
Figure II-6 : Motif de l'amylopectine	29
Figure II-7 : Structure de la Cellulose	31
Figure II-8 : Représentation schématique d'une micro-fibrille comprenant deux chaînes de cellulose	32
Figure III-1 : Le séchage des pelures d'aubergine	34
Figure III-2 : Broyage et tamisage des pelures d'aubergines séchées	34
Figure III-3 : l'extraction d'anthocyanine par ultrason	35
Figure III-4 : Séparation du solvant dans un évaporateur rotatif (rota vapeur)	36
Figure III-5 : Extraction d'anthocyanine par macération	36
Figure III-6 : Présentation UV-Vis Spectrophotomètre	38
Figure III-7 : Préparation de biofilm	39
Figure III-8 : Préparation de biofilm intelligent (avec anthocyanine)	40
Figure III-9 : Micromètre pour la mesure de l'épaisseur des biofilms	41
Figure III-10 : Présentation Spectrophotomètre IR	43
Figure III-11 : Les différents échantillons de viande de poulet avec emballage de biofilms intelligents	44
Figure IV-1 : Changements de couleur d'anthocyanes avec différentes valeurs de pH (méthode I)	45
Figure IV-2 : Changements de couleur d'anthocyanes avec différentes valeurs de pH (méthode II)	47
Figure IV-3 : Spectre d'absorption UV-Visible de l'anthocyanine extraite des pelures d'aubergine par la méthode I	48
Figure IV-4 : Echantillons de biofilm intelligent	50
Figure IV-5 : les spectres FT-IR des biofilms réalisés avec différentes concentrations d'anthocyanes (1 ml et 3 ml) et le biofilm sans anthocyanine	53
Figure IV-6 : Changements de couleur de biofilm intelligent avec différentes valeurs de pH	54
Figure IV-7 : Changements de couleur de biofilm intelligent à pH égale 13	55
Figure IV-8 : Résultats des changements de couleur de films intelligents (à l'intérieur du réfrigérateur)	56
Figure IV-9 : Résultats des changements de couleur de films intelligents (à l'extérieur de réfrigérateur)	57

Figure IV-10 : l'échantillon recouvert de biofilm intelligent au début et après 6 jours (à l'intérieur de réfrigérateur)	58
Figure IV-11: l'échantillon recouvert de biofilm intelligent au début et après 6 jours (à température ambiante)	58
Liste des tableaux	
Tableau I-1 : Sources typiques d'anthocyanes	6
Tableau II-1 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications	16
Tableau II-2. Propriétés de quelques polyesters typiques à usage médical	17
Tableau II-3 : Propriétés des biopolymères dans les applications d'emballages	19
Tableau II-4 : Applications en emballage des biopolymères	19
Tableau II-5. Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères	21
Tableau II-6 : Propriétés spécifiques des Biopolymères et applications ciblées	23
Tableau II-8 : Formes, distributions et tailles des granules d'amidon en fonction de l'origine botanique	26
Tableau II-9 : Les différents domaines d'application de l'amidon	27
Tableau II-10 : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche	30
Tableau III-1 : Produits et les dispositifs utilisés dans nos expériences	33
Tableau VI-1 : Variation des couleurs avec différents pH	45
Tableau IV-2 : Variation des couleurs avec différents pH pour la méthode II	47
Tableau IV-3 : La teneur en eau, la solubilité et Degré de gonflement de films	52
Tableau IV-4 : Variation des couleurs avec différents pH	54
Liste des abréviations et symboles	
ACN : Anthocyanine	
AGU : Unités de D-Anhydroglucopyranose	
atm : Atmosphères	
BPI : Biopolymères intelligents	
°C : Degré Celsius	
EAM : Extraction assistée par micro-ondes	
EAU : Extraction assistée par ultrasons	
EAS : Extraction accélérée par solvant	
ELP : Extraction par liquide pressurisé	
FTIR : Spectroscopie infrarouge a transformé de fourier	
h : Heure	
IR : Infrarouge	

mg : Milligramme
ml : millilitre
mm : millimètre
nm : Nanomètre
O₂ : Dioxygène
PCL : Polycaprolactone
PEC : carbonate de polyester
PGA : Polyglycolides
PLA : Polylactides
PLGA : Polylactides-co-glycolides
pH : Le potentiel hydrogène
PHA : Polyhydroxyalcanoates
PHB : polyhydroxybutyrate
PHBV : poly (hydroxybutyrate-cohydroxyvalérate)
PHV : polyhydroxyvalérate
UV-vis : ultra-violet visible
% : Pourcentage

INTRODUCTION

Les biopolymères proviennent de sources naturelles comme l'amidon, la cellulose et les algines ; ils sont biologiquement renouvelables, biodégradables et biocompatibles, Ils sont des polymères issus de la biomasse (végétaux, algues, animaux, fongiques, etc.). Ils peuvent être naturellement présents à l'état de polymères (tels que les polysaccharides) ou obtenus par polymérisation de monomère.

Les biopolymères intelligents sont une classe importante de polymères et leurs applications se sont multipliées significativement. Les biopolymères intelligents réactifs aux stimuli ou sensibles à l'environnement, sont utilisés dans le domaine de la biotechnologie, médecine et ingénierie (ex : capteurs, surfaces intelligentes et membranes). Ce sont des macromolécules très sensibles, capables d'effectuer des changements rapides et réversibles lors de petites modifications des conditions de leur environnement local. Ces transformations sont déclenchées par la température, le pH, la lumière ou bien la concentration de substances spécifiques etc.

Traditionnellement, l'emballage alimentaire joue un rôle important dans la présentation des aliments, en obstruant la lumière, l'humidité, l'oxygène, les contaminants et contraintes mécaniques dans les chaînes d'approvisionnement alimentaire.

Au cours des dernières années, une attention particulière a été portée aux films d'emballage actifs/intelligents contenant des pigments de couleur changeante dépendant du pH, qui n'améliorent pas seulement la sécurité alimentaire mais indiquent également la qualité de la nourriture. Notamment, les pigments synthétiques normalement appliqués dans les films d'emballage actifs/intelligents ont des potentiels toxiques et mutagènes. Par conséquent, il est essentiel d'utiliser des pigments d'origine naturelle dans les films d'emballage actifs/intelligents car les pigments naturels sont sûrs, comestible et facilement disponible.

Les anthocyanines sont des colorants naturels dotés d'excellentes propriétés antioxydantes, antimicrobiennes et sensibles au pH. Se retrouvant dans de nombreux fruits sombres (comme les framboises bleues et noires, les mûres, les cerises, les prunes, bleuets, les raisins bleus et noirs) et de nombreux légumes. Selon le pH, sa couleur est donnée par les groupes hydroxyles des cycles phénoliques et du benzopyrilium, de telle manière qu'en milieu acide (pH inférieur à 5) il prend des couleurs rougeâtres, alors qu'en milieu alcalin (pH supérieur à 7), il acquiert une coloration pourpre.

Dans cette optique le présent sujet recherche à synthétiser et à caractériser un biopolymères intelligents utilisé comme indicateur colorimétriques, à base d'amidon et d'anthocyanine et d'autres additifs. La différence des couleurs du biopolymères intelligents en réponse à différents pH fait l'objet de cette étude.

L'objectif de ce travail est d'extraire l'anthocyanine des pelures d'aubergines de différentes manières et de caractériser ses propriétés. Le choix s'est porté sur l'aubergine car elle contient une quantité d'anthocyanes raisonnable, ceci afin d'élaborer un biofilm intelligent. Ce travail de recherche est réalisé au niveau des laboratoires de l'université 8 Mai 1945 de Guelma (laboratoires pédagogique du département de Génie des Procédés ainsi qu'au niveau du laboratoire de recherche LAIGM).

Le présent mémoire se compose d'une introduction générale, de quatre chapitres et d'une conclusion générale.

Le premier chapitre traite des informations générales sur les anthocyanes, leurs propriétés, leurs multiples applications et leurs méthodes d'extraction.

Le second chapitre présente les caractéristiques, les propriétés et les applications ainsi que les différentes familles des biopolymères.

Le troisième expose le matériel et les différents protocoles expérimentaux appliqués dans ce travail de recherche.

Et le dernier chapitre, énumère les différents résultats obtenus ainsi que leur discussion.

CHAPITRE I
Les anthocyanines

I-1 Introduction :

Ce chapitre est consacré aux informations générales sur les anthocyanines, leurs propriétés, leurs multiples applications et leurs méthodes d'extraction.

I-2 Définition de l'anthocyanine :

Les anthocyanines (du grec anthos « fleur » et kuanos « bleu sombre ») ou anthocyanosides (ou sur le modèle anglais anthocyanin) sont des colorants naturels des feuilles, des pétales (Pois papillon, Rose rouge, Hibiscus, etc.) et des légumes (Chou rouge, Aubergine, Carotte violette, etc.) et des fruits (Raisin, graine de Grenade, etc.), situés dans les vacuoles des cellules, solubles dans l'eau, allant du rouge orangé au bleu pourpre dans le spectre visible, figure I-1.

Chimiquement, les anthocyanes sont des métabolites ordinaires appartenant à un grand sous-groupe de polyphénols, qui sont basés sur une structure cationique de flavylium. Plus de 600 types différents d'anthocyanes ont été identifiées dans la nature. Les six plus connus anthocyanidines (forme aglycone) sont : la cyanidine, la pélargonidine, la delphinidine, la pétonidine, la péonidine et la malvidine. Spécifiquement, la cyanidine-3-glucoside est l'une des anthocyanes les plus courantes dans le riz noir, le haricot noir et dans de nombreuses baies.

Les anthocyanes se présentent sous différentes structures chimiques et couleurs en fonction du pH de la solution. Ces propriétés particulières des anthocyanes ont été les plus utilisées dans le développement de films intelligents (smart films) d'emballage pour le contrôle de la fraîcheur des aliments sur la base d'indicateurs de pH. Les anthocyanes ont également une variété d'effets bénéfiques sur la santé comme antioxydant, anti-inflammatoire, ou d'action rétino-protectrice ; et également comme d'activité antimicrobienne, d'effets anti-obésité et antidiabétiques, [1 et 2].



Figure I-1 : Sources d'anthocyanine

I-3 Rôle de l'anthocyanine :

I-3.1. Pour la santé :

- Santé de la peau.
- Antidiabétique.
- Anti-obésité.
- Anti-cancérogène.
- Développement de la vision.
- Protection cardiovasculaire.

I-3.2. Pour les plantes :

- Tolérance aux stress abiotiques des plantes :
 - ✓ Stress au froid.
 - ✓ Stress aux métaux lourds.
 - ✓ Stress à la sécheresse.
 - ✓ Stress à la salinité.
- Aide à la photosynthèse des plantes.
- Aide à la pollinisation des plantes.

I-3.3. Pour le commerce :

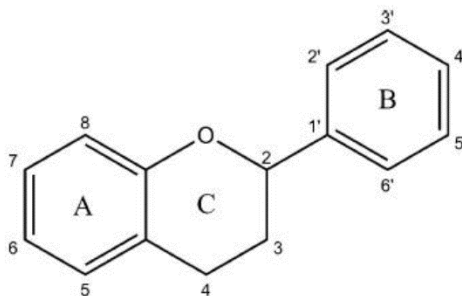
- En tant qu'ingrédient colorant alimentaire.
- En tant qu'indicateur de détérioration.
- En tant que colorant dans une cellule solaire sensibilisée par un colorant.

I-3.4. Autres :

- Comme Antioxydant.
- Et comme Anti-inflammatoire.

I-4 Propriétés chimique et physiques des anthocyanines :**I-4.1. Les anthocyanes comme composés précieux :**

Les polyphénols sont un groupe de composés chimiques organiques et naturels les plus favorables en raison de leur activité antioxydante et de leur importance biologique dans les plantes. Ces composants sont appelés métabolites végétaux secondaires, c'est-à-dire les produits chimiques produits par les plantes et répartis en plusieurs classes en fonction du nombre de cycles phénoliques qu'ils contiennent et des éléments structuraux qui lient ces cycles entre eux. L'un des principaux groupes de polyphénols est les flavonoïdes (Figure I-2). Ils sont constitués de deux cycles aromatiques, reliés par un cycle hétérocyclique. Les modèles de substitution du cycle hétérocyclique sont variés, ce qui entraîne différentes classes de flavonoïdes. Les principales classes de flavonoïdes sont les anthocyanidines, les flavones, les isoflavones, les flavanones, les flavonols et les flavanols. Les anthocyanidines sont la structure de base des anthocyanines, [3].

**Figure I-2 : Structure de base des flavonoïdes**

Les anthocyanes ont un grand potentiel dans les industries alimentaires et pharmaceutiques car elles agissent comme antioxydants en donnant de l'hydrogène aux radicaux hautement réactifs. Le mécanisme d'amélioration de la protection de l'organisme par les anthocyanes réside dans le fait qu'elles piègent les radicaux libres dans l'organisme et contribuent à réduire le stress oxydatif.

Les anthocyanes sont également utilisés comme colorants naturels et dans l'industrie alimentaire comme colorants alimentaires (ex : dans les boissons). Parce que les anthocyanines ont un pouvoir colorant élevé et qu'elles sont des couleurs naturelles, elles ont des applications dans les industries cosmétiques et de peintures. De plus, ce sont des colorants naturels pratiques dans les produits de revêtement et comme photo-sensibilisateurs naturels potentiels dans les cellules solaires. Certaines sources naturelles d'anthocyanes sont mentionnées dans le tableau I-1. Les compositions d'anthocyanes diffèrent d'une source à l'autre et la concentration d'anthocyanes peut être modifiée dans chaque lot de cultivar en raison de son état, ou dans les différentes parties des plantes telles que la racine, la peau ou les feuilles, [3].

Tableau I-1 : Sources typiques d'anthocyanes

<i>Type d'aliment</i>	<i>Produits alimentaires</i>
Fruits frais	Fraises, oignons rouges, raisin rouge, groseille, myrtilles, mûres, framboises, mangues, prunes, pêches, grenades, bananes.
Breuvages	Thé, café, boissons à base de plantes, bière, vin.
Légumes frais	Aubergine, pomme de terre violette, pomme de terre bleue, pomme de terre rouge, brocoli, carottes, tomate, épinard, chou rouge, échalote.

I-4.2. La structure des anthocyanines :

La structure de base des anthocyanes est constituée d'anthocyanidines avec deux cycles hydrocarbonés aromatiques liés par un cycle hétérocyclique contenant de l'oxygène (Figure I-3). Lorsque les anthocyanidines sont liées à un fragment sucre, elles sont appelées anthocyanines. Ces sucres sont des monosaccharides tels que le glucose, le galactose, le rhamnose, le fructose et l'arabinose, ou bien une combinaison de trois ou quatre monosaccharides, [3].

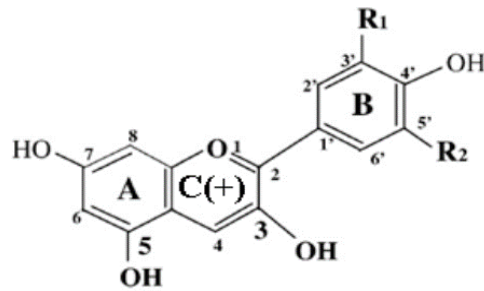


Figure I-3 : Structure générale des anthocyanes

[A] et [B] hydrocarbures aromatiques, [C] cycle hétérocyclique

I-4.3. Stabilité des anthocyanes :

Plusieurs facteurs affectent la stabilité des anthocyanes. Ces facteurs peuvent affecter chimiquement ou physiquement la stabilité de l'anthocyanine par des modifications structurales avec des groupes hydroxyle, méthoxyle, glycosyle et acyle ; ou par des facteurs environnementaux tels que le pH, le solvant ou les conditions de traitement. Les anthocyanes isolés sont très instables et très sensibles à la dégradation. Comme le montre la figure I-3, le substituant du cycle B peut avoir un impact sur la structure de l'anthocyanine. Par conséquent, la stabilité de l'anthocyanine est influencée par le substituant du cycle B, [3].

I-4.4. Influence du pH :

Le pH a un impact significatif sur les molécules d'anthocyanes. Ceci est considéré comme le changement de couleur causé par le changement des formes chimiques des anthocyanes. Comme le montre la figure I-4, à des pH inférieurs à 2, les anthocyanes existent essentiellement sous forme cationique (cation flavylium violet et rouge) et transportent l'oxygène par la charge positive. En augmentant le pH jusqu'à 4, les espèces bleues quinoïdales sont prédominantes. Une réaction rapide de transfert de protons se produit au niveau de l'oxygène et des groupes hydroxyle du squelette, pour former des bases quinoïdes. Une pseudo-base de carbinol (espèce incolore) et une chalcone jaunâtre existent à des valeurs de pH comprises entre 5 et 6. La raison est due à la réaction d'hydratation qui se produit en C-2 et qui génère la pseudo-base de carbinol incolore et en outre les chalcones de couleur jaune clair.

La dégradation des anthocyanes se produit à l'état basique. Par conséquent, pour empêcher la dégradation des anthocyanes, par addition d'une petite quantité d'acides, on peut avoir un taux de dégradation plus faible des anthocyanes non acylées. D'autre part, par une quantité élevée d'acides, la réaction d'hydrolyse peut se produire et les anthocyanes acylées peuvent être dégradés. Ainsi, des quantités suffisantes d'acides pour ajuster le pH autour de 3 fournissent une condition favorable à la formation d'ions flavylium et à la stabilisation des anthocyanes. Différents acides tels que le HCl, l'acide ascorbique, l'acide citrique et l'acide acétique sont utilisés pour l'extraction des anthocyanes afin de maintenir le pH dans un environnement peu acide, [3].

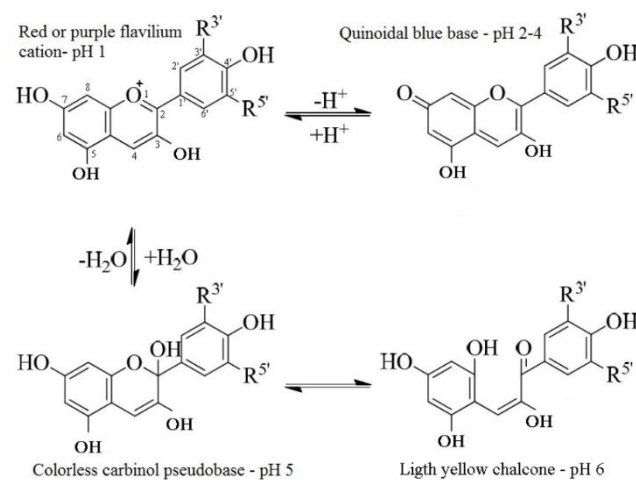


Figure I-4 : Effet du pH sur la structure anthocyanique

I-4.5. Principaux constituants des anthocyanes :

Les anthocyanes constituent une sous-famille de flavonoïdes particulièrement importante, car ce sont, avec les chlorophylles et les Caroténoïdes, les principaux pigments végétaux. Dans un anthocyanane, la partie responsable de la couleur (chromophore) s'appelle l'anthocyanidine et présente une structure de cation 3,5,7,4'Tétrahydroxyflavylium donnée par la forme mésomère suivante ,(Figure I-5) :

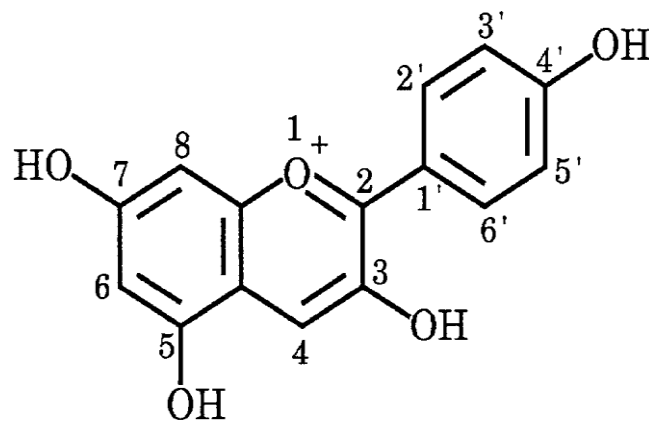


Figure I-5 : 3,5,7,4'Tétrahydroxyflavylium

Dans les anthocyanes naturels, le groupement OH en position 3 est toujours glycosylé et celui en position 5 l'est très fréquemment. Les Anthocyanes se distinguent par la nature des sucres impliqués dans leurs structures, qui, eux-mêmes, peuvent être acylés par des acides carboxyliques aromatiques (acide benzoïque et acide cinnamique diversement hydroxylés), mais aussi par la nature de l'anthocyanidine qui peut présenter différents substituants sur les positions 3' et 5', [4].

Les anthocyanes peuvent effectuer des interactions avec d'autres composés, mais aussi les uns avec les autres, ou leur couleur et leur équilibre structural sont influencés. De cette manière, des composés comprenant plus de 700 espèces distinctes d'anthocyanines sont obtenues, mais seulement six d'entre elles (c.à.d. cyanidine, pélagonidine, delphinidine, péonidine, pétunidine et malvidine) abondamment trouvée dans la nature et représente environ 99% de anthocyanines sont identifiées jusqu'à présent. Ces six anthocyanines se trouvent dans les fruits et légumes à différents pourcentages, [5].

I-5 Méthodes d'extraction des anthocyanes :

L'extraction et la purification de composés bioactifs à partir de sources naturelles sont devenues très importantes, en raison de l'utilisation des composés phytochimiques dans plusieurs domaines à savoir : compléments alimentaires ou nutraceutiques, ingrédients alimentaires fonctionnels, additifs alimentaires, pharmaceutiques et produits cosmétiques. Le caractère polaire des anthocyanes les rend solubles dans plusieurs types de solvants tels que le méthanol, l'éthanol, l'acétone et l'eau. L'extraction par solvant des anthocyanes est l'étape initiale du dosage des anthocyanes totaux et individuels avant quantification, purification,

séparation et caractérisation. L'extraction des anthocyanes est couramment réalisée à froid à l'aide de méthanol soit de l'éthanol contenant un peu d'acide pour obtenir la forme cationique flavylum, qui est rouge et stable en milieu fortement acide.

Il y'a plusieurs méthodes d'extraction d'anthocyanines parmi elles on trouve :

I-5.1. Extraction au Soxhlet :

Dans cette méthode, l'échantillon finement broyé est placé dans un sac poreux ou "dé à coudre" fabriqué à partir d'un papier filtre solide ou de cellulose, qui est lui-même placé dans la chambre de l'appareil Soxhlet, figure I-6. Les solvants d'extraction qui sont chauffés dans le ballon inférieur, se vaporisent dans la cartouche d'échantillon, se condensent dans le condenseur et s'égouttent en arrière. Lorsque le contenu liquide atteint le siphon bras, le contenu liquide est à nouveau vidé dans le ballon inférieur et le processus se poursuit. Cette méthode nécessite une plus petite quantité de solvant. Cependant, l'extraction des solvants par le système d'extraction Soxhlet doivent être d'une grande pureté, ce qui pourrait augmenter le coût. L'échantillon idéal pour l'extraction Soxhlet est également limité à un échantillon sec et solide finement divisé et de nombreux facteurs tels que la température, le rapport solvant-échantillon et la vitesse d'agitation doivent être pris en compte.

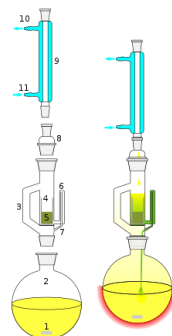


Figure I-6 : Représentation schématique d'un extracteur de Soxhlet

(1 Agitateur magnétique, 2 Ballon à col rodé, 3 Retour de distillation (tube d'adduction), 4 Corps en verre, 5 Filtre, 6 Haut du siphon, 7 Sortie du siphon, 8 Adaptateur d'expansion, 9 Condenseur, 10 Sortie de l'eau de refroidissement, 11 Entrée de l'eau de refroidissement)

I-5.2. Extraction assistée par micro-ondes (EAM) :

L'extraction assistée par micro-ondes est un procédé d'extraction d'une substance de n'importe quelle matrice vers une phase liquide appropriée (milieu d'extraction). Cette technique s'applique à toute extraction par un liquide tel que l'extraction liquide-liquide et surtout l'extraction solide-liquide. Dans cette dernière les solides utilisés peuvent être des graines, des herbes, des feuilles, des coques de fruits, des fleurs, etc. Pour favoriser l'extraction, ces solides peuvent être préalablement broyés sous forme de poudre puis immergés dans un solvant. Le récipient contenant ce mélange est ensuite fermé et le tout est irradié par micro-ondes. Le comportement de l'ensemble est conditionné par la sensibilité aux micro-ondes du milieu d'extraction, de la matrice solide et des substances à extraire. Si le milieu d'extraction est sensible aux micro-ondes tel que l'eau, l'échauffement de la matrice s'effectue par conduction via ce milieu qui solubilise les substances à extraire. Ce processus est semblable au procédé d'extraction conventionnel mais dure moins longtemps. Si uniquement la matrice solide est riche en matières sensibles aux micro-ondes alors c'est elle qui est chauffée préférentiellement ce qui induit une augmentation de sa température et donc de la pression à son intérieur ce qui provoque la rupture de la matrice et la libération rapide des substances à extraire. Si uniquement les substances à extraire sont sensibles aux micro-ondes alors celles-ci diffuseront vers le milieu d'extraction à cause de la différence de température entre eux et ce milieu, figure I-7.

Comparée aux techniques d'extraction conventionnelles (Soxhlet, Twisselmann, etc.), l'extraction assistée par micro-ondes est plus rapide, la consommation de solvants est plus faible et si besoin, des températures plus élevées peuvent être utilisées. Toutefois, les coûts de l'investissement sont plus élevés que ceux de l'extraction conventionnelle. Les matières thermosensibles peuvent être dégradées. A la fin de l'extraction, une étape de séparation (filtration) est nécessaire pour séparer la matrice du milieu d'extraction, [6, 7].

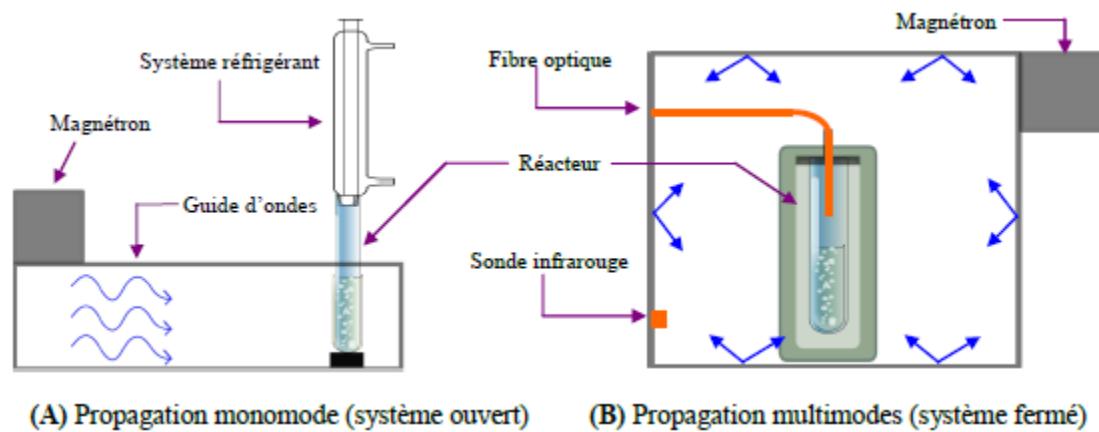


Figure I-7: Schéma d'un four micro-ondes, [8]

I-5.3. Extraction assistée par ultrasons (EAU):

L'extraction assistée par ultrasons (EAU) est un procédé d'extraction d'une substance de n'importe quelle matrice vers une phase liquide appropriée (milieu d'extraction), assistée par des ondes ultrasonores (> 20 KHz de fréquence) qui se propagent à travers les milieux liquides. Cette technique s'applique à toute extraction par un liquide tel que l'extraction liquide-liquide et surtout l'extraction solide-liquide. L'extraction peut avoir lieu dans un bain à ultrasons ou dans un récipient dans lequel une sonde à ultrasons a été immergée, figure I-8.

Pour l'extraction solide-liquide, les solides peuvent être préalablement broyés sous forme de poudre. La taille des agglomérats peut être ensuite réduite grâce aux ultrasons. Les ultrasons favorisent la diffusion des substances dissoutes de l'intérieur de la matrice vers le milieu d'extraction ; comme la pénétration du milieu d'extraction dans la matrice.

Pour l'extraction liquide-liquide, les ultrasons accroissent l'aire interfaciale entre les deux liquides ce qui accélère l'extraction.

Les avantages de l'extraction assistée par ultrasons comparée aux techniques d'extraction conventionnelles (Soxhlet, Twisselmann, etc.), sont : les solutés diffusent plus rapidement dans le milieu d'extraction ce qui réduit le temps d'extraction ; la température de l'extraction est plus faible, ce qui permet d'extraire des substances thermosensibles (acides gras polyinsaturés, caroténoïdes, polyphénols...). Par contre les coûts de l'investissement sont un peu plus élevés que ceux de l'extraction conventionnelle. À la fin de l'extraction, une étape de séparation (filtration) est nécessaire pour séparer la matrice du milieu d'extraction, [9-12].



Figure I-8 : Schéma et bac d'un ultrason

I-5.4. Extraction accélérée par solvant (EAS) :

L'extraction par solvant accélérée (EAS), aussi appelée extraction par liquide pressurisé (ELP) est une technique d'extraction solide-liquide.

Elle utilise des solvants organiques ou aqueux à températures et pressions élevées afin d'extraire des composés d'un échantillon solide ou semi-solide. Cette technique fut rapidement adoptée dans les laboratoires puisqu'elle a l'avantage d'effectuer des extractions beaucoup plus rapides en utilisant moins de solvant.

Avec l'extraction par liquide pressurisé, un échantillon solide ou semi-solide est introduit dans une cellule d'extraction de la taille la plus près de la taille de l'échantillon. Celui-ci sera soumis à des températures très élevées (de 50 à 200 °C) et des pressions aussi élevées (autour 100 Bar) afin de garder le solvant à l'état liquide. Les solvants principalement utilisés sont l'eau, le méthanol, l'acétone ou l'hexane, figure I-9.

Lorsque la température est augmentée, l'énergie cinétique est augmentée. De plus, cela perturbe les interactions entre le soluté et la matrice qui sont causées par les forces van der Waals, les liaisons hydrogène et les attractions dipolaires. Cela diminue également la viscosité des solvants en phase liquide ce qui permet une meilleure interaction entre la matrice et le solvant. L'augmentation de la pression permet au solvant de s'introduire dans des zones de la matrice qui ne sont pas normalement accessibles dans les conditions atmosphériques. De ce fait, le solvant interagit beaucoup plus avec l'analyte et est plus efficace. L'échantillon doit être préalablement préparé afin d'optimiser la séparation des analytes de la matrice. Pour ce faire, il faut s'assurer que l'échantillon est sec et finement fragmenté.

Comparée aux techniques d'extraction conventionnelles (Soxhlet, Twisselmann, etc.), l'extraction par liquide pressurisé est plus rapide, la consommation de solvants est plus faible et si besoin des températures plus élevées peuvent être utilisées. Le milieu d'extraction est récupéré facilement sans avoir besoin d'une étape supplémentaire pour le séparer de la matrice. Par contre les coûts de l'investissement sont plus élevés que ceux de l'extraction conventionnelle et les matières thermosensibles peuvent être dégradées, [13-15].

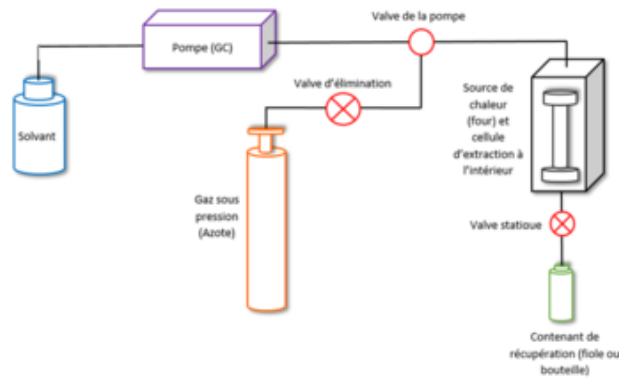


Figure I-9 : Montage de l'extraction par liquide pressurisé

CHAPITRE II
Les biopolimères

II-1 Introduction :

Ce chapitre présente les caractéristiques, les propriétés, les applications et les différentes familles des biopolymères.

II-2 Les biopolymères :**II-2.1. Définition :**

Depuis quelques années, les termes biopolymères, polymère bio-source ou encore polymère biodégradable sont au cœur de notre société mais il convient de ne pas les confondre. Ainsi, un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de bio-macromolécule, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère bio-source, le terme bio-source signifie que le polymère est composé ou issu en partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles, [16].

II-2.2. Propriétés des biopolymères et leurs applications :

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes ; ils sont utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile, tableau II-1. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels, etc.), Tableau II-1, [16].

Tableau II-1 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications

<i>Biopolymères</i>	<i>Propriétés particulières</i>	<i>Applications ciblées</i>
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anti-condensations, brillances, antibactériens	Emballage, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau Ostéo-synthétique

II-2.2.1. Les Applications :

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages, Tableau II-1, [17].

a. En médecine :

Les premières applications des biopolymères sont médicales, d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de bio-résorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine. Les propriétés de quelques biopolymères typiques utilisés dans des applications médicales sont données dans le tableau II-2. Plusieurs types de biopolymères actuellement employés dans le domaine médical sont des polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactides-co-glycolides (PLGA), connus pour être utilisés comme fils de suture et implants médicaux. Ces biopolymères ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales. Le tableau II-2 résume les principales caractéristiques des biopolymères utilisés dans le domaine médical, [17].

Tableau II-2 : Propriétés de quelques polyesters typiques à usage médical

<i>Polymères</i>	<i>Température de fusion T_m (°C)</i>	<i>Température de transition vitreuse T_g (°C)</i>	<i>Module de traction (Mpa)</i>	<i>Temps de dégradation (mois)</i>
Polymère d'acide glycolique (PGA)	225-230	35-40	7,0	6-12
Polymère d'acide lactique (L-PLA)	173-178	60-65	2,7	24
Polymère d'acide lactique (DL-PLA)	Amorphe	55-60	1,9	12-16
85/15 poly (DL-lactide-co-glycolide)	Amorphe	50-60	2,0	5-6

b. En agriculture :

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. En plus, les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ, ainsi des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre, [17].

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [II-3]. Une autre application intéressante repose sur la production des bandes d'ensemencement, il s'agit de bandes qui contiennent les semences réparties régulièrement ainsi que des nutriments. Elles se dégradent dans le sol au fur et à mesure que les semences germent et s'enracinent, [18].

Les géotextiles utilisés pour contrôler l'érosion et améliorer le comportement mécanique et hydraulique des sols représentent également une application des biopolymères.

En horticulture, les pots de transplantation, les clips, les agrafes, les enrobages par libération contrôlée de semences, d'engrais, de phéromones pour éloigner les insectes et pesticides, les sacs d'engrais, les enveloppes d'ensilage et les plateaux à semences sont aussi des applications des biopolymères.

c. En emballage :

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables.

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques, Tableau II-3. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes.

Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur d'emballage. Quelques applications actuelles des biopolymères dans le domaine des emballages sont citées dans le tableau II-4, [18].

Tableau II-3 : Propriétés des biopolymères dans les applications d'emballages

<i>Propriétés</i>	<i>Applications</i>
Transparence et brillance	Attrait pour les emballages de confiserie et de produits de valeur
Mémoire de plis	Facilité de fermeture des emballages
Perméabilité à la vapeur d'eau	Empêche la condensation dans les emballages
Anti-condensation	Allonge la durée de conservation des aliments
Scellabilité à basse température	Fermeture des emballages
Barrière aux odeurs et aux arômes	Bonne conservation des aliments
Antistatique	Facilité d'ouverture des emballages
Résistance aux graisses	Intéressant pour emballer des aliments riches en graisse, il n'y a pas de solubilisation de molécules
Faible coefficient de friction	Imprimabilité

Tableau II-4 : Applications en emballage des biopolymères

<i>Polymères</i>	<i>Applications</i>
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables, emballages de calage, plateaux de légumes, filets
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers
Poly lactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, fenêtres transparentes d'emballage de pain, emballage film divers, blisters, etc.
Polyhydro-xyalcanoates	Emballages cosmétiques, emballages films, raviers et couverts jetables

II-3 Propriétés des biopolymères :

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique, et la biodégradabilité est la plus importante, [18].

II-3.1. La biodégradabilité des biopolymères :

A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes.

Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO₂ et d'H₂O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH₄, CO₂ et d'H₂O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse).

La biodégradation d'un biopolymères dépend de différents facteurs que l'on peut regrouper en trois grandes catégories :

- Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation : la température (favorise l'activité microbienne) ; la teneur en eau du milieu ; le pH ; la présence d'oxygène et l'action des UV.
- Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation : selon le matériau considéré, la nature et l'abondance des micro-organismes présents sur le site ; (qui vont avoir un impact sur la vitesse de dégradation).
- La structure chimique et la morphologie du polymère constituant le matériau : un matériau hydrophile, poreux et possédant une faible masse molaire aura une vitesse de dégradation supérieure à celle d'un matériau massif et dense. La cristallinité, les plastifiants et autres additifs vont également modifier les caractéristiques du matériau et influencer sur son aptitude à la biodégradation, [19].

II-3.2. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères :

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes, ce qui leur confère aussi une propriété antistatique. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse, également dans les

emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport, [17].

Quelques exemples des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères sont donnés dans le tableau II-5 suivant :

Tableau II-5 : Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères

<i>Polymères</i>	<i>Perméabilité à la vapeur d'eau</i> <i>(g.m².j⁻¹.atm⁻¹)</i>
À base d'amidon	250-1000
D'acides lactiques	325
À base de cellulose	30-600

II-3.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité :

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de trois facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau, [17].

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle.

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux bio-résorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. En pharmacutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important comme illustrée à la figure II-1, [17].

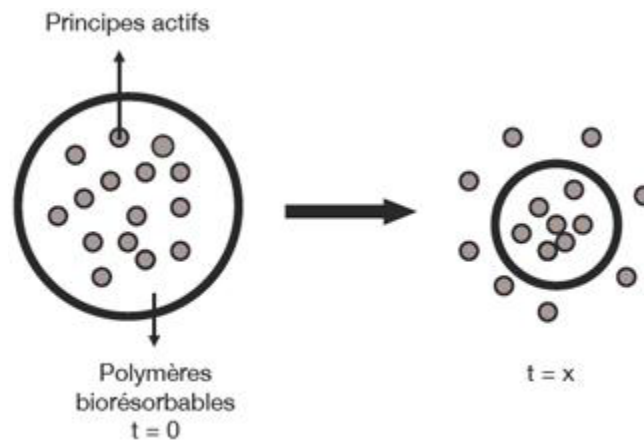


Figure II-1 : Applications des biopolymères : libération contrôlée des principes actifs

II-3.4. Propriétés chimiques :

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions Alcool, Acide, Amine ou Aldéhyde qui réagissent facilement.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dans l'exemple du PLA, et suivant la proportion des formes L et D, la structure du polymère est différente, [19].

II-3.5. Autres propriétés :

Certains biopolymères possèdent des fonctionnalités qui leur apportent des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières. On peut relever dans le Tableau II-6 quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères ainsi que leurs applications potentielles, [17].

Tableau II-6 : Propriétés spécifiques des Biopolymères et applications ciblées

<i>Biopolymères</i>	<i>Propriétés particulières</i>	<i>Applications ciblées</i>
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensations, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages Alimentaires
Polymères à base huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (Polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc	Élastomère	Vulcanisation

II-4 Classification des biopolymères :

Les biopolymères peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétique) et en plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition, [20].

II-4.1. Biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie :

Encore appelés polymères synthétiques ou chimio-synthétiques, ils sont obtenus par voie fermentaire, par polymérisation de monomères issus de produits agricoles. Le plus connu est le polyacide lactique (PLA) qui est obtenu par polymérisation des molécules d'acide lactique, elles-mêmes obtenues par la fermentation bactérienne des ressources renouvelables (l'amidon par exemple).

II-4.2. Biopolymères issus de ressources fossiles (pétrochimiques) :

Ce sont des polymères dont les monomères sont issus des ressources fossiles tels que la polycaprolactone (PCL), le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des Co-polyesters aliphatiques et aromatiques.

II-4.3. Biopolymères d'origine bactérienne :

Ils sont issus de la fermentation microbienne. Parmi ces biopolymères, on peut citer le polyhydroxyalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le poly (hydroxybutyrate-cohydroxyvalérate) (PHBV).

II-4.4. Biopolymères issus de la biomasse :

Ce sont des matériaux extraits de la biomasse (végétaux, animaux et microorganismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre, etc.), la cellulose, la lignine, le chitosane (chitine des crustacées) constituent la famille la plus importante. Une autre famille, constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine) et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten, zéine), figurant dans cette catégorie, [20].

Le diagramme de la figure II-2 présente les grandes familles des biopolymères.

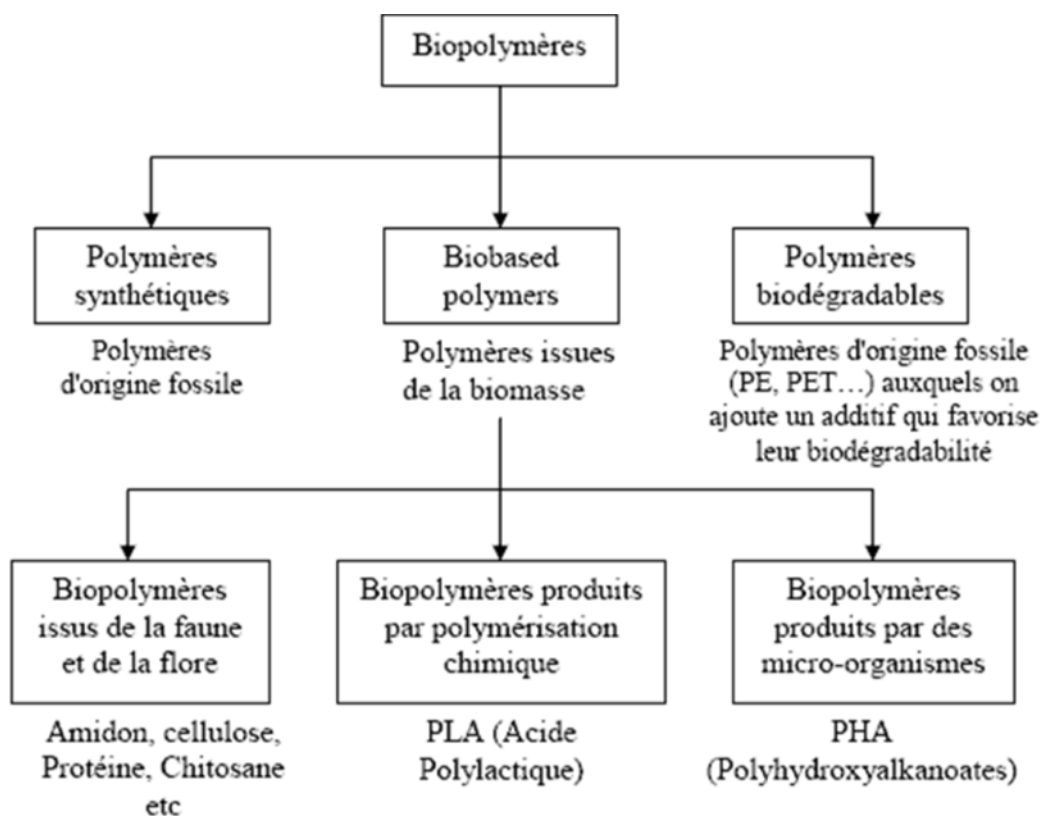


Figure II-2 : Grandes familles des biopolymères, [16]

II-5 Avantages et inconvénients des Biopolymères :

II-5.1. Principaux avantages des biopolymères, [21] :

- Neutralité en termes de cycle CO₂.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles.
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

II-5.2. Inconvénients des biopolymères :

- Prix de vente élevé (coût de revient élevé et faible production).
- Propriétés physique parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.

II-6 Biopolymères intelligents :

Les biopolymères intelligents (BPI) sont une classe importante de polymères et leurs applications se sont multipliées significativement. Les (BPI) réactifs aux stimuli ou sensibles à l'environnement, sont utilisés dans le domaine de la biotechnologie, médecine et ingénierie (ex: capteurs, surfaces intelligentes et membranes). Ce sont des macromolécules très sensibles, capables d'effectuer des changements rapides et réversibles lors de petites modifications des conditions de leur environnement local. Ces transformations sont déclenchées par la température, le pH, la lumière ou bien la concentration de substances spécifiques, etc.

C'est dans cette optique que le présent sujet essaie de synthétiser et de caractériser un biopolymères intelligents (BPI) à base d'amidon et d'anthocyanine qui est utilisé comme indicateur colorimétriques. Les différences de couleur du (BPI) en réponse à différents pH fait l'objet de cette étude.

II-6.1. Composition du biopolymère intelligent utilisé dans la présente étude

Le biopolymère intelligent utilisé dans notre travail de recherche se compose de :

A. L'amidon :

L'amidon est un glucide de réserve utilisé par les végétaux supérieurs pour stocker de l'énergie. Il se présente sous forme de grains visibles au microscope. C'est un polysaccharide de formule chimique (C₆H₁₀O₅), [22].

L'amidon se trouve dans les plantes sous forme de granules dont la taille (diamètre compris entre 0.1 et 200 μ m) et de différentes formes (sphère, ellipsoïde ou polygonale) dépendant de l'origine botanique (tableau II-8), [23].

L'amidon trouve essentiellement son utilisation dans le domaine alimentaire (51%), mais d'autres domaines d'applications (49%), existent également comme le montre le tableau II-9, [23].

Tableau II-8 : Formes, distributions et tailles des granules d'amidon en fonction de l'origine botanique

<i>Amidon</i>	<i>Type</i>	<i>Forme</i>	<i>Distribution</i>	<i>Taille (μm)</i>
Orge	Céréale	Lenticulaire (type A),	Bimodal	14-25, 2-5
Maïs (cireux) et (normal)	Céréale	sphérique (type B)	Unimodal	2-30
	Céréale	Sphérique / polyédrique	Unimodal	2-30
Amylomaize	Céréale	Irrégulier	Unimodal	4-12
Millet	Céréale	Polyédrique	Unimodal	3-10 (simple)
Avoine	Légumineuse	Polyédrique	Unimodal	80 (composé)
Pois	Tubercule	Rentiforme (simple)	Unimodal	5-10
Pomme de terre	Céréale	Lenticulaire	Unimodal	5-100
Riz Unimodal	Céréale	Polyédrique	Bimodal	3-8 (simple)

Tableau II-9 : Les différents domaines d'application de l'amidon

<i>Industrie</i>	<i>Utilisation d'amidon/amidon modifié</i>
Adhésif	Fabrication d'adhésif
Agrochimique	Paillis, livraison de pesticides, enrobages de semences
Produits de beauté	Poudres visage et talc
Détergent	Tensioactifs, constructeurs, co-constructeurs
Nourriture	Modificateur de viscosité, agent d'enrobage
Médical	Prolongateurs/remplaceurs de plasma
Forage pétrolier	Modificateur de viscosité
Médicaments	Diluant, liant, délivrance de médicaments
Plastiques	Charge biodégradable
Textile	Encollage, finition et impression, résistance au feu

A.1. Composition :

i. Amylose :

L'amylose peu soluble dans l'eau est formée de micelle qui se colore en bleu en présence d'iode, [20].

ii. Amylopectine ou iso-amylose :

L'Amylopectine, le deuxième constituant de l'amidon naturel présente une structure ramifiée constituée de 300 à 6.000 unités de D-glucopyranose, [22].

A.2. Propriétés d'amidon :

L'amidon est l'un des biopolymères le plus abondant dans la nature, il est la principale substance glucidique de réserve synthétisée des végétaux produite à partir de l'énergie solaire. Ses sources sont multiples : graines, racines, tubercules, etc.

L'amidon est un nutriment énergétique, ce qui justifie la place majeure qu'il occupe dans les aliments. Il est considéré parmi les polysaccharides les plus importants, il a une masse molaire élevée qui permet son utilisation dans différentes industries telles que les industries agroalimentaire, textiles, cosmétiques ainsi que les industries pharmaceutiques, [24].

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$, [25] il est présent sous sa forme cyclisée appelée α -D-glucopyranose (ou α -D-glucose ou encore anhydroglucose). Ce cycle adopte la conformation la plus stable : les hydroxyles C2, C3, C4 et C6 sont en position équatoriale, [26], (Figure II-3 et II-4).

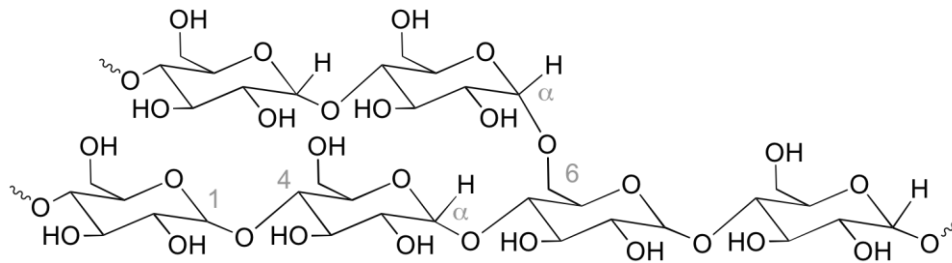


Figure II-3 : Formule générale de l'amidon

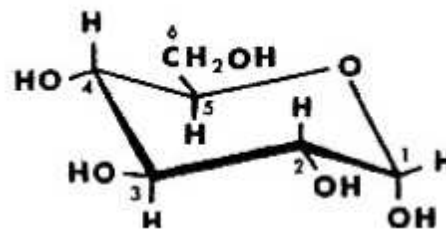


Figure II-4 : Structure chimique du α -D-glucopyranose

La principale propriété lorsque l'amidon est conditionné sous forme de film est sa faible perméabilité et sa facile dégradation en présence de microorganismes. Extraits de leur environnement cellulaire et purifiés, les grains d'amidon se caractérisent par leur forme (sphères, ellipsoïdes, polygones, plaquettes, tubules de forme irrégulière) et leur dimension (le diamètre des grains peut varier entre 0,1 et 200 μ m) qui est fonction de leur origine botanique. Le grain d'amidon est synthétisé dans les organites cellulaires, [27].

L'amidon est un polymère que l'on rencontre dans des végétaux et les principales sources de production sont les pommes de terre, les céréales et le riz. Le motif principal de répétition de l'amidon est présenté dans la figure II-5. Celui-ci est composé de deux α -D-glucanes : l'amylose et l'amylopectine dont la proportion massique dans la plupart des amidons est de 20 à 30 % d'amylose contre 70 à 80 % d'amylopectine, [27].

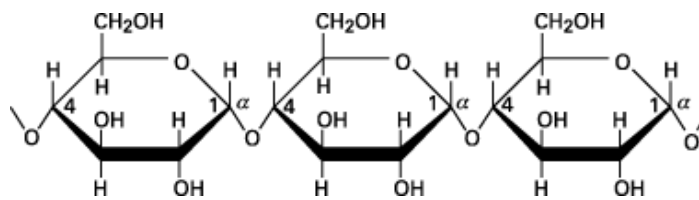


Figure II-5 : Motif de l'amylose

L'amylopectine est également constitué de motifs maltose, la structure est ramifiée comportant plusieurs centaines de chaînes ce qui la rend insoluble dans l'eau, dans ce cas les résidus glucosyles sont liés en α (1-4) et en α (1-6) ; comme présenté dans la figure II-6, [27].

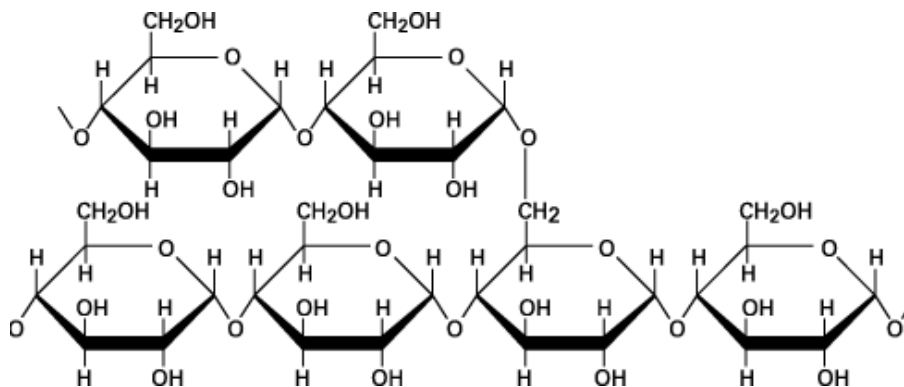


Figure II-6 : Motif de l'amylopectine

Outre les deux constituants majoritaires, l'amidon contient également divers autres composés résiduels tels que des lipides, protéines et matières minérales, tableau II-10. La proportion relative de chacun des composants est fonction de l'origine botanique ainsi que du procédé de son obtention. Ces constituants, quoique présents en faible quantité, sont susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques de l'amidon, [28].

Tableau II-10 : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche

<i>Amidon</i>	<i>Amylose</i>	<i>Lipides</i>	<i>Protéines</i>	<i>Minéraux</i>	<i>phosphore</i>
Maïs standard	26-28	0.63	0.3	0.1	0.015
Maïs cireux	<1	0.23	0.1	0.1	0.003
Amylomais	52-80	1.11	0.5	0.2	0.03
Blé	26-27	0.24	0.33	0.3	0.05
Pomme de terre	19-23	0.09	0.05	0.3	0.04
Manioc	14-24	0.1	0.1	0.2	0.01
Pois lisse	33-35	0.19	0.18	0.05-0.22	0.04

B. La Cellulose :

La cellulose est une macromolécule glucidique de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. C'est l'élément constitutif majeur du bois et du maïs. La cellulose, principal constituant des parois cellulaires végétales, est un polymère linéaire très long qui consiste en la répétition d'une seule unité monomère. Elle est donc particulièrement cristalline et insoluble dans tous solvants. La biodégradation de la cellulose provient par oxydation, [29].

La cellulose est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-Glucose (entre 200 et 14000), principal constituant des végétaux et en particulier de la paroi de leurs cellules. Les macromolécules de cellulose associées forment des micros fibrilles, qui elles-mêmes associées en couches, forment les parois des fibres végétales. Il s'établit des liaisons hydrogène entre les molécules de glucose des différentes chaînes, figure II-7.

La cellulose constitue la matière organique la plus abondante sur la terre (plus de 50 % de la biomasse). La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an, [30].

Les monomères de glucose sont liés entre eux par des liaisons bêta 1-4, conduisant à des polymères linéaires. Ces polymères s'associent entre eux par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibrillaire à la cellulose, [31].

La structure de la cellulose a une grande influence sur le comportement chimique et les propriétés macroscopiques de celle-ci.

La cellulose est un homopolymère linéaire composé de très nombreuses unités de D-Anhydroglucopyranose (AGU) reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4). Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Les AGU se trouvent en conformation chaise et possèdent 3 fonctions hydroxyles : 2 alcools secondaires (en position 2 et 3) et un alcool primaire (en position 6). Ces fonctions hydroxyles, ainsi que les liaisons glycosidiques, se situent en position équatoriale par rapport au plan du cycle ; ce qui entraîne donc que les hydrogènes du cycle se trouvent en position axiale, [31].

Le degré de polymérisation diffère énormément selon l'origine de la cellulose; sa valeur peut varier de quelques centaines à quelques dizaines de milliers, [31].

La molécule est étirée, car les liaisons sont équatoriales, et permettent donc une extension maximale. L'agencement se fait ensuite en micro-fibrilles (environ 1500 molécules par fibre), figure II-8.

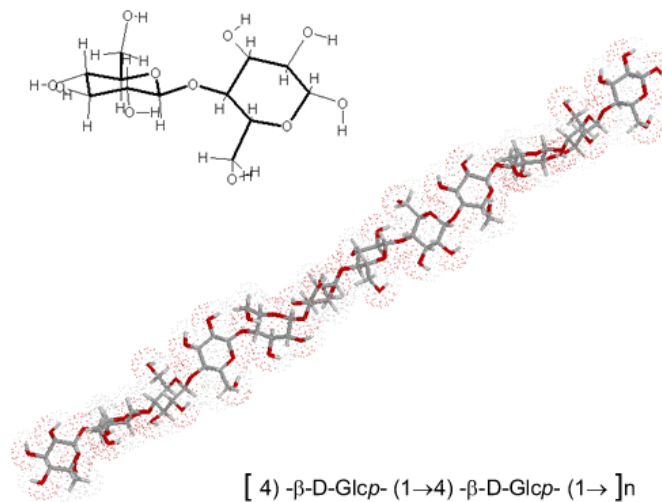


Figure II-7 : Structure de la Cellulose

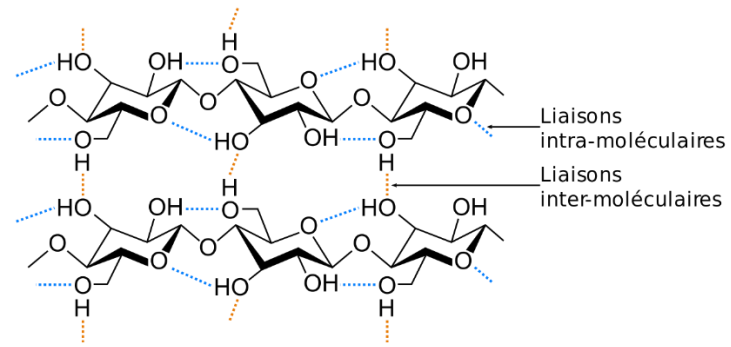


Figure II-8 : Représentation schématique d'une micro-fibrille comprenant deux chaînes de cellulose

CHAPITRE III

Matériels et méthodes

III-1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description du matériel utilisé et des différents modes opératoires appliqués dans notre étude expérimentale, et ceci depuis l'extraction de l'anthocyanine d'aubergine jusqu'à la fabrication de bioplastique intelligent.

III-2 Matériels et produits utilisé :

Le tableau (III-1) présente les produits et les dispositifs utilisés dans les expériences menées au niveau des laboratoires pédagogiques du département (GP) et de recherche (LAIGM).

Tableau III-1 : Produits et les dispositifs utilisés dans nos expériences

<i>Matière végétale</i>	Pelures d'aubergine
<i>Solvant</i>	Ethanol ; Méthanol et Eau distillée
<i>Réactifs</i>	NAOH ; KCL; KOH ; Ammoniac ; Acétate de sodium
<i>Appareils</i>	Étuve (<i>DRY-Line</i>) ; Bain ultrasons (<i>J.P.SELECTA, s.a.</i>) ; Balance (<i>Sartorius</i>) ; Centrifugeuse (<i>SIGMA</i>) ; Rota-Vapeur (<i>RSlab</i>) ; Spectroscopie UV-visible (<i>SPECTREPHOTOMETRE UV SHIMADZU UV-1800</i>) ; Tamiseurs; pH-mètre; Agitateur magnétique (<i>J.P.SELECTA, s.a</i>) ; Thermomètre ; Spectrophotomètre IR (Perkin Elmer, Spectrum one, USA)
<i>Autres matériels</i>	Tubes à essai ; Pipettes ; Papier Filtre ; Bêchers ; Fioles ; Micropipette ; Eprouvette graduées ; Baro ; Spatule ; Verre à montre ; Boite à pétrir et Mortier ; Micromètre
<i>Autres produits</i>	Gélatine ; Cellulose ; Amidon ; Glycérol ; Polyéthylène Glycol.

III-3 Préparation de la matière végétale :

L'extraction d'anthocyanines est effectuée à partir des pelures d'aubergines, ces dernières sont achetées dans un marché de la ville de Guelma (Algérie).

L'aubergine a été lavée et pelée (pelures d'épaisseur d'environ 1 mm). Les pelures sont placées dans l'étuve à une température de 40 °C pendant 48 heures pour séchage, puis broyées et écrasées au moyen d'un mortier et d'un hachoir électrique. Ensuite tamisées à l'aide d'un tamis de diamètre de 0,35 mm, la procédure est illustrée dans les deux figures (III-1, III-2).



Figure III-1 : Séchage des pelures d'aubergine



Figure III-2 : Broyage et tamisage des pelures d'aubergines séchées

III-4 Extraction d'anthocyanine :

Il existe plusieurs méthodes d'extraction d'anthocyanines, les méthodes choisies dans cette étude sont l'extraction par ultrason et l'extraction par macération, [32,33].

III-4.1. Extraction par ultrason :

Une quantité de 4g de poudre d'aubergine mise dans 80 ml d'une solution préalablement préparée de méthanol/eau à (70%), est placée dans un appareil à ultrasons pendant 30 minutes à 40 °C, puis dans une centrifugeuse pendant 10 minutes. Le mélange est ensuite récupéré est filtré par une simple filtration, figure III-3.

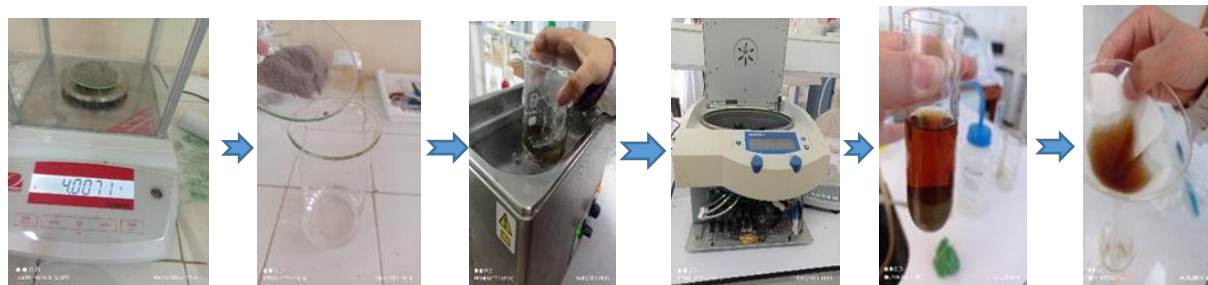


Figure III-3 : Extraction de l'anthocyanine par ultrason

Afin d'éliminer les solvants et avoir une solution d'anthocyanine pure, on utilise un évaporateur rotatif à 50 °C et à une pression de -0,95 bar, figure III-4.

III-4.2. Principe d'évaporateur rotatif :

Un évaporateur rotatif (ou Rotavapor) est un appareil de laboratoire utilisé généralement en chimie organique pour évaporer rapidement des solvants utilisés dans une extraction ou dans un milieu réactionnel. Le plus souvent, l'évaporation du solvant est menée sous pression réduite (afin d'accélérer l'étape) que l'on obtient au moyen d'une pompe à vide, [34]. L'évaporateur rotatif est composé de plusieurs parties (Figure III-4), à savoir :

- Un réfrigérant en spirale, équipé d'une prise de vide et d'un robinet pour casser le vide, un ballon de récupération de distillat, situé dans la partie basse du réfrigérant.
- Un moteur, qui assure la rotation du ballon évaporateur (en forme de poire), par l'intermédiaire d'un tube rotatif d'admission des vapeurs. Le ballon évaporateur contient la solution dont on doit chasser (solvants).
- Un bain marie, chargé de chauffer le ballon évaporateur (car l'évaporation est un processus endothermique).



Figure III-4 : Séparation du solvant dans un évaporateur rotatif (rota vapeur)

(1 : Réfrigérant ; 2 : Pompe ; 3 : Moteur ; 4 : Ballon de récupération ; 5 : Ballon de séparation ;
6 : Bain marie ; 7 : Régulateur)

III-4.3. Extraction par macération :

Dans ce mode d'extraction on utilise une solution d'Ethanol/Eau distillée à 70% (V/V). Une quantité de 50g de pelures d'aubergine est mise dans un bécher avec la solution éthanol/eau préalablement préparée. Ce mélange est laissé macérer pendant une durée de huit (8) heures à température ambiante et à l'abri de la lumière et de l'humidité, figure III-5.

Le mélange est ensuite filtré puis mis dans un évaporateur rotatif à 50°C avec une pression de -0,9 bar afin d'éliminer le solvant.



Figure III-5 : Extraction d'anthocyanine par macération

III-4.4. Préparation des solutions :

Nous avons préparé des solutions tampon de différents pH utilisés pour tester le changement de couleur d'anthocyanine à savoir :

- 1^{ère} solution : HCl +KCl (pH=1)
- 2^{ème} solution : Acétate de sodium + HCl (pH=4,5)
- 3^{ème} solution : Acétate de sodium (pH=5)

- 4^{ème} solution : Eau distillée (pH=7)
- 5^{ème} solution : Ammoniac (pH=11)
- 6^{ème} solution : NaOH (pH=13)

III-5 Caractéristiques d'anthocyanine :

III-5.1. Test de différent pH :

Les six (6) solutions préalablement préparées ont été mise dans six (6) tubes à essai, puis dans chaque tube une quantité d'anthocyanine a été introduite. Après un certain un changement de couleur de chaque tube a été remarqué.

III-5.2. Détermination du rendement d'extraction :

Le rendement de l'extraction d'anthocyanine exprimé en pourcentage est calculé selon la formule suivante, [33] :

$$R = \frac{M_1}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

R : rendement de l'extraction en %.

M_1 : Masse en gramme de l'extrait final.

M_0 : Masse en gramme de pelures d'aubergines.

III-5.3. Détermination des contenus d'anthocyanes totaux :

Un spectrophotomètre UV-vis a été utilisé pour l'analyse et la quantification des anthocyanines totales. Cette méthode est utilisée pour déterminer la teneur totale en anthocyanes monomères et ceci en mesurant le changement d'absorbance à deux valeurs différentes de pH, [32]. L'absorbance est mesurée à 520 nm et à 700 nm en utilisant différentes solutions tampons, à savoir à pH 1,0 et 4,5 ; figure III-7. La concentration (teneur totale) en anthocyanes est évaluée à partir de l'équation 2 :

$$\text{Anthocyanines (mg/g)} = \frac{A \times Mw \times DF}{\epsilon \times L} \times \frac{Vt}{Wt} \quad (2)$$

Avec :

- $A = [(A_{520} - A_{700})_{\text{pH } 1.0} - (A_{520} - A_{700})_{\text{pH } 4.5}]$
- Mw (Masse moléculaire) de delphinidin-3-glucoside = 465 g/mole
- (ϵ) est le coefficient d'extinction molaire de delphinidine-3-glucoside =

29 000 L/mole/cm

- DF est le facteur de dilution et L est la longueur de la cuvette=1 cm
- Vt est le volume total (ml)
- Wt est le poids de l'échantillon (g)

Les résultats ont été exprimés en (mg) d'équivalents delphinidine-3-glucoside par gramme de poudre sèche.

III-5.3.1. Principe de spectrophotomètre UV-vis :

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de *Beer-Lambert* : $A = \epsilon \times l \times C$ (où C : est la concentration en *mol/l*) ; qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie, [35].

Le spectrophotomètre utilisé pour caractériser l'anthocyanine est de type : SPECTREPHOTOMETRE UV SHIMADZU UV-1800.



Figure III-6 : Présentation UV-Vis Spectrophotomètre

III-6 Elaboration de biofilm intelligent :

Il existe de nombreuses méthodes de préparation de film plastique, et celle adoptée dans notre étude est analogue à celle de *Marta Mroczkowska et al.* [36], toutefois avec quelques modifications.

Cette méthode est utilisée de deux manières différentes :

- **La première (méthode A) :**

Dans cette méthode deux types de biofilms ont été préparés ; à savoir un sans anthocyanine et le deuxième avec une quantité d'anthocyanine.

- ❖ **Biofilm sans anthocyanine :**

Dans un bécher 10g de gélatine est mise dans 70 ml d'eau distillée, puis chauffée à 50 °C sous agitation continue jusqu'à ce que la gélatine soit complètement dissoute. Dans un autre bécher, une solution composée de 5g d'amidon de pomme de terre avec 7,5 ml de glycérol et 30 ml d'eau distillée est préparée. Cette dernière est mélangée avec la gélatine dissoute, puis chauffée jusqu'à 75 à 80°C et agitée jusqu'à obtention d'une solution homogène (où tous les ingrédients soient dissous). La solution de bioplastique obtenue est ensuite mise dans une boîte à pétri et séchée à l'air libre (dans un endroit bien ventilé) pendant 48 heures, figure III-7.

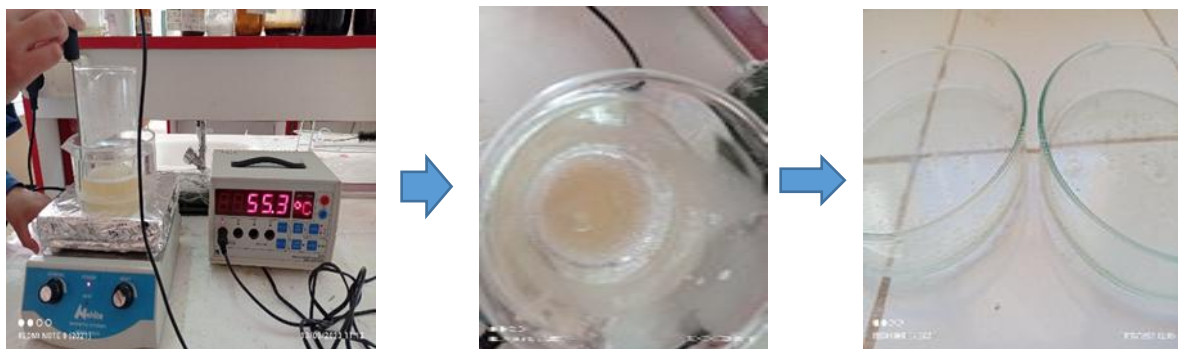


Figure III-7 : Préparation de biofilm

- ❖ **Biofilm avec anthocyanine :**

Avec la même méthode et après avoir obtenu les solutions de bioplastique, des extraits d'anthocyanine de différentes quantités (0,8 ml ; 1 ml ; 3 ml) sont incorporés. Le mélange est ensuite mis aussi dans des boîtes à pétri pour sécher à l'air libre (dans un endroit bien ventilé) pendant 48 heures, voir figure III-8.



Figure III-8 : Préparation de biofilm intelligent (avec anthocyanine)

- **La deuxième (méthode B) :**

Une quantité de 5g de gélatine avec 35 ml d'eau distillée sont mis dans un bécher, puis chauffée à 50°C sous une agitation continue jusqu'à ce que la gélatine soit complètement dissoute. Dans un autre bécher, une solution composée de 1,25g d'amidon de pomme de terre, de 1,25g de cellulose, de 2,75 ml glycérol, de 1,0 ml de polyéthylène glycol et de 15 ml d'eau distillée est préparée. Celle-ci est ensuite mélangée avec la solution de gélatine dissoute et chauffée à température de 75 à 80 °C puis agitée jusqu' à obtention d'une solution homogène. Deux types de biofilms ont été produit, un sans anthocyanine est et un avec anthocyanine. Les solutions de bioplastique obtenues sont mises dans des boites à pétri et séchée à l'air libre dans un endroit bien ventilé pendant 48 h.

Remarque :

La cellulose et le polyéthylène glycol ont été ajouté dans la préparation afin d'améliorer la qualité des films plastique intelligent, (voir chapitre II).

Le rôle du polyéthylène glycol est utilisé comme épaississant ou gélifiant, [37].

Le glycérol est un plastifiant qui consiste à améliorer la ductilité du matériau (allongement à la rupture) et plus généralement son comportement face à une sollicitation mécanique. D'un point de vue thermodynamique, la plastification diminue la température de transition vitreuse du matériau, [38].

III-7 Etude et caractéristiques des biofilms intelligents :

III-7.1. Test de différents pH :

Les différents films intelligents préparés sont mis dans des solutions à différents pH préalablement préparés, ceci afin de tester le changement de leur couleur.

III-7.2. Pourcentage d'allongement :

Le pourcentage d'allongement est le pourcentage d'expansion de longueur de biofilm, il est mesuré à partir de la longueur initiale lors du retrait jusqu'à la rupture du biofilm. L'allongement sert à mesurer la résistance à la traction. La valeur d'allongement est calculée à l'aide de la formule suivante [39] :

$$E = \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) \times 100 \quad (3)$$

Avec :

E : Pourcentage d'allongement (%)

ΔL : Augmentation de la longueur du spécimen avant rupture (mm)

L_0 : Longueur initial de spécimen (mm)

III-7.3. Epaisseur des films :

L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un micromètre, et les résultats sont obtenus en mesurant l'épaisseur en quatre points aléatoires, puis la moyenne est calculée, [39].



Figure III-9 : Micromètre pour la mesure de l'épaisseur des biofilms

III-7.4. Tests de teneur en eau, de solubilité et du degré de gonflement :

La teneur en eau, la solubilité dans l'eau et le niveau de gonflement des échantillons de biofilm sont évalués selon la méthode de Sohany et al. [40]. Chacun des biofilms est coupé en portions et le poids initial, M_1 est enregistré avant qu'ils ne soient séchés à 50°C pendant 24 h au four. Ensuite, la matière sèche M_2 est obtenue en prenant le poids des films de portion séchés.

$$\text{Teneur en eau (\%)} = \frac{(M_1 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (4)$$

Chaque échantillon de film est ensuite trempé dans l'eau distillée pendant une nuit à température ambiante. Il est ensuite séché avec du papier absorbant et pesé, la masse obtenue et notée M_3 . Les échantillons sont ensuite séchés à nouveau dans une étuve à 50°C pendant 24 h pour obtenir le poids sec final du matériau non dissous, à savoir M_4 .

$$\text{Solubilité (\%)} = \frac{(M_2 - M_4)}{M_2} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{Degré de gonflement (\%)} = \frac{(M_3 - M_2)}{M_2} \times 100 \quad (6)$$

III-7.5. Test d'infrarouge (FTIR) :

L'analyse spectrale FT-IR examine l'interaction entre les groupes fonctionnels et les interactions intermoléculaires dans le film, les mesures sont effectuées par un Spectrophotomètre IR (Perkin Elmer, Spectrum one, USA), figure III-10.

Le spectre infrarouge est un spectre d'absorption lié à l'énergie de vibration moléculaire. L'absorption du rayonnement infrarouge fait vibrer les atomes en modifiant la distance entre les atomes ou l'angle de liaison normal. Ces vibrations créent un champ électromagnétique de même fréquence. Entre deux atomes liés (liaison covalente), il existe une amplitude de vibration. Lors d'un rayonnement IR sur cette liaison, les photons absorbés ont une longueur d'onde caractéristique. C'est donc une analyse fonctionnelle qui a pour but de déterminer les

groupements d'atomes d'une molécule. On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations :

- ✚ Vibration d'élongation (onde valence) qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.
- ✚ Vibration de déformation qui correspond à l'oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons. Un spectre IR se divise approximativement en deux parties :
 - La région comprise entre 4000 et 1500 cm^{-1} représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.
 - La région située entre 1500 et 600 cm^{-1} appelée zone des empreintes digitales utilisées le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant, cette région peut être utilisée avec profit dans certains composés comme par exemple les aromatiques, les éthers, [41].



Figure III-10 : Présentation Spectrophotomètre IR

III-7.6. Application de l'emballage :

Afin de tester l'efficacité des biofilms intelligents (de différentes concentrations d'anthocyanine : 0,8 ml ; 1,0 ml et 3,0 ml), des morceaux de viande de poulet sont mis dans des boîtes à pétri enveloppées de biofilms intelligents. Certains sont mis au réfrigérateur et d'autres sont laissées à température ambiante.

Remarque :

Les échantillons doivent être placés à l'abri de la lumière et des températures élevées (supérieur à 40 C°).



Figure III-11 : Les différents échantillons de viande de poulet avec emballage de biofilms intelligents

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV-1 Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus avec leur discussion. Il est divisé en deux parties : la première partie concerne l'extraction des anthocyanines des pelures d'aubergines, tandis que la seconde partie présente les résultats obtenus du biofilm intelligent.

Partie I

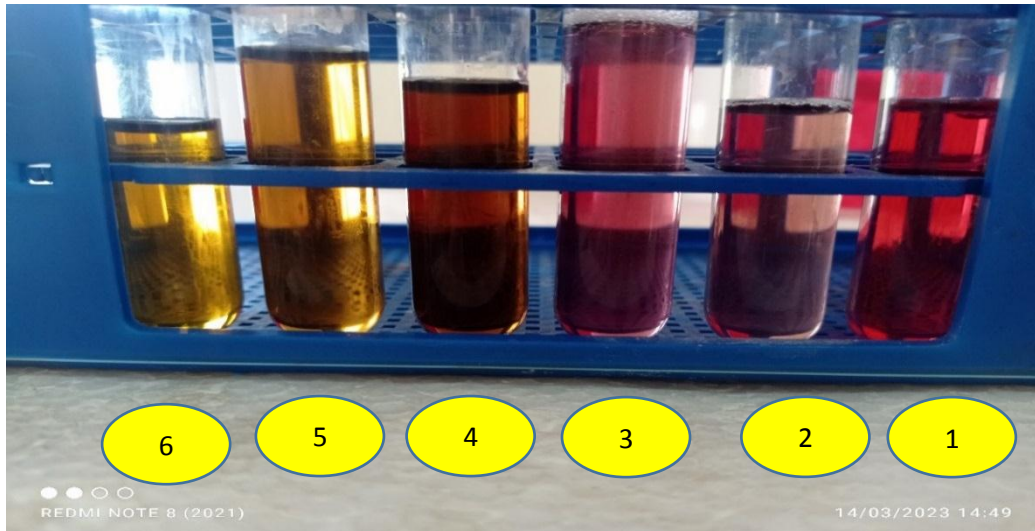
IV-2 Changements de couleur d'anthocyanes en fonction de différentes valeurs de pH :

- **Méthode I : l'extraction par ultrason :**

Le changement de couleur apparaît de façon claire avec des variations nettes. La couleur d'anthocyanine des pelures d'aubergine varie en fonction du pH du milieu, c'est à dire que plus la solution est acide plus l'extrait tend vers la couleur rouge, plus la solution est basique plus il tend vers le jaune olive et quand le pH est neutre la solution est marron, tableau IV-1 et figure IV-1.

TableauVI-1 : Variation des couleurs avec différents pH

<i>N°</i>	<i>pH</i>	<i>Couleur obtenue</i>
1	1	Rouge
2	4,5	violet clair
3	5	Rose
4	7	Marron
5	11	Jaune
6	13	Jaune olive



**Figure IV-1 : Changements de couleur d'anthocyanes avec différentes valeurs de pH
(méthode I)**

(1 : pH=1 (HCl + KCl) ; 2 : pH=4,5 (Acétate de sodium + HCl) ; 3 : pH=5 (Acétate de sodium) ;
4 : PH=7 (Eau distillé) ; 5 : pH=11 (Ammoniac) 6 : pH=13 (NaOH))

Nous venons bien de démontrer par cette expérience que la couleur des anthocyanes présents dans les cellules d'aubergine varie en fonction du pH du milieu. Le pH a une grande influence sur la couleur des anthocyanines, car il est lié à la concentration en ions H^+ , ou ions H_3O^+ en solution aqueuse. Les anthocyanines sont des pigments sensibles à la quantité d'ions H^+ , c'est à dire à la valeur du pH du milieu où elles se trouvent. Un gain ou une perte d'ions H^+ modifiera la structure de la molécule et donc sa couleur, car cela modifiera la répartition des électrons. Par exemple, en présence d' OH^- la partie O^+ de l'anthocyanidine captera cet OH^- , ce qui modifiera légèrement la structure de la molécule et rajoutera le groupe auxochrome OH à la molécule.

Une plante pouvant contenir différents types d'anthocyanines en quantités diverses, la variation du pH n'aura pas le même effet sur tous les végétaux, [42].

- **Méthode II : l'extraction par macération :**

Concernant l'extraction par macération, on constate aussi que le changement de couleur était clair et varié avec les mêmes palettes de couleur c.à.d. rouge en milieu acide et jaune olive en milieu basique, tableau IV-2 et figure IV-2.

Tableau IV-2 : Variation des couleurs avec différents pH pour la méthode II

N°	pH	Couleur obtenue
1	1	Rouge
2	4,5	Rose plus clair
3	5	Rose clair
4	7	Marron foncé
5	11	Marron claire
6	13	Jaune olive

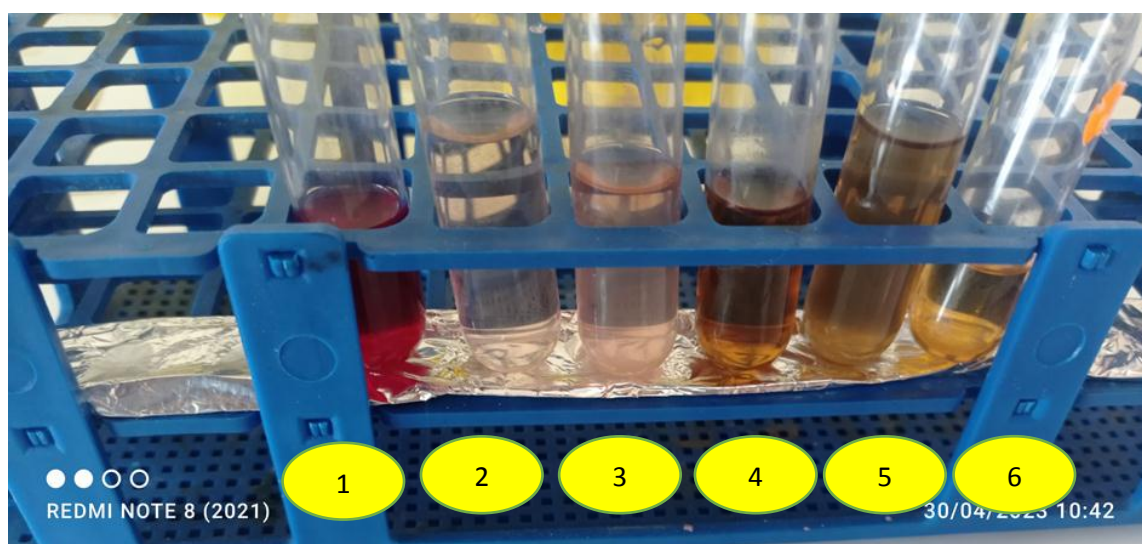


Figure IV-2 : Changements de couleur d'anthocyanes avec différentes valeurs de pH (méthode II)

(1 : PH=1 (HCl + KCl) ; 2 : pH=4,5 (Acétate de sodium + HCl) ; 3 : pH=5 (Acétate de sodium) ; 4 : PH=7 (Eau distillé) ; 5 : pH=11 (Ammoniac) 6 : pH=13 (NaOH))

On constate que les deux différentes méthodes nous ont donné des couleurs et des nuances différentes pour différents pH, sauf pour le pH 1 et 13 on a les mêmes couleurs. Les résultats de la première méthode est meilleurs car les couleurs sont plus nuancés.

IV-3 Détermination des contenus d'anthocyanines totaux

Les contenus d'anthocyanines totaux sont calculés en utilisant la méthode différentielle du pH, avec l'équation 2 du chapitre III.

Les spectres d'absorption UV-Visible des anthocyanes de la pelure d'aubergine (à pH=1 et à pH=4,5) ont été enregistrés entre 190 et 1000 nm avec un spectrophotomètre UV-Visible à balayage à double faisceaux. Pour le pH =1 le pic maximal est à 522 nm avec une absorbance égale 1,199 (Figure IV-3) ; pour le pH= 4,5 on observe aussi un pic à 522 nm avec une absorbance égale à 0,793, (Figure IV-3).

Et pour l'absorbance égale à 700 nm on a :

- À pH=1 l' A_{700} = 0,030
- À pH= 4,50 l' A_{700} = 0,098.

Donc la teneur totale en anthocyanes obtenue par la méthode I est égale à 0.1614 mg/g et celle de la méthode II est égale à 0.038 mg/g. Ces résultats montrent que la quantité d'anthocyanine est significative pour la méthode I comparée à celle de la méthode II. Ceci montre que l'extraction par ultrason est plus efficace que celle par macération, [43, 44].

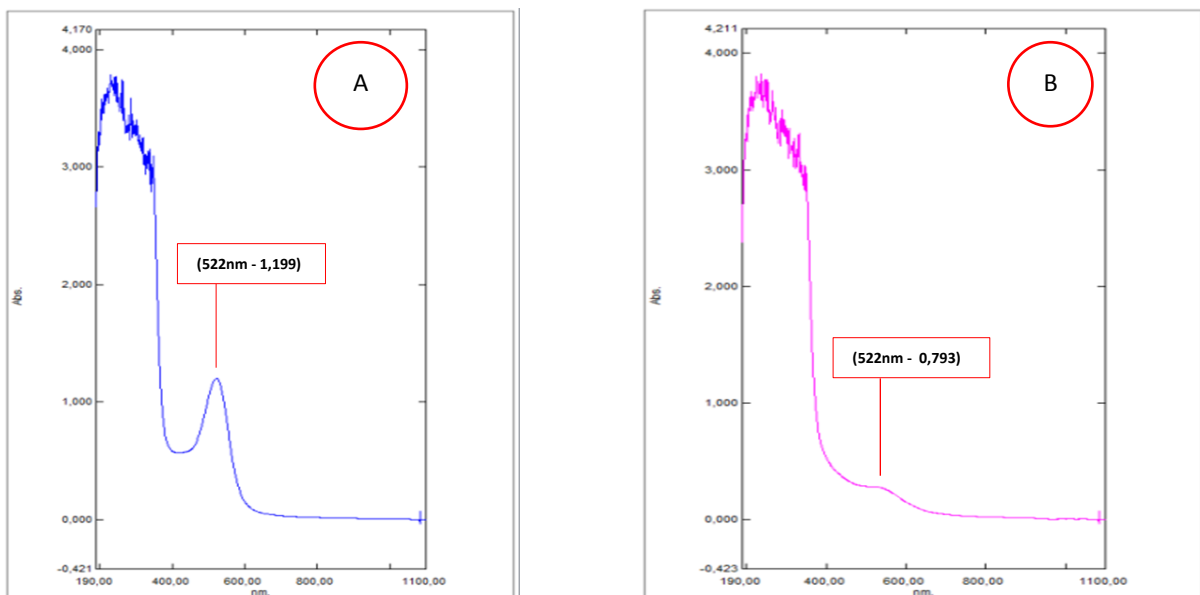


Figure IV-3 : Spectre d'absorption UV-Visible de l'anthocyanine extraite des pelures d'aubergine par la méthode I (pH = 1 (A) et 4,5 (B))

IV-4 Calcul du rendement de l'extraction

Le rendement de l'extraction d'anthocyanine est calculé selon le rapport entre la quantité de l'extrait final (en ml) par rapport à la quantité de la matière sèche initiale (en g), exprimé en ml/g (%). Les valeurs du rendement obtenu sont de et 45% pour la méthode I (ultrason), et de 4% pour la méthode II (macération).

Ceci nous amène à choisir dans le présent travail de recherche la méthode I pour l'extraction d'anthocyanine des pelures d'aubergine due à son efficacité.

Partie II

IV-5 Préparation de biofilm intelligent

Les mélanges bioplastiques ont été produits par les deux méthodes (A et B) mentionnées précédemment dans le chapitre III.

Le film obtenu par la méthode A (c.à.d. à base d'amidon, gélatine, glycérol et anthocyanine) est de meilleures qualités par rapport à celui obtenu par la méthode B (c.à.d. à base d'amidon, gélatine, glycérol, cellulose, polyéthylène glycol et anthocyanine). Ce dernier est devenu plus dur après quelque jour d'observation, figure IV-4 (B), malgré le rôle des additifs (le polyéthylène glycol comme épaississant et la cellulose comme plastifiant). Ceci est dû sûrement aux quantités exactes et nécessaires qu'on doit introduire dans le mélange et qui demande plus travaux expérimentaux et de tests.

Donc au final le choix a été porté sur celui préparé par la méthode A.

Les biofilms intelligents élaborés (de diamètre 10 cm), sont vérifiés par rapport à leur épaisseur, leur allongement, leur absorption en eau ainsi que leur changement de couleur à différents pH. Des tests d'infrarouge sont aussi effectués afin de procéder à l'analyse des biofilms.

Un dernier teste a été effectué sur nos biofilms intelligent, et cela en les utilisant comme emballage d'aliments (à savoir de la viande de poulet), dans deux conditions différentes (à température ambiante et réfrigérée).



Figure IV-4 : Echantillons de biofilm intelligent

(Obtenus par la méthode A et la méthode B)

IV-5.1. Test d'épaisseur :

L'épaisseur est l'un des paramètres importants qui influence la formation de film comestible ou biodégradable et le but de son utilisation est pour les revêtements ou l'emballage de produits, [45]. De plus l'épaisseur est une propriété physique qui est influencée par la concentration de solides dissous dans la solution de film et qui peuvent déterminer la qualité des caractéristiques des bioplastiques. L'épaisseur doit être adaptée au produit à emballer. Les films épais augmenteront la valeur de la résistance à la traction mais réduiront la valeur d'allongement.

L'épaisseur moyenne obtenue des biofilms est de 0,12 mm, cette valeur est acceptable.

IV-5.2. Test d'allongement :

Le test d'allongement est le pourcentage d'augmentation de la longueur de biofilm mesuré à partir de la longueur initiale au moment de l'extraction jusqu'à la rupture. La mesure des valeurs de résistance à la traction est généralement suivie d'une mesure de la valeur en pourcentage d'allongement. Le pourcentage d'allongement illustre la valeur de la plasticité du film produit.

Le résultat obtenu des tests d'allongement des bioplastiques est 27,27%, ce résultat n'est pas très différent des résultats trouvés par W.Sumarni et al, [46].

Remarque :

L'ajout de gélatine peut donner une nature flexible au film produit, mais si la quantité de gélatine ajoutée est élevée, le film résultant deviendra rigide et le pourcentage d'extension sera faible, [45].

IV-5.3. Tests de teneur en eau, de solubilité et du degré de gonflement :

Les résultats obtenus des tests montrent que la teneur en eau des biofilms est presque similaire pour les trois types de film, leur valeur est comprise entre 16,81 et 18,24%.

Par contre la solubilité dans l'eau est différente pour chaque type de film, où l'ajout d'anthocyanes n'a pas affecté la teneur en eau des films, [47]. Pour un film intelligent avec 1,0 ml d'anthocyanine, la valeur de solubilité est diminuée avec l'augmentation de l'anthocyanine, ceci peut être lié à l'épaisseur de biofilm. Les propriétés de solubilité élevée dans l'eau des biofilms peuvent être adoptées pour des produits à revêtement comestibles, qui peuvent être appliqués sur les surfaces alimentaires, [48].

En ce qui concerne le degré de gonflement, il augmente avec l'augmentation de la quantité d'anthocyanes. Un gonflement plus important des films peut être la conséquence d'une augmentation du groupement hydrophile, [49]. Comme indiqué par Halász & Csóka [50], le degré de gonflement plus élevé est favorable en tant que milieu aqueux dans lequel le changement de pH peut infiltrer la matrice en vrac et améliorer la sensibilité au pH.

Étant donné que les films indicateurs de pH ont une solubilité élevée dans l'eau, une méthode pour les utiliser comme emballages intelligents viables consiste à réduire le temps de contact avec les aliments qui contiennent beaucoup d'eau, comme la viande. Les films peuvent alors être fixés sur le dessus de l'emballage des aliments ou boissons emballés et ne détecter que les composés chimiques volatils à l'intérieur de l'emballage, Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Teneur en eau, solubilité et degré de gonflement de films

<i>Echantillon</i>	<i>Teneur en eau %</i>	<i>Solubilité %</i>	<i>Gonflement %</i>
Biofilm sans anthocyanin	16,81 %	61.16 %	213,81%
Biofilm intelligent avec anthocyanine (1 ml)	18,24 %	57.50 %	234,04 %
Biofilm intelligent avec anthocyanine (3 ml)	17,93 %	49.04 %	295,98 %

IV-5.4. Test d'infrarouge (FTIR) :

Les spectres FTIR sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR (Perkin Elmer, Spectrum one, USA). L'analyse a été réalisée dans le domaine infrarouge entre 4000 et 500 cm^{-1} . Dans cette étude, l'analyse par FTIR est utilisée pour examiner les interactions qui pourraient avoir lieu entre les composants du film, ainsi que le type d'interactions.

La figure IV-5 montre les spectres FTIR des différents biofilms. Il montre que les biofilms incorporés d'anthocyane (de 1,0 et 3,0 ml) ont des spectres de tendance similaire à celui de biofilm sans anthocyane.

Chaque film a démontré une large bande autour de 2800 à 3600 cm^{-1} qui est liée à la forte vibration d'étirement d'un groupe hydroxyle substantiel (O-H) présent dans l'amidon, le glycérol, l'eau et l'anthocyanine ; ainsi que les étirements C-H [51,52,53].

Les pics d'absorption pour les trois films trouvés à 2100-2140 cm^{-1} , peut avoir été causé par des vibrations d'expansion (élongation) attribués au C≡C (alcynes). Dans lequel le film avec une quantité d'anthocyanine plus grande (3,0 ml) a une absorbance plus grande que les autres films (à 1,0 ml et sans anthocyanine).

Les pics d'absorption à 1609-1655 cm^{-1} issue des vibrations d'expansion asymétriques et symétriques des C=O.

Tandis qu'à 1450 cm^{-1} , il y'a lieu des étirements des cycles C=C des composés aromatiques dans l'extrait.

Ces résultats montrent que les anthocyanes sont incorporés avec succès dans la matrice du biopolymère.

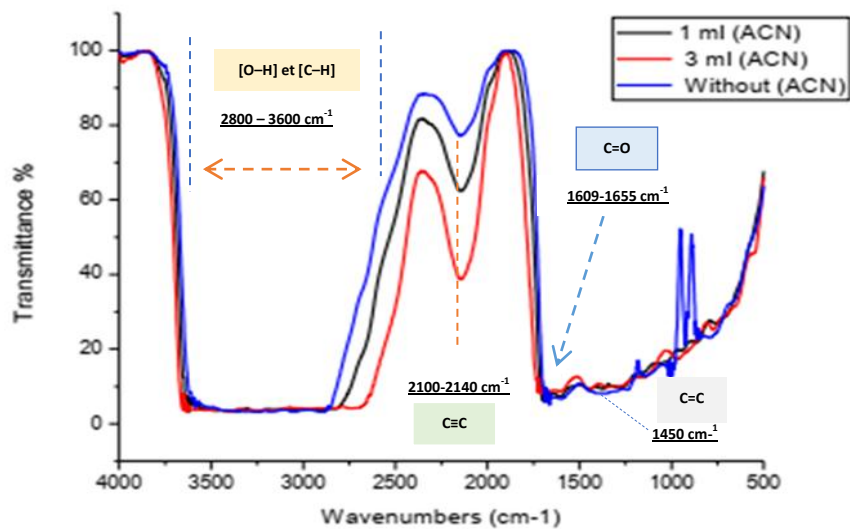


Figure IV-5 : les spectres FT-IR des biofilms réalisés avec différentes concentrations d'anthocyanes (1 ml et 3 ml) et le biofilm sans anthocyanine

IV-5.5. Test de changements de couleur du biofilm intelligent avec différentes valeurs de pH :

Différents échantillons de biofilm intelligent ont été testés à différents pH. Dans chacune des six boîtes à pétri, trois échantillons de bioplastique de différentes concentrations d'anthocyanine (3 ml, 1 ml et 0,8 ml) ont été mis et testé à différent pH ; tableau IV-4 et Figure IV-6.

La variation de la couleur est visible pour les biofilms à concentration d'anthocyanine égale 3 ml ; par contre elle n'est pas du tout claire pour les autres concentrations (0,8 et 1 ml).

Pour les biofilms (concentration d'anthocyanine égale 3 ml) à différents pH, on constate que la couleur vire du claire au foncé est ceci en augmentant le pH.

Le changement de couleur de biofilm intelligent à pH=13 est illustré dans la figure IV-7.

Tableau IV-4 : Variation des couleurs avec différents pH

(Pour les biofilms à 3 ml d'anthocyanine)

N°	pH	Couleur obtenue
1	1	Rose
2	4,5	Marron
3	5	Marron
4	7	Vert foncé
5	11	Vert clair
6	13	Jaune verdâtre

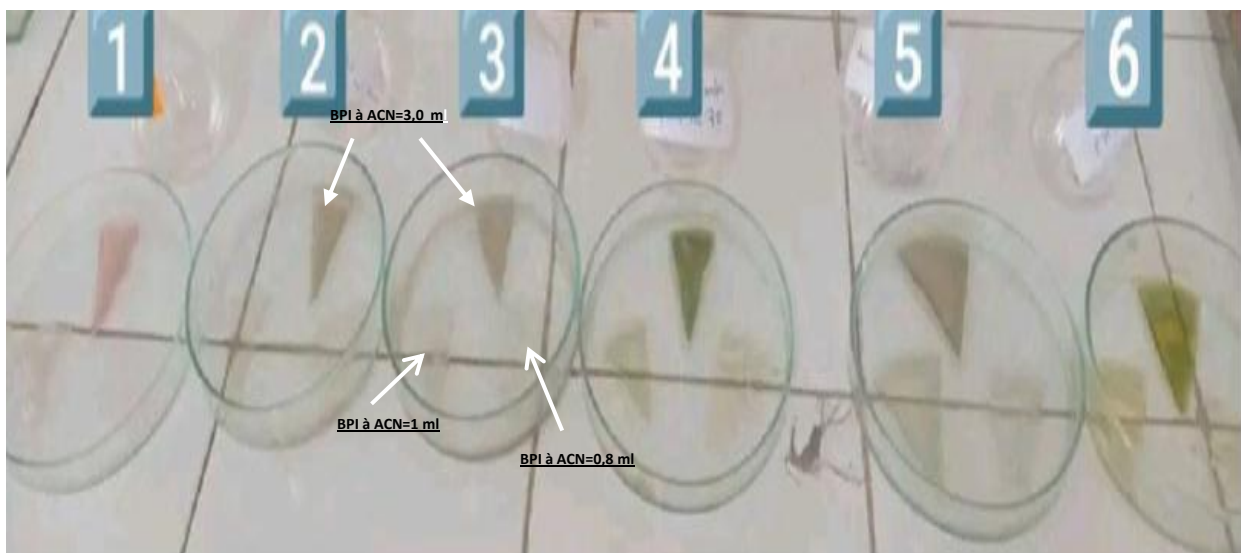


Figure IV-6 : Changements de couleur de biofilm intelligent avec différentes valeurs de pH

(1 : pH=1 (HCl+KCl) ; 2 : pH=4,5 (Acetate de sodium+HCl) ; 3 : pH=5 (Acetate de sodium) ;

4 : PH=7 (Eau distillée) ; 5 : pH=11 (Ammoniac) 6 : pH=13 (NaOH))



Figure IV-7 : Changements de couleur d'anthocyanine et de biofilm intelligent à pH égale 13

IV-5.6. Application de l'emballage :

Des morceaux de viande de poulet ont été recouverts par des biofilms intelligents de différentes concentrations. Après un suivi continu, la couleur du film intelligent a commencé à changer progressivement en deux jours pour l'échantillon placé à l'extérieur de réfrigérateur, par contre pour celui placé dans le réfrigérateur, il n'y a eu aucun changement jusqu'au sixième jour. Pendant lequel le film a commencé à changer sa couleur en passant progressivement du jaune au vert jaunâtre pour les deux cas. Le changement de couleur est évident dans le biofilm avec une concentration de 3 ml, figure IV-8 et IV-9.

Le changement de couleurs est très clair dans les échantillons recouverts d'un film intelligent avec une concentration de 3 ml, figure IV-10 et figure IV-11.

L'apparition de la couleur jaune verdâtre dans les deux cas (à température ambiante et réfrigérée) indique que les échantillons sont arrivés à pH égal à 13 ; cette couleur est la même que celle indiquée sur le biofilm montré dans IV-6.

Ce changement de couleur du biofilm est une indication de son efficacité et son succès à tester dans la pratique des aliments.

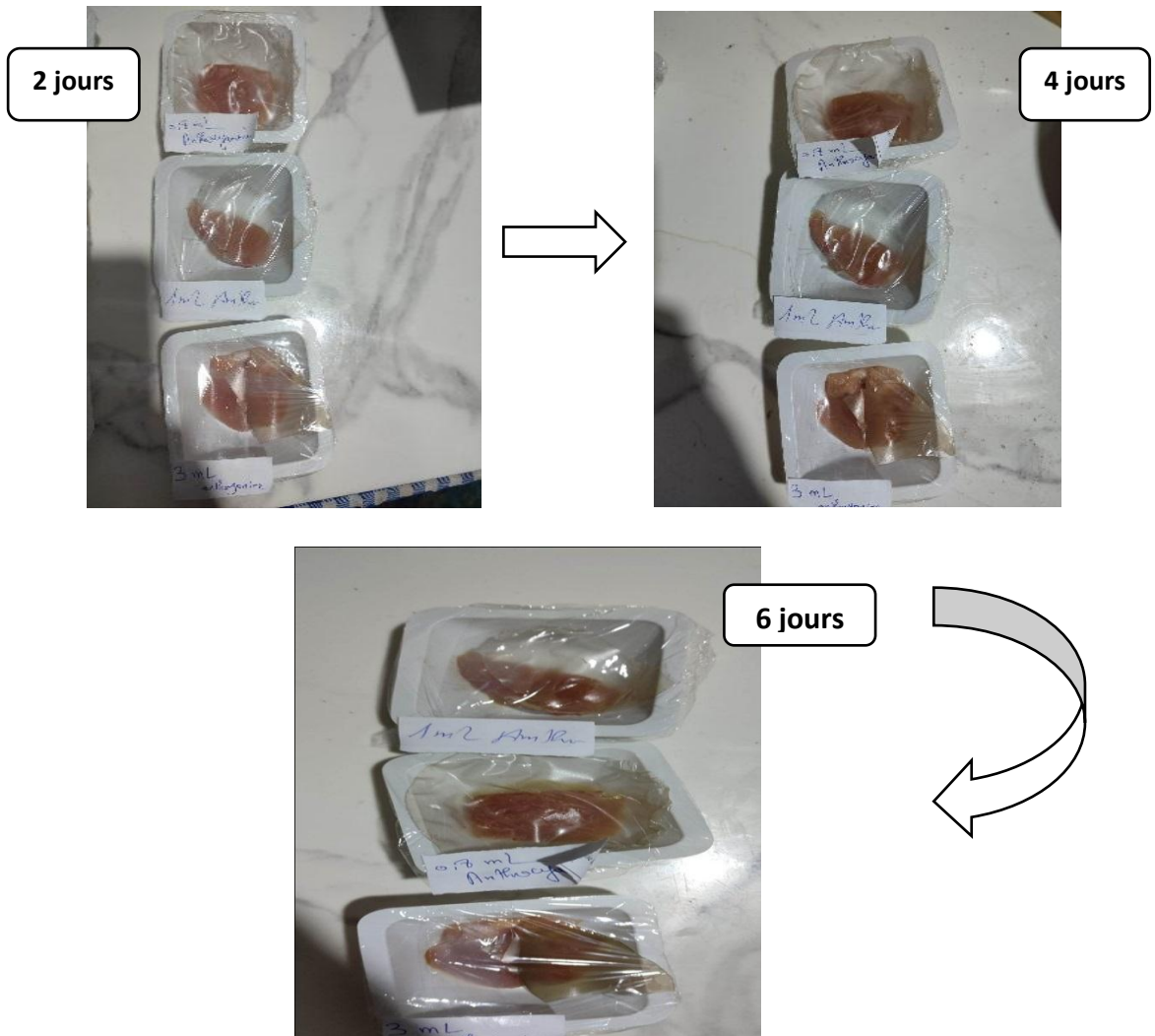


Figure IV-8 : Résultats des changements de couleur des Biofilms intelligents
(À l'intérieur du réfrigérateur)

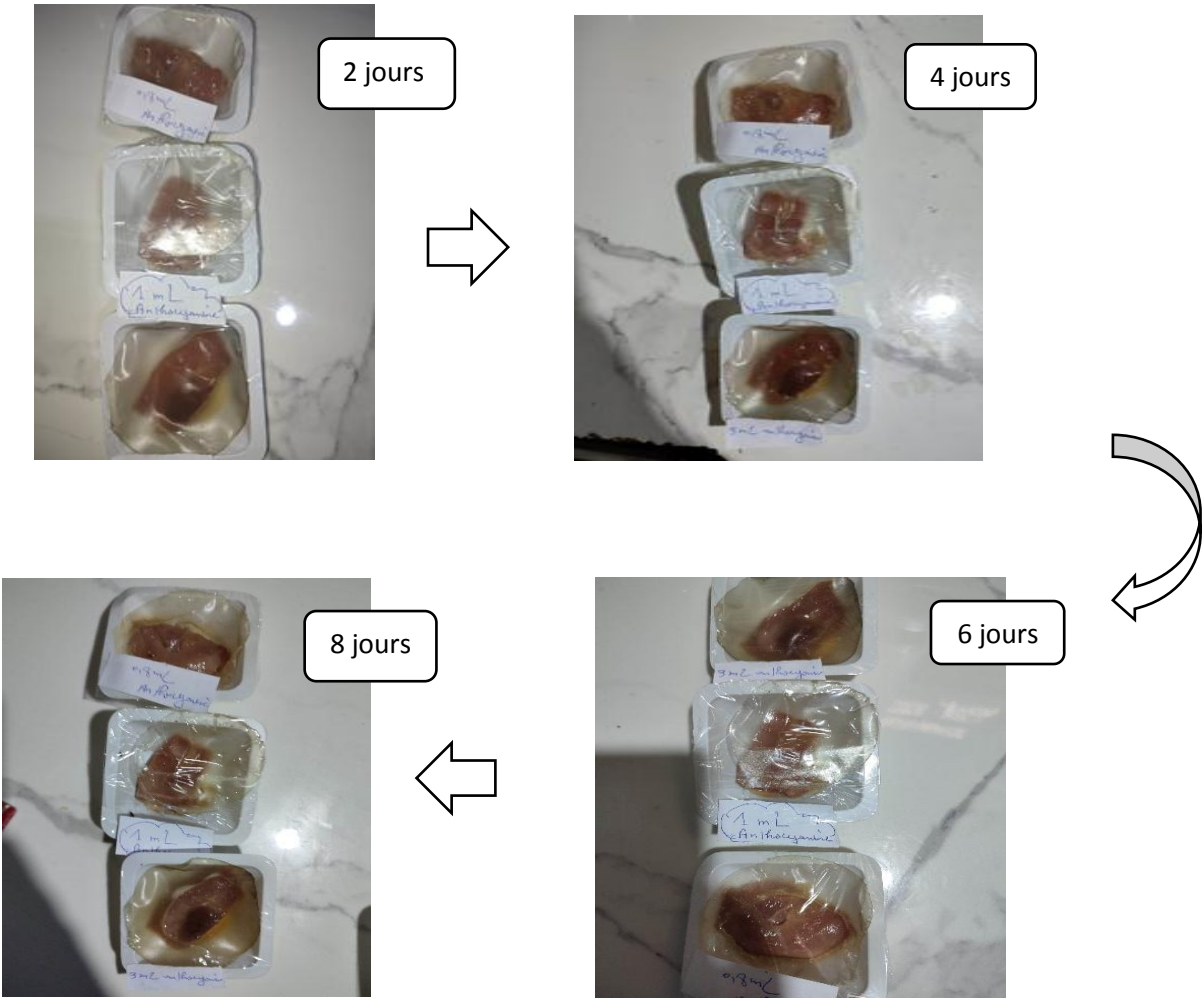


Figure IV-9 : Résultats des changements de couleur des Biofilms intelligents (À température ambiante)



Figure IV-10: l'échantillon recouvert de biofilm intelligent au début et après 6 jours
(À l'intérieur du réfrigérateur)

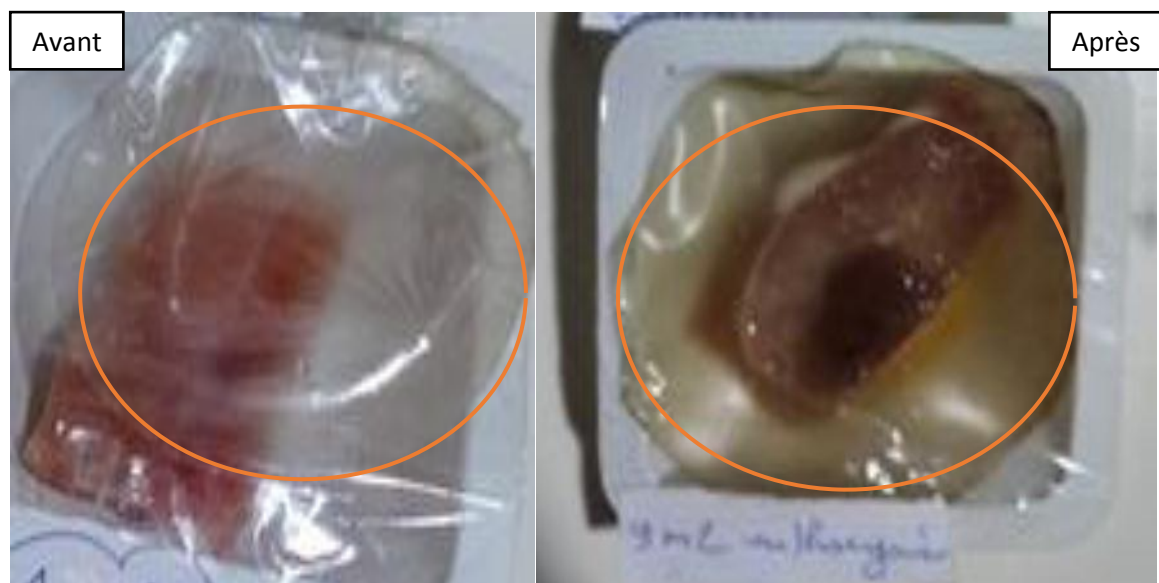


Figure IV-11 : l'échantillon recouvert de biofilm intelligent au début et après 6 jours
(À température ambiante)

CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail est d'extraire les anthocyanes des pelures d'aubergines, de réaliser des films intelligents à base d'amidon, d'anthocyanine et d'autres additifs, d'étudier leurs caractéristiques, et ensuite les tester comme emballage alimentaire.

D'après les résultats obtenus on peut conclure que :

- L'évaluation de la capacité de différentes techniques d'extraction de l'anthocyanine, a permis de définir que l'extraction par ultrason est la plus efficace. En effet, en termes de quantité, l'extraction par ultrasons a permis d'avoir un extrait d'une quantité de 0,16 mg/g dans un temps court (1 heure maximum) ; comparé à celle par macération qui est de seulement 0,03 mg/g et avec un temps long (8 heures).
- Les tests de changement de couleur d'extrait d'anthocyanine à différents pH ont montré un dégradé de couleurs allant du jaune olive en milieu basique au rouge en milieu acide, et en milieu neutre (à pH 7) la coloration devient marron.
- Les film intelligents, produits à base d'amidon, d'anthocyanes et de gélatine, présentent des résultats probants.
- Les différents tests réalisés sur les biofilms, portant sur l'épaisseur, l'allongement, l'absorption d'eau et le changement de couleur avec différentes valeurs de pH sont concluants. Au fait, les biofilms ont une épaisseur moyenne et un allongement acceptables de 0,12 mm et 27,27 %, respectivement.
- L'absorption en eau des biofilms présente aussi des valeurs acceptables, à savoir :
 - La teneur en eau est presque similaire pour les trois types de film, leur valeur est comprise entre 16,81 et 18,24 %. Donc l'ajout d'anthocyanes n'a pas affecté la teneur en eau des films.
 - Par contre la solubilité dans l'eau est différente pour chaque type de film. Elle diminue avec l'augmentation de l'anthocyanine.
 - En ce qui concerne le degré de gonflement, il augmente avec l'augmentation de la quantité d'anthocyanine.
- Les tests des IR il montre que les biofilms incorporés d'anthocyane (de 1,0 et 3,0 ml) ont des spectres de tendance similaire à celui de biofilm sans anthocyane. Ces résultats montrent que les anthocyanes sont incorporés avec succès dans la matrice du biopolymères.
- Le changement de couleur des biofilms intelligents avec différentes valeurs de pH est plus clair pour ceux de concentration égale à 3,0 ml d'anthocyanes.

- Les tests des biofilms intelligents comme emballage alimentaire indiquent que les biofilms riches en anthocyanes (3,0 ml) présentent des bons résultats.
- En conclusion, on peut dire que l'augmentation en quantité d'anthocyanine influe sur le changement de couleur.

Au final, on peut aussi dire que cette étude ouvre plus de perspectives à de future travaux de recherche, pour le développement de films intelligents.

Résumé

Cette étude concerne l'utilisation de l'anthocyanine des pelures d'aubergine comme film à changement de couleur sensible au pH, pour des applications d'emballage alimentaire intelligentes. L'anthocyanine est utilisée comme indicateur de pH car les pigments réagissent en changeant de couleur en fonction de l'acidité ou de l'alcalinité de l'environnement. L'anthocyanine de peau d'aubergine est extraite par méthode assistée par ultrasons et analysée par spectrophotométrie UV-Vis. La gélatine, le glycérol et l'amidon de pomme de terre ainsi que l'extrait d'anthocyanine d'aubergine sont utilisés pour produire un indicateur de pH et comme biopolymère intelligent.

Une analyse des caractéristiques physico-chimiques, mécaniques et morphologiques des films a été réalisée. Le biopolymère intelligent a également été caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La réponse de ces matériaux aux changements de pH a été évaluée avec des tampons de pH différents (pH : 1 ; 4,5 ; 5 ; 7 ; 11 et 13), et les biofilms associés à l'extrait d'anthocyanine d'aubergine ont affiché une réponse de couleur importante.

Afin de valider l'utilisation de ce système comme capteur de détection d'altérations, des tests d'application sont menés avec des poitrines de poulet. Les résultats ont montré que le système avait de bonnes propriétés optiques et morphologiques et était très sensible aux variations de pH. De plus, le système indique visuellement les changements de pH ; par conséquent, il a le potentiel d'être utilisé comme indicateur des conditions de stockage et de consommation des aliments.

Abstract

This study concerns the use of eggplant peel anthocyanin as a pH-sensitive color-changing film for smart food packaging applications. Anthocyanin is used as a pH indicator because pigments react by changing color depending on the acidity or alkalinity of the environment. Eggplant skin anthocyanin is extracted by ultrasound-assisted method and analyzed by UV-Vis spectrophotometry. Gelatin, glycerol and potato starch as well as eggplant anthocyanin extract are used to produce a pH indicator and as a smart biopolymer.

An analysis of the physico-chemical, mechanical and morphological characteristics of the films were carried out. The smart biopolymer was also characterized by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. The response of these materials to changes in pH was evaluated with different pH buffers (pH: 1; 4.5; 5; 7; 11 and 13), and the biofilms associated with eggplant anthocyanin extract showed significant color response.

In order to validate the use of this system as a sensor for detecting alterations, application tests are carried out with chicken breasts. The results showed that the system had good optical and morphological properties and was very sensitive to pH variations. In addition, the system visually indicates changes in pH; therefore, it has the potential to be used as an indicator of food storage and consumption conditions.

ملخص

تتعلق هذه الدراسة باستخدام أنثوسيانين قشر الباذنجان كغشاء متغير اللون حساس لدرجة الحموضة لتطبيقات تغليف الأطعمة الذكية. يستخدم الأنثوسيانين كمؤشر للأس الهيدروجيني، لأن الأصباغ تتفاعل عن طريق تغيير اللون اعتماداً على الحموضة أو القلوية في البيئة. يتم استخراج أنثوسيانين جلد الباذنجان بطريقة المساعدة بالموجات فوق الصوتية وتحليلها بواسطة مقياس الطيف الضوئي بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية. تم استخدام الجيلاتين والجلسرين ونشا البطاطس وكذلك مستخلص أنثوسيانين الباذنجان لإنتاج بوليمر حيوي ذكي كمؤشر لدرجة الحموضة.

تم إجراء تحليل للخصائص الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية والصرية للأغشية. وتم أيضاً تحليل البوليمر الحيوي الذكي بواسطة مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR). قيمت استجابة هذه المواد للتغيرات في الأس الهيدروجيني باستخدام محاليل حموضة مختلفة (الأس الهيدروجيني: 1؛ 4.5؛ 5؛ 7؛ 11 و13، وأظهرت الأغشية الحيوية المرتبطة بمستخلص الأنثوسيانين الباذنجان استجابة لونية كبيرة.

من أجل التحقق من صحة استخدام هذا النظام كجهاز استشعار لاكتشاف التغيرات، أجريت اختبارات تطبيقية مع صدور الدجاج. أظهرت النتائج أن النظام يتمتع بخصائص بصرية وصرية جيدة وأنه حساس للغاية لتغيرات الأس الهيدروجيني. بالإضافة إلى ذلك، يشير النظام بصرياً إلى التغيرات في الأس الهيدروجيني؛ لذلك، من الممكن أن تستخدم كمؤشر على ظروف تخزين واستهلاك الأغذية.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Zhongming, Z., Linong, L., Xiaona, Y., Wangqiang, Z., & Wei, L. (2019). Beijing Advanced Innovation Center for Food Nutrition and Human Health.
- [2] Bhatt, U., Shah, G., & Soni, V. (2022). Therapeutic, Protective and Industrial Significances of Anthocyanins: A Review. *Avicenna J. Med. Biochem*, 10, 82-93.
- [3] Farahmandazad, H. (2015). Recovery and purification of anthocyanins from purple-blue potato.
- [4] Dangles, O., & Deluzarche, M. (1994). Flavonoïdes et anthocyanes. *Bulletin de l'Union des Physiciens*, 88(768), 1609-1617.
- [5] Enaru, B., Dreţcanu, G., Pop, T. D., Stănilă, A., & Diaconeasa, Z. (2021). Anthocyanins: Factors affecting their stability and degradation. *Antioxidants*, 10(12), 1967.
- [6] Martine Poux, Patrick Cognet et Christophe Gourdon, Génie des procédés durables Du concept à la concrétisation industrielle, Collection : Technique et Ingénierie, Dunod, 2010.
- [7] Priscilla C. Veggi, Julian Martinez et M. Angela A. Meireles, Chapter 2, Fundamentals of Microwave Extraction, *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds Theory and Practice*, 2013.
- [8] Madhan, B., Krishnamoorthy, G., Rao, J. R., and Nair, B. U. (2007). Role of green tea polyphenols in the inhibition of collagenolytic activity by collagenase.
- [9] C. Bendicho et I. Lavilla,, *Ultrasound Extractions*, Academic Press, 2000.
- [10] Martine Poux, Patrick Cognet et Christophe Gourdon, Génie des procédés durables Du concept à la concrétisation industrielle, Collection : Technique et Ingénierie, Dunod, 2010.
- [11] Stéphanie Perraut, Les ultrasons, une alternative verte pour l'extraction, *Process alimentaire, le magazine des industriels de l'agroalimentaire*, 17 Septembre 2013.
- [12] Priscilla C. Veggi, Julian Martinez et M. Angela A. Meireles, Chapter 2 Fundamentals of Microwave Extraction, *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds Theory and Practice*, 2013.
- [13] Devanand Luthriaa, Dutt Vinjamoorig, Kirk Noelc, and John Ezzelld, *Accelerated Solvent Extraction*, Illinois, États-Unis, AOCS Press, 2004, p.285.

- [14] Bruce E. Ritcher, Brian A. Jones, John L. Ezzell, and Nathan L. Porter, Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation, 1996, p.1033-1039.
- [15] Diego T. Santos, Priscilla C. Veggi, M. Angela A. Meireless, « Optimization and economic evaluation of pressurized liquid extraction of phenolic compounds from jaboticaba skins », Journal of Food Engineering, 2011 ,p.444-452.
- [16] Amina, H. (2019). Elaboration et caractérisation d'un biocomposite à base de: amidon/charge naturelle. Mémoire de master, université Mohamed khider de Biskra.
- [17]Rabetafika, H. N., Paquot, M., & Dubois, P. (2006). Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. Biotechnologie, agronomie, société et environnement, 10(3).
- [18] Alioua, A., Mekhalfa, W., Medjadaba, H., & Sifour, M. E. (2009). Les biopolymères microbiens: production et applications (Doctoral dissertation, Université de Jijel).
- [19] Mokrani, N. (2013). Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).
- [20] Belibi, P. C. (2013). Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles (Doctoral dissertation, Université de Haute Alsace-Mulhouse; Université de Yaoundé. Faculté des Sciences).
- 21] Fatma, K. Elaboration et Caractérisation d'un Composite à Base d'Amidon/Charge Naturelle.
- [22] AHMED, M. (2007). Evaluation in vitro de l'effet synergique de l'amidon sur l'activité antifongique du miel, en relation avec l'indice de diastase vis--vis de deux espèces pathogènes (Doctoral dissertation, Tiaret).
- [23] Bendaoud, A. (2014). Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés: application à l'amidon et à l'acétate de cellulose (Doctoral dissertation, Université Jean Monnet-Saint-Etienne).
- [24] Chabane, L. (2010). Elaboration et caractérisation structurale de certains dérivés de l'amidon et leur application dans le traitement des effluents aqueux contenant des cations métalliques (Doctoral dissertation, Blida).

- [25] CHAHBI, R., & KATEB, Y. (2020). Elaboration d'un plastique biodégradable renforcé par des fibres végétale (Doctoral dissertation, Université KASDI-MERBAH Ouargla).
- [26] Angellier, H. (2005). Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I).
- [27] Nouani, D. (2016). Etude des polymères biodégradables .
- [28] Hamidi Nadja, Modification des biopolymères : caractérisations et applications comme agents de dispersion des nanotubes de carbone bi-parois (MÉMOIRE DE MAGISTER ; Génie des Procédés Organiques), Université de Blida 1, Faculté de Technologie, février 2015, page4 et 5.
- [29] MEGHERBI, R. (2021). LES BIOPOLYMERES, polycopie de cours, Université de Science et de technologie d'oran USTO, Algérie
- [30] Morot-Gaudry, J. F., & Pernollet, J. C. (2013). Chimie du carbone vert renouvelable. Académie d'agriculture de France.
- [31] Angelos, M. A. T. CONTRIBUTION A LA VALORISATION DES DECHETS PAPIER-CARTON: PARAMETRAGE D'UNE MACHINE A BROYER POUR L'OBTENTION DU LIANT PAPIER.
- [32] Horincar, G., Enachi, E., Stănciuc, N., & Râpeanu, G. (2019). Extraction and characterization of bioactive compounds from eggplant peel using ultrasound–assisted extraction. The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati. Fascicle VI-Food Technology, 43(1), 40-53.
- [33] Bahreini, Z., Heydari, V., Vahid, B., & Asadi, M. (2014). Extraction, identification and thermal stability of anthocyanins from eggplant peel as a natural colorant. Progress in Color, Colorants and Coatings, 8(1), 59-67.
- [34] Derabla Cherifa, Z. A. (2016). Etude de l'activité antibactérienne des extraits alcooliques d'ail (*Allium sativum*) et de cannelle (*Cinnamomum zeylanicum*).
- [35] Cheyma, H., & Roumaïssa, N. (2021). Synthèse, Etude de l'activité anti oxydante d'un complexe de Ru (III) dérivé d'une base de Schiff (Doctoral dissertation, Faculté des Sciences et Technologies).

- [36] Mroczkowska, M., Culliton, D., Germaine, K., & Neves, A. (2021). Comparison of Mechanical and Physicochemical Characteristics of Potato Starch and Gelatine Blend Bioplastics Made with Gelatines from Different Sources. *Clean Technologies*, 3(2), 424-436.
- [37] Télaiti, L., Sabah, A., & Rebouh, S. (2018). Étude des Profils de libération de l'insuline à partir des microcapsules préparées à base du polyéthylène glycol (Doctoral dissertation).
- [38] Maamri, S., & Haga, A. (2022). Etude structurale de bioplastique fabriqué à partir de pomme de terre (FTIR-RDX).
- [39] Susilawati, S., Rostini, I., Pratama, R. I., & Rochima, E. (2019). Characterization of bioplastic packaging from tapioca flour modified with the addition of chitosan and fish bone gelatin. *World Scientific News*, (135), 85-98.
- [40] Sohany, M., Tawakkal, I. S. M. A., Ariffin, S. H., Shah, N. N. A. K., & Yusof, Y. A. (2021). Characterization of anthocyanin associated purple sweet potato starch and peel-based pH indicator films. *Foods*, 10(9), 2005.
- [41] LARBI, O. C. (2019). Microencapsulation et libération des principes actifs: l'huile essentielle de *Tetraclinis Articulata* (VAHL) (Thuya de Berberie) et l'Hydrochlorothiazide à partir des polymères biodégradables et biocompatibles (Doctoral dissertation).
- [42] <http://gaia.merveille.free.fr/tpe/algues.html>.
- [43] Condurache, N. N., Croitoru, C., Enachi, E., Bahrim, G. E., Stănciuc, N., & Râpeanu, G. (2021). Eggplant peels as a valuable source of anthocyanins: Extraction, thermal stability and biological activities. *Plants*, 10(3), 577.
- [44] Shahabi Mohammadabadi, S., Goli, M., & Naji Tabasi, S. (2022). Optimization of Bioactive Compound Extraction from Eggplant Peel by Response Surface Methodology: Ultrasound-Assisted Solvent Qualitative and Quantitative Effect. *Foods*, 11(20), 3263.
- [45] Rostini, I., Ratri, M. W., Andriani, Y., & Liviawaty, E. Utilization of Tilapia Bone Gelatin as Biodegradable Packaging Material.
- [46] Sumarni, W., Prasetya, A. T., & Rahayu, E. F. (2017, April). Effect of glycerol on physical properties of biofilms gembili starch (*Dioscorea Esculenta*)-chitosan. In *Proceeding of Chemistry Conference* (Vol. 2, pp. 56-65).

- [47] Piñeros-Hernandez, D., Medina-Jaramillo, C., López-Córdoba, A., & Goyanes, S. (2017). Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food hydrocolloids*, 63, 488-495.
- [48] Tavassoli-Kafrani, E., Shekarchizadeh, H., & Masoudpour-Behabadi, M. (2016). Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. *Carbohydrate polymers*, 137, 360-374.
- [49] Qin, Y., Yun, D., Xu, F., Li, C., Chen, D., & Liu, J. (2021). Impact of storage conditions on the structure and functionality of starch/polyvinyl alcohol films containing *Lycium ruthenicum* anthocyanins. *Food Packaging and Shelf Life*, 29, 100693.
- [50] Halász, K., & Csóka, L. (2018). Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application. *Food packaging and shelf life*, 16, 185-193.
- [51] Sohany, M., Tawakkal, I. S. M. A., Ariffin, S. H., Shah, N. N. A. K., & Yusof, Y. A. (2021). Characterization of anthocyanin associated purple sweet potato starch and peel-based pH indicator films. *Foods*, 10(9), 2005.
- [52] Tavassoli-Kafrani, E.; Shekarchizadeh, H.; Masoudpour-Behabadi, M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. *Carbohydr. Polym.* 2016, 137, 360–374.
- [53] Stoll, L. Effect of anthocyanins addition on the mechanical properties of starch-maltodextrin biodegradable films. In *Proceedings of the 18th World Congress of Food Science and Technology—IUFoST 2016*, Dublin, Ireland, 21–25 August 2016.