

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par

CHOUFI Zohra

Thème

Elaboration d'un film comme emballage alimentaire

Soutenue le 30 / 06 / 2025

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
Mme IKHELEF Tassadit	MAA	Université de Bejaia	Présidente
Mr BELHAMEL Kamel	Professeur	Université de Bejaia	Examineur
Mme HAMMICHE Dalila	Professeure	Université de Bejaia	Encadrante

Année Universitaire: 2024-2025

Populaire et Démocratique Algérienne République
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Déclaration sur l'honneur
Engagement pour respecter les règles d'authenticité scientifique dans
l'élaboration d'un travail de recherche

Arrêté ministériel n° 1082 du 27 décembre 2020 (*)
fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat

Je soussigné,

Nom : C. HOUFI

Prénom : Zohra

Matricule : 111733003699

Spécialité et/ou Option : Génie des Procédés des Matériaux

Département : Génie des Procédés

Faculté : Technologie

Année universitaire : 2024/2025

et chargé de préparer un mémoire de (Licence, Master, Autres à préciser) : Master

Intitulé : Élaboration d'un film comme emballage

..... alimentaire

déclare sur l'honneur, m'engager à respecter les règles scientifiques, méthodologiques,
et les normes de déontologie professionnelle et de l'authenticité académique requises dans
l'élaboration du projet de fin de cycle cité ci-dessus.

Fait à Béjaïa le
08.10.2025

Signature de l'intéressé

(*) Lu et approuvé

.....
[Signature]

(*) Arrêté ministériel disponible sur le site www.univ-bejaia.dz/formation (rubrique textes réglementaires)

Remerciements

*Avant tout, je remercie **Dieu**, le Tout-Puissant, de m'avoir donné le courage, la force, la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.*

*Je tiens ensuite à remercier de tout cœur ma chère encadrante, Mme **HAMMICHE Dalila**, pour sa gentillesse, sa patience et sa présence constante tout au long de ce travail. Son soutien, ses conseils avisés et son accompagnement attentif ont été d'un grand soutien tout au long de ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement ma professeure Mme **IKHLEF**, pour la confiance qu'elle m'a accordée et son soutien sans hésitation, Je lui suis profondément reconnaissante pour ses encouragements.*

Nous exprimons nos sincères remerciements au président et aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer et de juger notre travail.

*Un grand merci à **ma mère**, qui a toujours été là pour moi, avec son amour et son soutien inconditionnels.*

Merci à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

♥ À toi, *ma mère*,
mon pilier, ma force silencieuse,
celle qui a tout donné sans jamais rien attendre en retour.
Tu as veillé sur mes rêves mieux que moi-même,

Tu as porté mes peines, apaisé mes doutes,
et malgré la fatigue, tu étais toujours là présente, aimante, patiente.

Je te dédie ce travail avec tout mon amour,
car si j'en suis arrivée là aujourd'hui, c'est grâce à ton courage, à tes
sacrifices.

Aucune réussite ne me semble complète si je ne la partage pas avec toi.
Je t'aime plus que les mots ne peuvent le dire.

♥ À mes cousines *IMENE, CELIA et LIHA*, Vous êtes bien plus que
de la famille : des sœurs de cœur.

♥ À ma chère *tante*, Merci pour ton amour inestimable.

♥ À mes copines de vie, *RYM, CHANEZ et SIHEM*. Merci pour votre
présence constante, votre écoute, votre énergie et tout l'amour que
vous m'apportez au quotidien. Votre amitié est l'un de mes plus beaux
piliers.

♥ À celles que la vie m'a permis de rencontrer cette année,

CELIA, AMINA, IKRAM, TINHINANE et LYDIA

Vous êtes une belle compensation que le destin m'a offerte,
Merci pour chaque moment partagé et chaque sourire échangé.

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale..... 1

Références 3

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1 Polymères Biodégradables 5

I.1.1 Les polymères naturels ou les biopolymères..... 5

I.1.2 Classification des biopolymères d'origine naturelle..... 5

I.1.3 Biopolymères issus d'agro-ressources 6

I.1.3.1 Les polysaccharides 6

I.1.3.1.a La cellulose..... 6

I.1.3.1.b L'amidon..... 7

I.1.3.2 Les protéines 7

I.1.3.3 Lipides..... 8

I.1.3.4 Les polysaccharides issus du déchet industriel des produits de la mer..... 8

I.2 Chitine et chitosane 9

I.2.1 Chitine 9

I.2.2 Chitosane 11

I.2.3 Sources naturelles de la chitine et du chitosane 11

I.2.4 Application du chitosane 13

I.2.4.1 Domaine cosmétique..... 14

I.2.4.2 Domaine biomédical et pharmaceutique..... 15

Sommaire

I.2.4.3	Domaine agricole	16
I.2.4.4	Domain des traitements des eaux.....	17
I.2.4.5	Domaine agroalimentaire	18
I.3	Enrobages comestibles (emballages)	19
I.3.1	Définition de l'enrobage comestible	19
I.3.2	Propriétés des enrobages comestibles	20
I.3.3	Techniques d'enrobage	22
I.3.3.1	Trempage (immersion).....	22
I.3.3.2	Pulvérisation	23
I.3.3.3	Imprégnation sous vide	23
Références		24

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

II	Matériels et Méthodes	29
II.1	Matières premières	29
II.2	Réactifs.....	30
II.3	Méthode Expérimentale	30
II.3.1	Préparation des films comestibles à base de chitosane	30
II.3.2	Extraction des lipides	31
II.3.2.1	Dégradation/ Dissolution du Chitosane :	32
II.3.2.2	Extraction des lipides du fruit	32
II.3.3	L'analyse des polyphénols par HPLC	33
II.3.4	Test de la perméabilité par mesure de l'évolution des gaz	35
II.3.5	Test par pesée de la perte en eau	36
II.3.5.1	Observation visuelle des pommes.....	37
II.3.6	Analyse des interactions fonctionnelles par spectroscopie FTIR.....	37

Sommaire

Chapitre III :

Résultats et Discussion

III Résultats et Discussion.....	40
III.1 Test de la perméabilité par mesure de l'évolution des gaz	40
III.2 L'analyse des polyphénols par HPLC	41
III.3 Test par pesée de la perte en eau	43
III.3.1.1 Observation visuelle des pommes.....	44
III.4 Analyse des interactions fonctionnelles par spectroscopie FTIR.....	45
Référence:	48
Conclusion Générale	49
Résumé	51
Abstract	51
الملخص	51

Liste d'abréviation

A_W : La durée de vie de l'aliment.

C_2H_3N : Acétonitrile.

$C_2H_4O_2$: Acide acétique.

$C_3H_8O_3$: Glycérol.

$C_7H_6O_5$: Acide gallique.

CH_2O_2 : Acide formique.

CH_4O : Méthanol.

$CHCl_3$: Chloroforme.

$C_{64}H_{124}O_{26}$: Tween 80.

CH_4 : Méthane.

CO_2 : Dioxyde de carbone.

CS : Chitosane.

H_2O : Eau.

HCl : Acide chlorhydrique

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance.

$m_{(t)}$: Masse du fruit au temps.

m_0 : Masse initiale du fruit.

Na_2CO_3 : Carbonate de sodium.

NaCl : Chlorure de sodium.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

O_2 : Dioxygène.

P : la pression.

P^s : La pression de vapeur saturante.

PHB : Le poly (3-hydroxybutyrate).

PHV : Le poly (3-hydroxyvalérate).

PLA : Le poly (acide lactique).

t : Temps

Liste des tableaux

Tableau 1. Pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins d'après Tolaimate et al [12].	12
Tableau 2. Applications du chitosane dans les domaines biomédical et pharmaceutique.	16
Tableau 3. application du chitosane dans le domaine de l'environnement [30].	17
Tableau 4. Avantages et inconvénients de l'enrobage comestible.	20
Tableau 5. Propriété des réactifs utilisés pour la préparation des films comestibles.	30
Tableau 6. Volume d'HCl consommé et quantité de CO ₂ absorbée pour les fruits avec et sans film.	40
Tableau 7. Aire du pic d'acide gallique (mAU.min) détecté par HPLC.	41
Tableau 8. Taux de déshydratation (%) des pommes pendant 8 jours selon le type d'enrobage.	43
Tableau 9. Positions des principales bandes d'absorption observées dans les films avec et sans huile.	45

Liste des figures

Figure.1.Polymères biodégradables potentiellement utilisés pour l’emballage comestible ou biodégradable. [1].....	6
Figure 2. Représentation schématique d’une chaîne de cellulose	7
Figure 3.Structure chimique de la chitine.	9
Figure 4.procédé de la fabrication de chitine et chitosane [9].....	10
Figure 5.Structure chimique du chitosane	11
Figure 6.Sources de chitine dans la nature	13
Figure 7. Représentation schématique des procédés utilisés pour l'application du revêtement sur les fruits et légumes. (A) : trempage ; (B) : pulvérisation ; (C) : imprégnation sous vide. 22	
Figure. 8.Chitosane sous forme de flocons	29
Figure 9.Film chitosane sous l’agitation	31
Figure 10.Dissolution du Chitosane	32
Figure 11.Mixage des fruits avec un mixeur plongeant pour l’extraction des lipides.	33
Figure 12.Phase lipidique extraite des échantillons de pomme.	33
Figure 13.L’appareil de HPLC.	34
Figure 14.Echantillons filtrés préparés pour l’analyse des polyphénols par HPLC.....	34
Figure 15.Montage expérimental utilisé pour mesurer la perméabilité des films au CO₂	35
Figure 16.Pesée de la pomme.....	36
Figure 17.Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU [IR Affinity_1].	38
Figure 18. Films comestibles.	38
Figure 19.Évolution de l’aire du pic d’acide gallique (mAU•min) aux jours 1 et 30 détecté par HPLC.....	42
Figure 20.Évolution du taux de déshydratation (%) des pommes en fonction du temps.	43
Figure 21. Évolution visuelle des pommes au 1e et 14e Jour.	44
Figure 22.Spectres IRTF des films à base de chitosane sans et avec huile.	46

Introduction Générale

Introduction générale

La conservation post-récolte des fruits constitue un enjeu majeur pour l'industrie agroalimentaire, en raison de leur forte périssabilité. Les altérations physiques, chimiques et microbiologiques réduisent rapidement leur qualité, entraînant jusqu'à 45 % de pertes annuelles selon l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) [1]. Dans le cas des pommes, des phénomènes naturels comme la respiration cellulaire, la perte en eau, le brunissement enzymatique ou la prolifération microbienne compromettent leur durée de vie et leur acceptabilité [2,3]. Les méthodes classiques (réfrigération, atmosphère contrôlée, emballages plastiques) montrent des limites, tant sur le plan de l'efficacité que de l'impact environnemental.

Dans cette optique, les enrobages comestibles à base de biopolymères naturels offrent une alternative écologique et fonctionnelle. Enrichis en agents actifs (huiles essentielles, antioxydants...), ces films visent à réduire les échanges gazeux, limiter la déshydratation, ralentir les réactions enzymatiques et inhiber le développement microbien [4,5].

Parmi ces biopolymères, le chitosane, dérivé de la chitine, se distingue par ses propriétés filmogènes, antimicrobiennes, antioxydantes et biodégradables [6,7]. Il agit comme une barrière semi-perméable, régulant les flux d'oxygène et de dioxyde de carbone, contribuant ainsi à ralentir la sénescence des fruits [8]. Son efficacité a été démontrée sur plusieurs produits frais, notamment les pommes, avec une amélioration de leur qualité microbiologique, physicochimique et sensorielle [9–11]. L'ajout de composés hydrophobes comme les huiles végétales renforce encore ses propriétés barrières et antimicrobiennes [12].

Dans ce contexte, le présent mémoire s'intéresse à l'évaluation de l'efficacité du chitosane, seul ou en combinaison avec de l'huile de lentisque, dans la conservation de pommes stockées à température ambiante. Cinq axes d'étude ont été explorés :

- la rétention de composés phénoliques, notamment l'acide gallique, par analyse chromatographique HPLC ;
- la perméabilité au dioxyde de carbone (CO_2), indicateur de l'activité respiratoire ;
- la perte de masse, reflet de la déshydratation ;
- une observation visuelle de l'évolution de l'aspect des fruits au cours du stockage ;
- et enfin, une analyse structurale des films par spectroscopie FTIR, afin d'étudier les interactions moléculaires entre le chitosane et l'huile.

Les résultats expérimentaux obtenus seront comparés aux données issues de la littérature afin d'évaluer la pertinence de ces enrobages comestibles comme alternative durable aux méthodes traditionnelles de conservation post-récolte.

Références

1. FAO *The State of Food and Agriculture 2019. Moving forward on food loss and waste reduction* (2019).
2. R. J. Hodges ; J. C. Buzby ; B. Bennett *Postharvest losses and waste in developed and less developed countries: opportunities to improve resource use. Journal of Agricultural Science*, 149(S1), 37–45 (2011).
3. M. C. Vieira ; C. L. M. Silva ; A. Ferreira *Effects of storage conditions on quality of sliced apple. Journal of Food Engineering*, 48(3), 255–259 (2000).
4. M. E. Embuscado ; K. C. Huber (Eds.) *Edible films and coatings for food applications*. Springer (2009).
5. E. A. Baldwin ; R. D. Hagenmaier ; J. Bai *Edible coatings and films to improve food quality*. CRC Press (2011).
6. M. Rinaudo *Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632 (2006).
7. F. Shahidi ; R. Abuzaytoun *Chitin, chitosan, and co-products: Chemistry, production, applications, and health effects. Advances in Food and Nutrition Research*, 49, 93–135 (2005).
8. H. J. Park *Development of advanced edible coatings for fruits. Trends in Food Science & Technology*, 10(8), 254–260 (1999).
9. M. Z. Elsabee ; E. S. Abdou *Chitosan based edible films and coatings: A review. Materials Science and Engineering: C*, 33(4), 1819–1841 (2013).
10. G. Romanazzi ; F. Nigro ; A. Ippolito ; D. Di Venere ; M. Salerno *Effects of pre- and postharvest chitosan treatments to control storage grey mold of table grapes. Journal of Food Science*, 67(5), 1862–1867 (2002).
11. M. Vargas ; C. Pastor ; A. Chiralt ; D. J. McClements ; C. González-Martínez *Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits. Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(6), 496–511 (2008).
12. S. F. Hosseini ; M. Rezaei ; M. Zandi ; F. Farahmandghavi *Development of bioactive fish gelatin–chitosan nanocomposite films containing oregano and thyme essential oils. Carbohydrate Polymers*, 95(1), 50–56 (2013).

Chapitre I :

Etude Bibliographique

I.1 Polymères Biodégradables

Un polymère est une macromolécule formée par la répétition de motifs simples appelés monomères, qui peuvent être identiques ou différents. Le nombre de ces unités détermine le degré de polymérisation.

I.1.1 Les polymères naturels ou les biopolymères

Les biopolymères sont des matériaux produits naturellement par les êtres vivants : végétaux, animaux ou micro-organismes. Les plus répandus sont les polysaccharides, tels que l'amidon (présent dans la pomme de terre, le maïs ou le blé), la cellulose (constituant des parois cellulaires végétales), la lignine (le bois) et le chitosane (dérivé de la chitine des crustacés). On trouve également des autres familles est constituée par les protéines, extraits de plantes comme les oléagineux (colza, tournesol, soja) ou les protéagineux (pois, féveroles), ainsi que de tissus animaux comme le collagène, la gélatine ou la caséine.

La biodégradabilité d'un matériau se définit par sa capacité à être décomposé par l'action de micro-organismes, entraînant une dégradation progressive de sa structure et sa transformation finale en dioxyde de carbone (CO_2), eau (H_2O), méthane (CH_4) et biomasse.

Selon l'origine des matières premières et les procédés de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : ceux issus de l'industrie pétrochimique et ceux provenant de ressources renouvelables.

I.1.2 Classification des biopolymères d'origine naturelle

Les emballages comestibles ou biodégradables sont constitués de macromolécules renouvelables appelées biopolymères. Ceux-ci incluent les polysaccharides (cellulose et dérivés, amidon et dérivés, chitine, chitosane, etc.), les protéines (gélatine, gluten, etc.), les composés lipidiques (cires, acides gras et dérivés, etc.) ainsi que certains polyesters, tels que le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), le poly (3-hydroxyvalérate) (PHV) ou le poly (acide lactique) (PLA).

Les biopolymères d'origine naturelle susceptibles d'être utilisés comme films comestibles ou biodégradables peuvent ainsi être classés comme illustré dans (Figure 1).

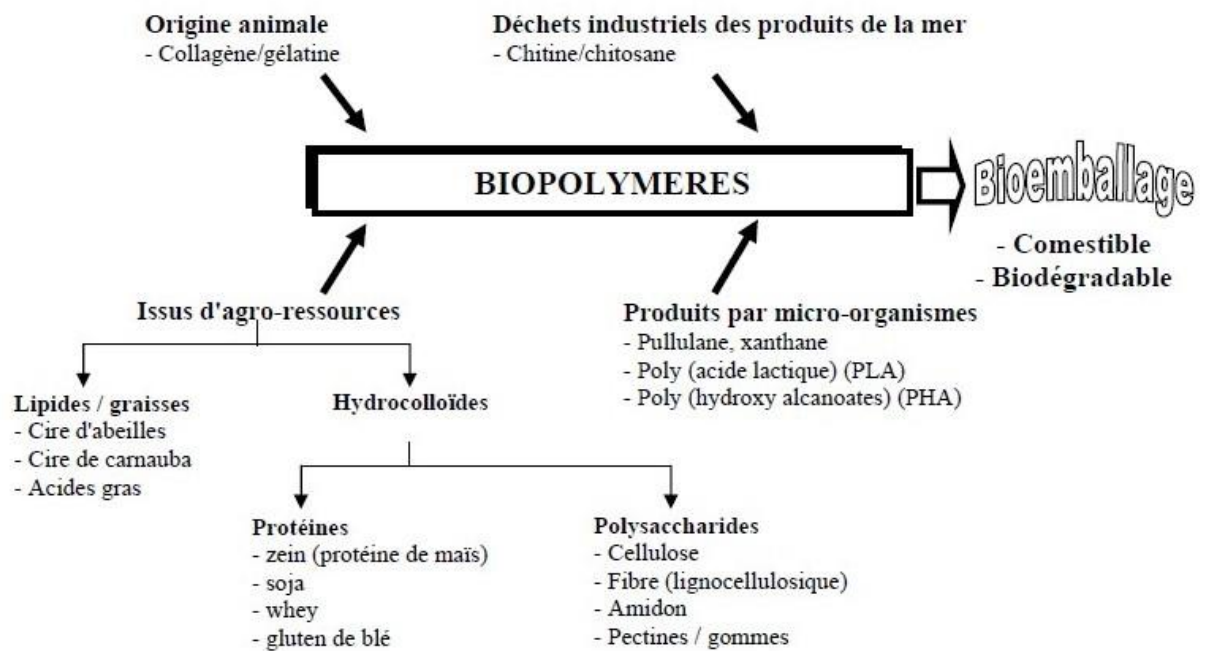


Figure.1. Polymères biodégradables potentiellement utilisés pour l’emballage comestible ou biodégradable. [1]

I.1.3 Biopolymères issus d'agro-ressources

Ces biopolymères, également appelés agro-matériaux, sont des macromolécules naturelles, renouvelables et compostables. Ils proviennent de divers agro-composés, notamment les hydrocolloïdes (protéines et polysaccharides) ainsi que les lipides et acides gras. La plupart peuvent être transformés soit à l’état natif, soit sous forme plastifiée, ou encore combinés à d’autres polymères. Ils sont principalement utilisés sous forme de films ou d’enrobages.

I.1.3.1 Les polysaccharides

Les enrobages à base de polysaccharides se caractérisent par leur efficacité de barrière à l’oxygène grâce à leur structure à liaisons hydrogène bien ordonnée, leur aspect incolore et exempt d’huile, et leur faible teneur calorique, ce qui les rend adaptés à une application en surface sur les fruits et légumes. Cependant, leur capacité de barrière contre l’humidité est limitée par leur nature hydrophile [2], c’est pourquoi le mélange avec d’autres composés a également été envisagé. Les polysaccharides les plus utilisés sont le chitosane, l’amidon, l’alginate, la pectine et la cellulose, entre autres.

I.1.3.1.a La cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant dans la nature et son coût est relativement faible. Elle est principalement utilisée dans la fabrication du papier, mais aussi comme agent

de renfort dans les matrices polymères. Constituant majeur du bois, du coton et de fibres végétales comme le lin, le chanvre, le jute ou la ramie, sa teneur varie selon l'origine botanique de la plante, représentant entre 40 % et 95 % de la matière sèche.

Sur le plan chimique, la cellulose est un homopolymère linéaire composé de résidus de glucose en configuration D, liés entre eux par des liaisons glycosidiques β (1 $\rightarrow$ 4) (Figure 2). La masse molaire de ses chaînes peut varier de 50 000 à $2,5 \times 10^6$ g $\cdot$ mol $^{-1}$, selon la source végétale et les conditions d'extraction.

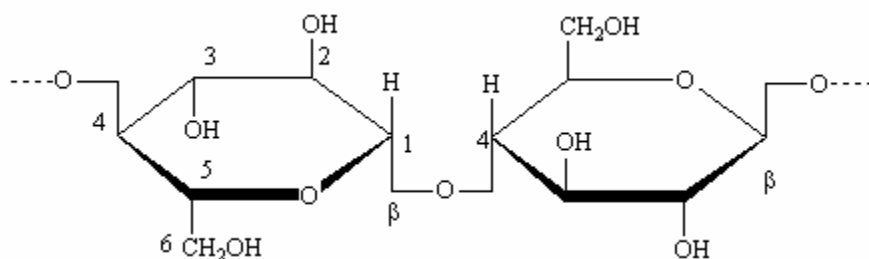


Figure 2. Représentation schématique d'une chaîne de cellulose

I.1.3.1.b L'amidon

L'amidon est principalement formé d'amylose et d'amylopectine et convient à la production d'enrobages en raison de ses propriétés mécaniques et de barrière [3]. L'amidon est un biopolymère potentiel pour l'industrie alimentaire, non seulement en raison de ses propriétés physicochimiques, mais aussi des sources dans lesquelles il peut être trouvé, comme le manioc, les pommes de terre, les patates douces, le maïs, le blé, le riz et les pois [3]. Le réseau de liaisons hydrogène de l'amidon constitue une excellente barrière aux gaz pour le CO₂ et l'O₂, ainsi qu'une faible perméabilité aux agents aromatiques [2,3]. En outre, les biopolymères de l'amidon sont inodores, insipides et incolores, ce qui convient à l'industrie alimentaire [3]. Malgré ces propriétés intéressantes, les biopolymères d'amidon sont très hydrophiles [3], ce qui entraîne une VPM indésirable qui doit être améliorée par l'ajout d'autres molécules.

I.1.3.2 Les protéines

Les caractéristiques des protéines sont adaptées à la formation de films comestibles en raison de la position des acides aminés sur la chaîne et de l'interaction chaîne-à-chaîne, qui détermine également la résistance de l'enrobage et sa perméabilité aux gaz et aux liquides [2]. Les enrobages comestibles à base de protéines sont considérés comme d'excellents bloqueurs d'O₂, même à faible humidité relative, et d'un point de vue nutritionnel [2]. Différentes

protéines ont été utilisées dans la formation d'enrobages comestibles : les protéines de soja, de lactosérum, de gluten et de maïs zéine sont particulièrement pertinentes pour les fruits et légumes. L'industrie agroalimentaire produit des protéines de soja, de la zéine et du gluten comme sous-produits d'activités telles que la transformation du soja, le dégraissage des fèves de soja ou la production d'amidon de blé [4]. De plus, la caséine, la kératine et la gélatine sont des résidus protéiques courants issus de la transformation des produits animaux [4].

Les enrobages à base de protéines de lactosérum présentent une barrière efficace et d'excellentes propriétés de barrière aux gaz à faible humidité relative. De plus, ces revêtements sont des bloqueurs appropriés des composés aromatiques et de l'huile, tandis que leur capacité de barrière contre l'humidité est limitée par leur nature hydrophile [2].

I.1.3.3 Lipides

Les lipides constituant une barrière efficace contre la migration de l'eau, les enrobages lipidiques constituent d'excellentes barrières à l'humidité. Cependant, leur forte hydrophobicité les rend extra-friables et plus épais ; un mélange de lipides, de protéines et de polysaccharides est donc généralement utilisé. De plus, des enrobages lipidiques ont été observés avec un aspect et une brillance dégradés [2]. Les enrobages à base de cire de paraffine sont les principaux films lipidiques utilisés comme couches pour les fruits et légumes. Les films obtenus avec ces cires se caractérisent par leur capacité de barrière à l'humidité et l'amélioration de l'aspect de la surface extérieure de différents aliments. Néanmoins, ces couches ne sont comestibles que lorsqu'elles sont appliquées en couche mince, tandis qu'une couche épaisse doit être jetée avant consommation [2].

I.1.3.4 Les polysaccharides issus du déchet industriel des produits de la mer

Pendant longtemps, ces déchets n'étaient pas recyclés et étaient simplement rejetés en mer après le décorticage, ce qui causait de graves problèmes de pollution autour des zones de production. Leur valorisation représenterait non seulement une solution respectueuse de l'environnement, mais permettrait également d'extraire la chitine à partir des carapaces de crustacés tels que les crevettes, les crabes et les homards. La chitine est un polysaccharide naturel aux propriétés particulièrement intéressantes, offrant un fort potentiel pour des applications industrielles diversifiées.

I.2 Chitine et chitosane

En 1811, le professeur Henri Braconnot, alors directeur du jardin biologique de Nancy (France), a isolé une substance fibreuse à partir d'un type particulier de champignon. Il a constaté que cette substance était insoluble dans les solutions aqueuses acides. Quelques années plus tard, en 1823, cette même matière a été identifiée chez certains insectes, notamment les coléoptères, et a été nommée "chitine", dérivé du mot grec kitos, signifiant "enveloppe". En 1859, le professeur C. Rouget a traité la chitine avec une solution alcaline, révélant une différence notable dans sa solubilité : le produit obtenu devenait soluble dans les acides. Ce n'est qu'en 1894 que cette substance transformée a été baptisée "chitosane" par Hoppe-Seyler. [5]

Entre les années 1930 et 1940, ces biopolymères ont commencé à susciter un vif intérêt, notamment en Asie, pour des applications dans le domaine médical et dans le traitement de l'eau. Aujourd'hui, il est bien établi que la chitine et le chitosane sont largement présents dans la nature et représentent des ressources renouvelables importantes [6]. La production naturelle annuelle de chitine est estimée entre 10^9 et 10^{10} tonnes, mais elle reste encore peu exploitée et commercialisée comparativement à la cellulose. [7]

I.2.1 Chitine

La chitine est le deuxième biopolymère naturel le plus abondant après la cellulose. Sa structure chimique est un enchaînement d'unités monomères de N-acétyl- β -D-glucopyranose reliées par des liaisons glycosidiques β -(1 $\rightarrow$ 4). À l'état solide, elle existe sous trois formes polymorphiques — α , β et γ — qui diffèrent par leur degré d'hydratation, la taille de la maille cristalline et le nombre de chaînes par maille (figure 3).

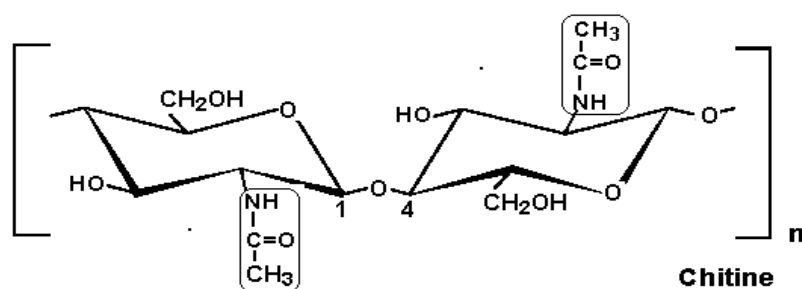


Figure 3. Structure chimique de la chitine.

Chez les animaux, elle joue un rôle structural majeur dans les téguments de divers invertébrés, où elle se trouve toujours associée à des protéines et des minéraux. On la retrouve notamment

dans les coquilles de mollusques, les cuticules des insectes et les carapaces des crustacés [8]. Cette association avec des protéines confère à la chitine une fonction essentielle dans la cohésion et la rigidité des couches qui composent les structures externes de ces organismes.

Dans le monde végétal, la chitine est présente dans les parois cellulaires de nombreux champignons ainsi que de certaines algues vertes. Elle contribue non seulement à la rigidité cellulaire, mais aussi à la régulation de la pression osmotique. On la retrouve également dans certaines levures et bactéries.

L'extraction de la chitine à partir des exosquelettes repose sur différentes méthodes, généralement organisées en trois étapes principales : la déminéralisation (élimination des composés minéraux), la déprotéinisation (élimination des protéines) et le blanchiment pour retirer les pigments (Figure 4).

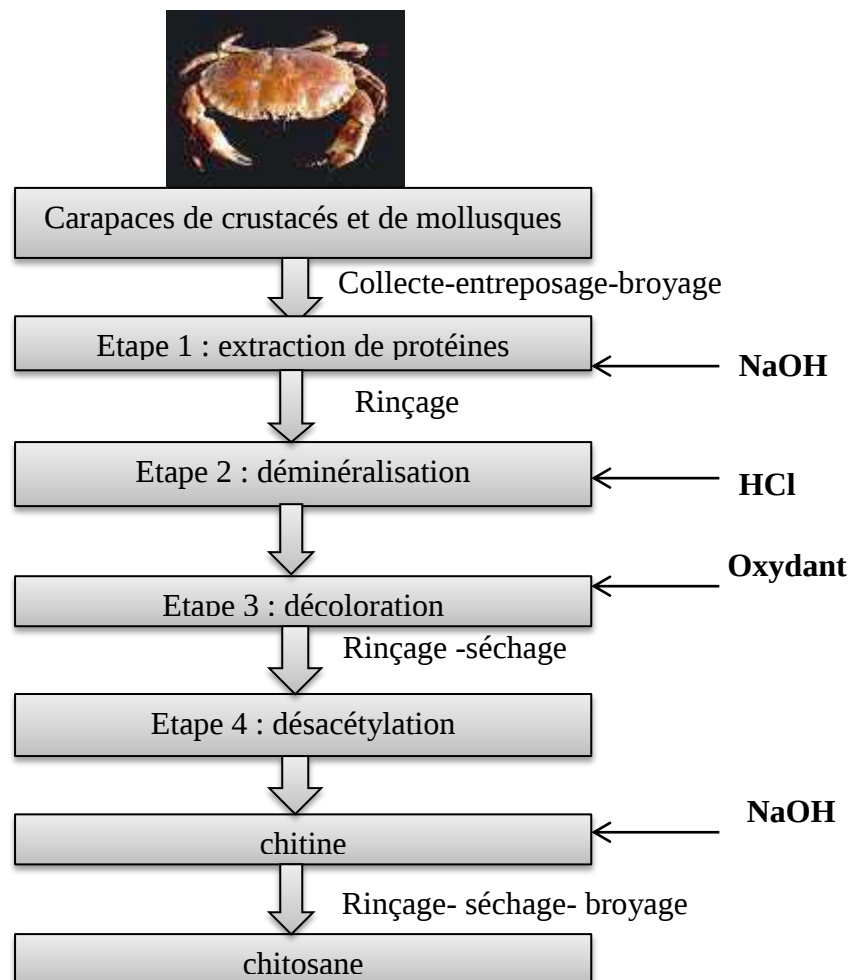


Figure 4.procédé de la fabrication de chitine et chitosane [9].

I.2.2 Chitosane

Le chitosane est un polysaccharide cationique semi-cristallin, peu abondant dans les milieux marins [10]. Il est obtenu principalement par désacétylation partielle de la chitine. Sa structure est constituée d'une chaîne linéaire composée d'unités répétées de 2-amino-2-désoxy-D-glucopyranose et de 2-acétamido-2-désoxy-D-glucopyranose, reliées par des liaisons glycosidiques β (1 $\rightarrow$ 4). Lorsque le degré de désacétylation dépasse 50 %, la chitine est considérée comme transformée en chitosane.

Ce biopolymère naturel se présente sous forme solide, floconneuse, de couleur blanche, inodore, avec un poids moléculaire élevé. Il est non toxique, biodégradable, biocompatible et issu de ressources renouvelables. Le chitosane est également reconnu pour sa grande réactivité chimique et biologique, ainsi que pour ses propriétés fonctionnelles telles que sa capacité de chélation, son aptitude à former des films, et son pouvoir d'adsorption.

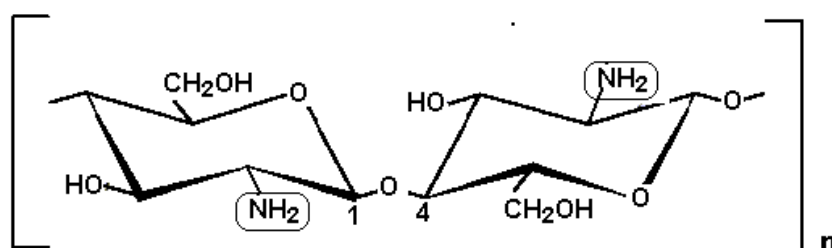


Figure 5. Structure chimique du chitosane

I.2.3 Sources naturelles de la chitine et du chitosane

Les sources de chitine sont extrêmement variées dans la nature. Ce biopolymère est principalement retrouvé dans le règne animal, en particulier chez les arthropodes (crustacés, insectes, arachnides), qui constituent une source très abondante en raison de leur grande diversité – on en dénombre plus d'un million d'espèces. Ainsi, la chitine est présente dans les exosquelettes de nombreux organismes tels que les crevettes, crabes, homards, langoustines, calamars, blattes et fourmis, mais aussi dans les algues, levures et champignons [11,12] (Figure 6).

Chez les céphalopodes, la teneur en chitine varie : l'os de seiche (*Sepia officinalis*) contient environ 20 % de chitine β , tandis que le calamar (*Loligo vulgaris*) peut en présenter jusqu'à 40 % [12] (Tableau 1). Le pourcentage de forme α -chitine varie quant à lui de 7 % chez le barnacle (*Lepas anatifera*) à 36 % chez l'écrevisse (*Astacus fluviatilis*) [12]. Chez les

mollusques bivalves, l' α -chitine forme des complexes orientés avec les protéines, participant à la structure et la résistance mécanique de la coquille [13].

Dans le règne fongique, la chitine est localisée dans la paroi cellulaire sous forme de microfibrilles (10–25 nm de diamètre et 2–3 μ m de longueur), souvent combinée à des polysaccharides comme les glucanes, formant des complexes chitine-glucane [14]. Chez les basidiomycètes, la chitine représente 8 à 19 % du mycélium, tandis que le chitosane reste inférieur à 1 % [15,16]. Des taux plus élevés ont été observés chez l'ascomycète *Aspergillus niger* (42 % de chitine et 11 % de chitosane), et chez les zygomycètes comme *Rhizopus oryzae* (14 % de chitosane) ou *Mucor rouxii* (8,9–35 %) [17,18].

La production annuelle de chitine à partir des champignons comestibles pourrait atteindre environ 32 000 tonnes [15]. Toutefois, la principale source commerciale de chitosane demeure la chitine extraite des crustacés, notamment les crevettes et les crabes [12].

La chitine fongique, issue par exemple d'*Aspergillus niger*, représente une alternative prometteuse à la chitine animale, notamment pour des raisons sanitaires et biomédicales. Produite selon des procédés contrôlés, elle est considérée comme plus sûre et mieux traçable [12].

Tableau 1. Pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins d'après Tolaimate et al [12].

Sources de chitine	Type de chitine	Pourcentage de chitine
Anatife (<i>Iepas anatifera</i>)	α	7
Crabe marbré (<i>grapsus marmoratus</i>)	α	10
Crabe rouge (<i>portunus puber</i>)	α	10
Araignée de mer (<i>maia squinado</i>)	α	16
Homard (<i>homarus vulgaris</i>)	α	17
Petite cigale de mer (<i>scyllarus arctus</i>)	α	25
Langouste (<i>palinurus vulgaris</i>)	α	32
Ecrevisse (<i>astacus fluviatilis</i>)	α	36
Crevette (<i>palaemon fabricius</i>)	α	22
Mante de mer (<i>squilla mantis</i>)	α	24
Seiche (<i>sepia officinalis</i>)	β	20
Calamar (<i>loligo vulgaris</i>)	β	40

Les épines de diatomées



Exosquelettes d'arthropodes



Parois cellulaires des champignons et des moisissures.

Coquillages des mollusques

Figure 6.Sources de chitine dans la nature**I.2.4 Application du chitosane**

Le chitosane est un biopolymère dont l'importance ne cesse de croître dans l'industrie, avec des retombées notables en recherche et développement dans des domaines variés tels que la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement. Ses propriétés remarquables expliquent l'intérêt croissant pour cette macromolécule naturelle, issue de la transformation de carapaces de crustacés autrefois considérées comme de simples déchets. Ce coproduit marin, économique et facilement accessible, entre aujourd'hui dans la composition

de nombreux produits à haute valeur ajoutée. Pratiquement tous les secteurs industriels sont concernés : pharmacie, agroalimentaire, environnement, agriculture, textile, papeterie et cosmétiques. Parmi eux, la diététique et le biomédical connaissent un essor particulièrement marqué [19].

I.2.4.1 Domaine cosmétique

Dans l'industrie cosmétique, les évolutions des réglementations françaises et européennes, tant en matière de santé publique que de protection de l'environnement, ainsi que la pression croissante des consommateurs, ont conduit à une intégration accrue de substances d'origine naturelle. Cette tendance se manifeste à la fois dans les produits finis, les formulations et les procédés de fabrication. Elle a stimulé les recherches sur les macromolécules renouvelables issues de sources végétales ou marines, notamment les polysaccharides.

Parmi ces composés, le chitosane suscite un intérêt particulier en raison de ses nombreuses propriétés fonctionnelles, qui lui permettent d'être intégré dans diverses formulations cosmétiques. Il peut en effet agir simultanément comme agent hydratant, humidifiant, antistatique (effet gainant), antiallergique, épaississant (ou gélifiant), stabilisant (dans les émulsions), agent de liaison, fongicide, bactéricide (propriétés antimicrobiennes), surfactant et agent de libération contrôlée d'ingrédients. On le retrouve ainsi dans des crèmes de soin, hydratantes, cicatrisantes, anti-âge, des filtres solaires, ou encore des produits capillaires [20].

La polyvalence du chitosane s'explique en grande partie par sa structure chimique. Contrairement à la plupart des ingrédients cosmétiques classiques, il possède un caractère polycationique, lui permettant d'interagir avec des molécules chargées négativement telles que les protéines de la peau, les lipides, les tensioactifs, les détergents ou encore les graisses présentes sur le cheveu [21].

Comme de nombreux polysaccharides, le chitosane est un polymère semi-rigide en raison de ses liaisons glycosidiques, ce qui en fait un excellent épaississant. Il peut également former des ponts hydrogène inter-macromoléculaires, contribuant à la formation de gels physiques particulièrement stables [22].

Dans les produits capillaires, son caractère cationique et sa capacité à former un film protecteur justifient son usage fréquent dans les shampoings, gels coiffants, fixateurs, lotions et soins de rinçage. Son adhérence au revêtement cutané et capillaire serait même supérieure à celle de l'acide hyaluronique. Le chitosane :

- Se fixe aux cheveux par interactions électrostatiques
- Forme un film élastique protecteur à leur surface
- Confère souplesse à la chevelure tout en renforçant ses propriétés mécaniques
- Maintient un taux d'humidité optimal à faible valeur
- Et assure une tenue efficace de la coiffure même en conditions de forte humidité [23].

I.2.4.2 Domaine biomédical et pharmaceutique

Le chitosane, grâce à ses nombreuses propriétés biologiques telles que la biocompatibilité et la bioactivité, constitue un matériau de choix pour les applications pharmaceutiques, biomédicales et cliniques (Tableau 2). Il est reconnu pour ses fonctions antimicrobienne, hémostatique et cicatrisante, notamment dans les pansements. Il est également employé comme système de libération contrôlée d'agents thérapeutiques, que ce soit par voie orale, transdermique, oculaire ou nasale [24].

Ses bonnes propriétés muco-adhésives et son absence de toxicité le rendent particulièrement adapté à la thérapie génique ainsi qu'aux applications vaccinales. Il possède également un fort pouvoir hémostatique et favorise efficacement la cicatrisation des tissus [25].

Le chitosane joue un rôle essentiel en médecine conventionnelle, notamment comme vecteur de médicaments ou de principes actifs, et trouve aussi sa place en médecine régénérative, par exemple en chirurgie reconstructrice [26]. Il convient de souligner que dans ces domaines, le chitosane doit être d'une pureté élevée, ce qui en augmente considérablement le coût.

Des recherches récentes indiquent qu'il pourrait également renforcer le système immunitaire, réguler le taux de cholestérol et de glucose sanguin, et contribuer à ralentir le vieillissement cellulaire [20]. Dans de nombreuses applications, il est utilisé sous forme d'hydrogels chargés, permettant l'immobilisation de médicaments, d'enzymes ou de substances thérapeutiques comme les vaccins, les antigènes ou les gènes [27].

Tableau 2. Applications du chitosane dans les domaines biomédical et pharmaceutique.

Champs d'application	Applications
Médecine	Accélération de la cicatrisation et de la guérison des blessures.
Chirurgie plastique	Stimulation de la régénération des tissus (prolifération des cellules).
Biologie cellulaire	Agent hémostatique, agent anti-infectieux, agent anti-tumeur encapsulation de cellules et de facteur de croissance.
Pharmacie	Relargage de médicaments.
Ophthalmologie	Crème de soin, lentilles de contacts.
Alicaments	Complément alimentaire (produits amaigrissants).
Dentisterie	Gel dentaire.
Chirurgie	Dentaire implants dentaires

I.2.4.3 Domaine agricole

Le chitosane trouve également de nombreuses applications dans le secteur agricole. Les matériaux encapsulés à base de chitosane sont intégrés dans divers produits agricoles [22, 28], tels que :

- L'enrobage de semences (encapsulation)
- L'immobilisation cellulaire en horticulture
- Les fongicides ou bio-pesticides
- Les fertilisants
- La protection des cultures
- Le traitement des sols
- L'alimentation et la vaccination animale
- le contrôle des métaux essentiels à la croissance des plantes

L'utilisation du chitosane comme fertilisant favorise une croissance plus rapide des plantes et améliore significativement le rendement des cultures [22]. Il est ainsi pressenti comme un engrais naturel et un pesticide de demain, sous la forme de bio-pesticide.

Par exemple, l'enrobage des semences de céréales avec du chitosane augmente leur résistance face aux attaques de champignons et de bactéries pathogènes [29]. Par ailleurs, le chitosane contribue à la conservation des aliments destinés au bétail tout en protégeant les animaux contre diverses infections bactériologiques ou virales. Il joue aussi un rôle important dans la

lutte contre les infections respiratoires touchant les troupeaux bovins et peut être appliqué sous forme de spray oculaire [29].

I.2.4.4 Domain des traitements des eaux

Les propriétés polyélectrolytes, chélatantes et complexantes du chitosane en font un candidat idéal pour diverses applications environnementales, notamment dans le traitement des eaux usées [30] (Tableau.3).

Tableau 3. application du chitosane dans le domaine de l'environnement [30].

Champs d'application	Applications
Traitement de l'eau potable	Ingénierie de l'eau (coagulation/floculation, filtration, adsorption).
Traitement des eaux usées	Agent coagulant.
Traitement des eaux de piscines	Chélatant de cations.
Chélation des métaux lourds	Réduction des métaux toxique et radio-isotopes.
Récupération de métaux précieux	Récupération des métaux réutilisables.
Décoloration des eaux	Enlèvement du fer et du manganèse des piscines.
Filtration membranaire	Agent décolorant.
Traitement des boues	Agent déshydratation des boues.

Ces applications reposent principalement sur le caractère polycationique du chitosane en milieu acide ainsi que sur sa solubilité, qui facilite son utilisation dans des procédés tels que la coagulation-floculation, la chélation, l'adsorption ou l'ultrafiltration. En milieu acide, les groupements amines protonés du chitosane peuvent fixer efficacement les métaux de transition et les radionucléides [31, 32].

Le chitosane est ainsi employé comme agent coagulant, chélatant ou adsorbant pour capturer une large gamme de polluants, notamment les molécules aromatiques et phénoliques, les colorants et autres composés organiques issus d'effluents agroalimentaires, papetiers ou textiles [20].

Une application récente consiste à immobiliser des micro-organismes ou des boues dans des matrices polymères à base de chitosane afin de traiter les eaux usées, utilisant le même principe d'encapsulation [34].

I.2.4.5 Domaine agroalimentaire

Dans les industries alimentaires, l'utilisation du chitosane n'est pas encore généralisée, sauf dans certains pays asiatiques comme le Japon où de nombreux produits alimentaires enrichis en chitosane (nouilles, pâte de soja) sont commercialisés. Aux États-Unis, le chitosane est employé comme ingrédient fonctionnel et comme film comestible pour protéger les aliments. En Europe, la réglementation sur l'utilisation du chitosane dans le domaine alimentaire reste encore restrictive, où il est principalement utilisé comme complément alimentaire.

Les applications du chitosane dans le secteur agroalimentaire sont nombreuses [20] :

- Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, agent de conservation)
- Clarification, désacidification et détoxification des boissons et liquides alimentaires
- Activité antibactérienne (préservation des aliments) et enrobage alimentaire
- Effet antioxydant (prévention de l'oxydation)
- Ingrédient fonctionnel (agent fixateur, capacité probiotique)
- Formation de films (emballage)

Aujourd'hui, l'utilisation la plus connue du chitosane comme additif alimentaire est celle de «Fat blocker » : il inhibe la métabolisation des graisses par des interactions entre ses fonctions amines et les groupements carboxyliques des lipides [34].

Le chitosane est également employé comme agent de conservation des fruits et légumes [35]. Il agit comme agent antimicrobien pour prévenir la détérioration des aliments, la prolifération bactérienne, ainsi que la mélanose des crustacés et mollusques [36].

Dans l'industrie des boissons, ses propriétés coagulantes permettent de clarifier les jus de fruits et de diminuer les composés phénoliques dans les vins [37]. Il sert aussi à désacidifier des boissons telles que bières, jus de fruits et vins [38], ou encore à purifier et clarifier des eaux et liquides alimentaires [39].

Le chitosane peut être utilisé pour stabiliser les émulsions dans la préparation de sauces, en augmentant la viscosité et la stabilité à l'écémage tout en diminuant la taille des gouttelettes formées lors de l'émulsion [40]. Il est également utilisé comme gélifiant dans des produits restructurés à base de viande et de poisson [41].

Enfin, ce biopolymère représente une alternative aux emballages d'origine pétrochimique (polymères plastiques) grâce à ses propriétés filmogènes [37]. Ces emballages à base de

chitosane, dits « emballages verts », présentent plusieurs avantages comme la comestibilité (non-toxique, non métabolisé, sans goût ni odeur). Cependant, ils ont aussi des inconvénients, notamment l'adsorption d'eau qui provoque un gonflement et des propriétés plastiques insuffisantes. Pour pallier ces limites, de nombreuses études se sont intéressées à la modification du chitosane par voie chimique ou enzymatique [42, 43].

I.3 Enrobages comestibles (emballages)

I.3.1 Définition de l'enrobage comestible

Enrobages comestibles et les films sont des couches minces appliquées sur les aliments pour en améliorer l'apparence, prolonger leur durée de conservation et limiter les échanges avec l'environnement. Ils peuvent agir comme barrières à l'humidité, aux gaz, aux matières grasses ou encore aux arômes, contribuant ainsi à préserver la texture, le goût et l'aspect du produit [44]. Ces emballages se présentent principalement sous deux aspects :

1. Structures indépendantes de l'aliment : films, sachets, enveloppes (peau de saucisson), barquettes (destinées à contenir des fruits ou de la viande).
2. Produits directement appliqués à l'aliment : enrobage tel que le sucre autour de l'amande dans les dragées, le chocolat autour du biscuit dans la « barre chocolatée » ou la cire de paraffine autour de certains fruits. Un bon enrobage prolonge la durée de vie du fruit frais sans provoquer d'anaérobiose, tout en conservant sa qualité après ouverture [45].

L'usage de films comestibles remonte à plusieurs siècles, comme le pelliculage des fruits à la cire pratiquée en Chine dès le XII^e siècle ou l'enrobage de produits alimentaires à la graisse en Angleterre au XVI^e siècle. Au fil du temps, des matériaux plus modernes ont été développés, comme les cires de paraffine (1930), ou des mélanges à base de saccharose, d'esters d'acides gras et de cellulose. Aujourd'hui, des films à base de composés glucidiques, protidiques ou lipidiques sont largement utilisés, seuls ou en combinaison, dans les formulations alimentaires [46].

Malgré leurs nombreux avantages, les films comestibles présentent aussi certaines limites. Par exemple, leur sensibilité à l'humidité ou leur faible résistance mécanique peut restreindre certaines applications. Un aperçu de leurs avantages et inconvénients est présenté dans le (Tableau 4).

Tableau 4.Avantages et inconvénients de l'enrobage comestible.

Matériaux comestibles	Fruits traités	Avantages	Inconvénients
Les cires et les huiles	-Citron -Pomme -Poire -Banane -Tomate	-Excellente barrière à l'humidité et aux échanges gazeux. -Bonne texture. -Prolonger la durée de vie.	Parfois provoquent une respiration anaérobie.
Polysaccharides (Cellulose, amidon, alginate, pectine, gommes arabiques, carragénine et chitosane)	-Citron -Pomme -Poire -Banane -Mangue -Mangue -Fraise	-Perméabilité sélective aux gaz (CO_2 et O_2) sans causer l'anaérobie.	Imperméabilité minimale à la vapeur d'eau à cause de leur nature hydrophile.
Protéines (kératine, zéine de maïs, gluten de blé)	Gluten (zéine de maïs)	-Excellente barrière aux échanges gazeux. -La zéine de maïs est la seule imperméable à la vapeur d'eau.	Imperméabilité minimale à la vapeur d'eau.

I.3.2 Propriétés des enrobages comestibles

Dans la majorité des cas, la propriété fonctionnelle la plus importante des enrobages comestibles est leur capacité à limiter la perméabilité à la vapeur d'eau, afin d'éviter la dessiccation des aliments et le développement de micro-organismes nuisibles à leur qualité [47]. Le dépôt d'un film protecteur à la surface d'un produit alimentaire permet ainsi de conserver l'humidité et de créer une barrière sélective aux gaz. L'enrobage empêche notamment la pénétration de l'oxygène et limite la fuite du dioxyde de carbone.

Une faible teneur en O_2 ou une forte concentration en CO_2 permet de réduire le taux de respiration des fruits et légumes, de diminuer la production d'éthylène et ainsi de ralentir les réactions enzymatiques responsables de la décoloration, du ramollissement et du pourrissement. La durée de vie du fruit peut ainsi être prolongée de plusieurs semaines. En effet, le dioxyde de carbone joue pour les fruits un rôle inverse à celui de l'oxygène chez

l'être humain, tandis que l'éthylène, hormone végétale, accélère les processus de maturation et de sénescence.

Cependant, plusieurs facteurs propres au polymère utilisé influencent la diffusion des fluides à travers l'enrobage : la structure chimique du polymère, son degré de cristallinité, son poids moléculaire, mais aussi l'activité de l'eau au sein du produit.

Activité de l'eau

L'activité de l'eau est un paramètre clé, car elle reflète la quantité d'eau disponible pour les activités microbiennes, enzymatiques ou chimiques, et détermine ainsi la durée de vie de l'aliment. Elle est notée (A_W) et se définit comme le rapport entre la pression de vapeur de l'eau à l'équilibre autour de l'aliment (P) et la pression de vapeur saturante de l'eau pure (P^s) à la même température :

$$A_W = \left(\frac{P}{P^s} \right)_T$$

Certains aliments, comme les noix, sont instables même à de faibles taux d'humidité, alors que d'autres, comme les pommes de terre, restent stables malgré une humidité relative élevée [48].

Structure chimique

La structure chimique des polymères influence fortement leurs propriétés barrières. Les polymères polaires, en raison de la présence de nombreux ponts hydrogène, présentent généralement une faible perméabilité aux gaz à des taux d'humidité relativement bas, mais une perméabilité élevée à la vapeur d'eau. À l'inverse, les polymères apolaires tels que les lipides présentent une meilleure barrière contre la vapeur d'eau, mais sont plus perméables aux gaz [48].

La majorité des films polymériques imperméables à l'oxygène comportent au moins l'un des groupements fonctionnels suivants : $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{COOCH}_3$. Ces groupements peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, favorisant ainsi l'absorption d'eau lorsque l'humidité relative est élevée. Par ailleurs, les polymères à chaînes linéaires offrent une perméabilité moindre, tandis que les chaînes contenant de gros groupements latéraux présentent généralement une structure plus lâche, donc plus perméable [49].

Degré de cristallinité

Le degré de cristallinité d'un polymère constitue également un facteur déterminant de ses propriétés de barrière. Les structures cristallines, très compactes, limitent la diffusion des gaz et de l'humidité à travers le matériau. Certains composés, notamment les lipides, peuvent adopter différents états cristallins, conférant ainsi aux films des caractéristiques barrières variables. En général, un polymère à haut degré de cristallinité est moins perméable, ce qui renforce son efficacité en tant que film protecteur [48].

I.3.3 Techniques d'enrobage

Différentes techniques peuvent être utilisées pour appliquer des enrobages comestibles sur les produits alimentaires. Le choix de la méthode dépend du type de produit, de sa forme, de sa taille et de la viscosité de la solution d'enrobage [48] (Figure 7).

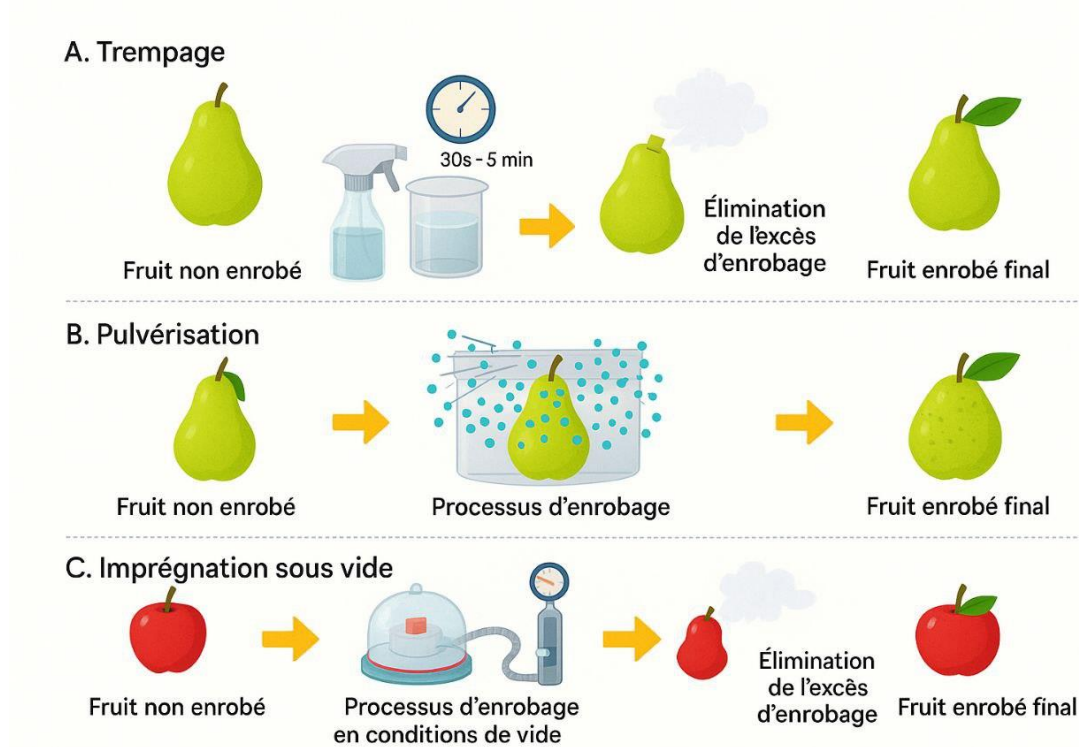


Figure 7. Représentation schématique des procédés utilisés pour l'application du revêtement sur les fruits et légumes. (A) : trempage ; (B) : pulvérisation ; (C) : imprégnation sous vide.

I.3.3.1 Trempage (immersion)

Le produit est immergé dans la solution de revêtement pendant une durée variant de 30 secondes à 5 minutes, puis l'excès de solution est éliminé. Cette méthode garantit une couverture complète, même pour les surfaces irrégulières ou rugueuses [50]. Après

l'immersion, le produit est généralement séché à l'air ambiant. Cette technique est particulièrement adaptée aux aliments de petite taille.

I.3.3.2 Pulvérisation

La solution d'enrobage est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur la surface de l'aliment, assurant ainsi une répartition homogène de la couche. Ce procédé permet également d'augmenter la surface de contact grâce à la formation des gouttelettes [50, 51]. La pulvérisation est efficace pour traiter des produits de toutes tailles et permet d'appliquer une ou plusieurs couches successives.

I.3.3.3 Imprégnation sous vide

Cette méthode combine le principe du trempage avec l'application d'un vide, permettant une meilleure pénétration de la solution dans les microstructures de l'aliment. En abaissant la pression, l'air contenu dans les pores du produit est expulsé, ce qui facilite l'entrée de la solution d'enrobage [50]. Cette technique est particulièrement efficace pour améliorer l'adhésion de la couche d'enrobage sur des surfaces poreuses ou complexes.

Références

1. R. N. Tharanathan *Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future. Trends in Food Science and Technology*, 14(3), 71–78 (2003).
2. B. Hassan ; S. A. S. Chatha ; A. I. Hussain ; K. M. Zia ; N. Akhtar *Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 1095–1107 (2018).
3. W. Oyom ; Z. Zhang ; Y. Bi ; R. Tahergorabi *Application of starch-based coatings incorporated with antimicrobial agents for preservation of fruits and vegetables: A review. Progress in Organic Coatings*, 166, 106800 (2022).
4. A. Chiralt ; C. Menzel ; E. Hernandez-García ; S. Collazo ; C. Gonzalez-Martinez *Use of by-products in edible coatings and biodegradable packaging materials for food preservation. In Sustainability of the Food System*, 101–127. Academic Press (2020).
5. D. Jaouen *Chitine, chitosane et dérivés. Thèse de doctorat en pharmacie, Université d'Angers, Angers (France)* (1994).
6. R. A. A. Muzzarelli *Chitin*. Pergamon, Oxford (1977).
7. M. G. Peter *Chitin and chitosan from animal sources. Biopolymers*, 6, 481–574 (2002).
8. T. Bourtoom ; M. S. Chinnan *Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. LWT – Food Science and Technology*, 41, 1633–1641 (2008).
9. E. Onsoyen ; O. Skaugrud *Metal recovery using chitosan. Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 49, 395–404 (1990).
10. E. J. Vandamme ; S. Baets ; A. Steinbüchel *Biopolymers: Polysaccharides II, Polysaccharides from Eukaryotes*. Wiley-VCH (2002).
11. I. Farinha ; P. Duarte ; A. Pimentel ; E. Plotnikova ; L. Chagas ; M. A. Reis *Chitin–glucan complex production by Komagataella pastoris: downstream optimization and product characterization. Carbohydrate Polymers*, 130, 455–464 (2015).
12. H. Moussout ; H. Ahlafi ; M. Aazza ; M. Bourakhouadar *Kinetics and mechanism of the thermal degradation of biopolymers chitin and chitosan using thermogravimetric analysis. Polymer Degradation and Stability*, 130, 1–9 (2016).

13. A. T. Paulino ; J. I. Simionato ; J. C. Garcia ; J. Nozaki *Characterization of chitosan and chitin produced from silkworm chrysalides. Carbohydrate Polymers*, 64(1), 98–103 (2006).
14. N. Chernov ; S. Osolina ; A. Nikitina *Chemical composition of Agaricus bisporus and Pleurotus ostreatus fruiting bodies and their morphological parts. Food and Environment Safety*, 12(4) (2016).
15. M. T. Yen ; J. L. Mau *Physico-chemical characterization of fungal chitosan from shiitake stipes. LWT – Food Science and Technology*, 40(3), 472–479 (2007).
16. C. Roca ; B. Chagas ; I. Farinha ; F. Freitas ; L. Mafra ; F. Aguiar ; M. A. Reis *Production of yeast chitin–glucan complex from biodiesel industry byproduct. Process Biochemistry*, 47(11), 1670–1675 (2012).
17. Y. T. Kim ; E. H. Kim ; C. Cheong ; D. L. Williams ; C. W. Kim ; S. T. Lim *Structural characterization of β -D-(1 $\rightarrow$ 3,1 $\rightarrow$ 6)-linked glucans using NMR spectroscopy. Carbohydrate Research*, 328(3), 331–337 (2000).
18. C. G. Mendoza ; J. A. Leal ; M. Novaes-Ledieu *Studies of the spore walls of Agaricus bisporus and Agaricus campestris. Canadian Journal of Microbiology*, 25(1), 32–39 (1979).
19. R. A. Muzzarelli *Chitin and its derivatives: new trends of applied research. Carbohydrate Polymers*, 3(1), 53–75 (1983).
20. G. Crini *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085 (2006).
21. M. Rinaudo *Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science*, 31(7), 603–632 (2006).
22. J. Desbrières *Chitin and chitosan. Actualité Chimique*, 11–12, 39–44 (2002).
23. M. N. R. Kumar *A review of chitin and chitosan applications. Reactive and Functional Polymers*, 46(1), 1–27 (2000).
24. G. Chaussard *Élaboration de biomatériaux innovants à partir de chitine et chitosane issus de plumes de calmar en vue d'une application biomédicale. Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1* (2002).
25. A. Bacon ; et al. *Carbohydrate biopolymers enhance antibody responses to mucosally delivered vaccine antigens. Infection and Immunity*, 68(10), 5764–5770 (2000).
26. R. Muzzarelli ; C. Muzzarelli *Chitosan chemistry: Relevance to the biomedical sciences. Polysaccharides I*, 151–209 (2005).

27. M. Prabakaran ; J. Mano *Chitosan-based particles as controlled drug delivery systems. Drug Delivery*, 12(1), 41–57 (2004).
28. S. Bautista-Baños ; et al. *Chitosan as a potential natural compound to control pre and postharvest diseases of horticultural commodities. Crop Protection*, 25(2), 108–118 (2006).
29. E. I. Rabea ; et al. *Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. Biomacromolecules*, 4(6), 1457–1465 (2003).
30. C. Gerente ; et al. *Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption – mechanisms and models review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(1), 41–127 (2007).
31. A. Domard ; E. Piron *Recent approach of metal binding by chitosan and derivatives. Advances in Chitin Science*, 4, 295–301 (2000).
32. E. Piron ; M. Accominotti ; A. Domard *Interaction between chitosan and uranyl ions. Role of physical and physicochemical parameters on the kinetics of sorption. Langmuir*, 13(6), 1653–1658 (1997).
33. B. Krajewska *Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials. Separation and Purification Technology*, 41(3), 305–312 (2005).
34. R. A. Muzzarelli *Chitosan-based dietary foods. Carbohydrate Polymers*, 29(4), 309–316 (1996).
35. P. Tripathi ; N. Dubey *Exploitation of natural products as an alternative strategy to control postharvest fungal rotting of fruit and vegetables. Postharvest Biology and Technology*, 32(3), 235–245 (2004).
36. E. I. Rabea ; et al. *Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. Biomacromolecules*, 4(6), 1457–1465 (2003).
37. E. Agulló ; et al. *Present and future role of chitin and chitosan in food. Macromolecular Bioscience*, 3(10), 521–530 (2003).
38. J. Oszmiański ; A. Wojdyło *Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice. European Food Research and Technology*, 224(6), 755–762 (2007).
39. I. Konovalova ; et al. *Recovery of lipids from aqueous dispersions with chitosan solutions. Russian Journal of Applied Chemistry*, 77(2), 254–259 (2004).
40. V. Speiciene ; et al. *The effect of chitosan on the properties of emulsions stabilized by whey proteins. Food Chemistry*, 102(4), 1048–1054 (2007).

41. L. Mao ; T. Wu *Gelling properties and lipid oxidation of kamaboko gels from grass carp (Ctenopharyngodon idellus) influenced by chitosan. Journal of Food Engineering*, 82(2), 128–134 (2007).
42. T. Chen ; et al. *Enzymatic grafting of hexyloxyphenol onto chitosan to alter surface and rheological properties. Biotechnology and Bioengineering*, 70(5), 564–573 (2000).
43. L.-Q. Wu ; et al. *Utilizing renewable resources to create functional polymers: chitosan-based associative thickener. Environmental Science & Technology*, 36(15), 3446–3454 (2002).
44. S. Guilbert ; N. Gontard *Le concept de l'emballage comestible. AGORAL, 5ème Rencontres Technologiques et Scientifiques des industries Alimentaires*, 166–191 (1992).
45. A. El Ghaouth ; J. Arul ; R. Ponnampalam ; F. Casteigne *Chitosan coating to extend the storage life of tomatoes. Horticulture Science*, 27(9), 1016–1018 (1992).
46. E. A. Baldwin ; M. O. Nisperos-Carriedo ; R. A. Baker *Use of edible coating to preserve quality of lightly processed products. Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 35(6), 509–524 (1995).
47. A. Peyron *L'emballage et les produits filmogènes: un nouveau mode d'emballage dans la viande carnée. 12(2)* (1991).
48. A. Malek *Caractérisation des films de chitosane par la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz (CO₂, O₂). Thèse de doctorat, Université Laval* (1999).
49. R. J. Ashley *Permeability and plastic packaging. In J. Comyn (Ed.), Polymer Permeability*, 267–307. Elsevier Applied Science Publishers (1985).
50. R. Suhag ; N. Kumar ; A. T. Petkoska ; A. Upadhyay *Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. Food Research International*, 136, 109582 (2020).
51. V. K. Pandey ; R. U. Islam ; R. Shams ; A. H. Dar *A comprehensive review on the application of essential oils as bioactive compounds in nano-emulsion based edible coatings of fruits and vegetables. Applied Food Research*, 2, 100042 (2022).

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

II Matériels et Méthodes

Ce chapitre présente les différents matériaux, réactifs et équipements utilisés pour la mise en œuvre des enrobages comestibles à base de chitosane appliqués sur des pommes. Il décrit également les protocoles de préparation des solutions d'enrobage et les modalités d'application sur les fruits. L'ensemble de ces étapes a été conçu afin d'assurer une application homogène et reproductible des traitements, en vue d'évaluer l'effet des différents enrobages sur la conservation des fruits.

II.1 Matières premières

- Le chitosane (CS): utilisé dans cette étude est de grade commercial, fourni par Seachitin Lda. (Portugal), sous forme de flocons (ou lamelles sèches) alimentaire. Il présente un poids moléculaire moyen de 200–300 kDa, une viscosité de 45 mPa·s et un degré de déacétylation supérieur à 85%.



Figure. 8.Chitosane sous forme de flocons

- Huile de lentisque: L'huile de lentisque utilisée dans ce travail a été achetée dans le commerce, et provient des fruits de *Pistacia lentiscus*, un arbuste méditerranéen reconnu pour ses propriétés antimicrobiennes et antioxydantes. Elle a été incorporée à la formulation des films comestibles à base de chitosane afin d'enrichir le film en composés bioactifs et de renforcer ses propriétés de conservation, notamment par une meilleure protection contre l'oxydation et la prolifération microbienne.

II.2 Réactifs

Les principaux réactifs utilisés dans la préparation des films comestibles, ainsi que dans les différentes étapes expérimentales sont présentés dans le tableau ci-dessous

Tableau 5. Propriété des réactifs utilisés pour la préparation des films comestibles.

nom	Propriétés
Méthanol	Formule chimique : CH_4O Masse molaire : 32,04g/mole
Chloroforme	Formule chimique : $CHCl_3$ Masse molaire : 119,4g/mole
Acétonitrile	Formule chimique : C_2H_3N Masse molaire : 41,05g/mole
Acide acétique	Formule chimique : $C_2H_4O_2$ Masse molaire : 60.05g/mole
Hydroxyde de sodium	Formule chimique : NaOH Masse molaire : 33,997g/mole
Acide chlorhydrique	Formule chimique : HCL Masse molaire : 36,46g/mole
Acide formique	Formule chimique : CH_2O_2 Masse molaire : 46.03g/mole
Acide gallique	Formule chimique : $C_7H_6O_5$ Masse molaire : 188,14g/mole
glycérol	Formule chimique : $C_3H_8O_3$ Masse molaire : 92.09g/mole
Tween 80	Formule chimique : $C_{64}H_{124}O_{26}$ Masse molaire : 1309,6 g/mol

II.3 Méthode Expérimentale

II.3.1 Préparation des films comestibles à base de chitosane

1. Préparation de la solution d'acide acétique (0,1 % v/v)

Pour préparer 250 mL de solution d'acide acétique à 0,1 %, 2,5 mL d'acide acétique pur ont été introduits dans une fiole jaugée de 250 mL, puis complétés avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

2. Préparation de la solution de chitosane

2 g de chitosane ont été ajoutés progressivement à la solution d'acide acétique obtenue. Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique (Heidolph MR 3001K) pendant 1 à 2 heures, jusqu'à dissolution complète du polymère. La solution obtenue a ensuite été divisée en deux parts égales (environ 125 mL chacune), correspondant aux deux formulations testées :

A. Formulation 1 : **Film à base de chitosane seul**

A cette solution, 1 mL de glycérol a été ajouté en tant qu'agent plastifiant. Le mélange a ensuite été agité pendant 30 minutes à l'aide de l'agitateur magnétique afin d'assurer une bonne homogénéisation. Ensuite, 0,25 g de Tween 80 ont été incorporés comme agent tensioactif. Après une nouvelle agitation, le pH de la solution a été ajusté entre 5,5 et 6 à l'aide d'une solution de soude (NaOH 1 mol/L).

B. Formulation 2 : **Film à base de chitosane enrichi en huile**

Les mêmes quantités de glycérol et de Tween 80 ont été ajoutées, puis 1,25 mL d'huile ont été ajoutés pour enrichir la solution. Le mélange a de nouveau été agité pour assurer une dispersion homogène des composants. Enfin, le PH a également été ajusté de la même manière.

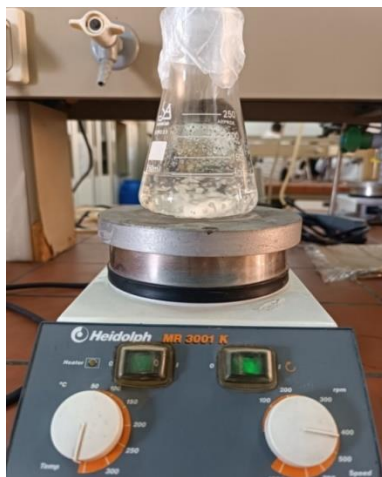


Figure 9.Film chitosane sous l'agitation

II.3.2 Extraction des lipides

Afin d'extraire les lipides contenus dans les fruits enrobés, il a d'abord été nécessaire d'éliminer l'enrobage à base de chitosane. Cette étape préalable permet d'éviter toute interférence du polymère dans l'extraction et l'analyse des lipides. Une fois le fruit débarrassé de son enrobage, l'extraction des lipides a pu être réalisée à l'aide d'un mélange organique.

II.3.2.1 Dégradation/ Dissolution du Chitosane :

Pour éliminer l'enrobage en chitosane appliqué sur les fruits, une solution acide a été préparée en diluant 10mL d'acide acétique dans 1 L d'eau distillée, afin d'obtenir une solution à 1% (v/v). Les fruits enrobés ont ensuite été placés dans un bécher contenant cette solution acide. Le tout a été soumis à une agitation douce magnétique pendant une durée allant de 30 minutes à 2 heures, jusqu'à dissolution complète de l'enrobage. Une fois le chitosane dissous, les fruits ont été récupérés par filtration à l'aide d'un papier filtre. Ils ont ensuite été soigneusement rincés à l'eau distillée pour éliminer toute trace résiduelle d'acide acétique.



Figure 10.Dissolution du Chitosane

II.3.2.2 Extraction des lipides du fruit

Une fois les fruits débarrassés de leur enrobage, ils ont été directement mixés avec un mélange de chloroforme/méthanol (2:1, v/v) dans un bécher. Le mélange a été agité vigoureusement pendant 30 minutes à température ambiante, afin de permettre l'extraction des lipides dans la phase organique. Après décantation, la phase inférieure (organique), contenant les lipides, a été récupérée à l'aide d'une pipette.

Cette phase a ensuite été soumise à une évaporation sous vide, afin d'éliminer les solvants et d'obtenir les lipides extraits.



Figure 11. Mixage des fruits avec un mixeur plongeant pour l'extraction des lipides.



Figure 12. Phase lipidique extraite des échantillons de pomme.

II.3.3 L'analyse des polyphénols par HPLC

L'analyse des polyphénols a été réalisée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), une technique permettant la séparation, l'identification et la quantification précise des composés phénoliques présents dans les échantillons. Cette méthode a été choisie pour sa sensibilité et sa fiabilité dans la détection de composés minoritaires dans des matrices complexes.

Dans cette étude, les analyses ont été effectuées à l'aide d'un système Ultimate 3000 (Thermo Scientific), équipé d'un détecteur UV-Visible (UV-Vis) réglé à une longueur d'onde de 280 nm, optimale pour la détection des polyphénols. La séparation chromatographique a été assurée à l'aide d'une colonne C18 (250 × 4,6 mm, 5 µm). Ce dispositif a permis la quantification des composés phénoliques, notamment de l'acide gallique, à partir des extraits

obtenus à partir de pommes traitées avec des films comestibles à base de chitosane. Le volume d'injection était de 20 μ L, avec un temps de course total de 10 minutes par analyse.



Figure 13.L'appareil de HPLC.

Les solvants utilisés pour la phase mobile étaient les suivants :

Solvant A : Acide formique 0,1 % dans l'eau distillée

Solvant B : Acétonitrile de qualité HPLC.

Préparation des échantillons

Les extraits utilisés pour l'analyse des polyphénols ont été obtenus selon la méthode d'extraction décrite précédemment (II.3.2 Extraction des lipides). Avant injection, chaque extrait a été filtré à l'aide d'un filtre seringue de 0,45 μ m afin d'éliminer toute particule en suspension. Un volume de 20 μ L de filtrat a ensuite été injecté dans le système HPLC



Figure 14.Echantillons filtrés préparés pour l'analyse des polyphénols par HPLC.

II.3.4 Test de la perméabilité par mesure de l'évolution des gaz

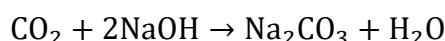
La perméabilité des enrobages comestibles au CO₂ a été évaluée à l'aide d'un montage expérimental simple. Chaque fruit (enrobé ou non) a été placé dans un bocal en verre hermétique, fermé à l'aide d'un couvercle percé de deux orifices.

Le premier orifice servait à l'entrée du CO₂, connecté à une bonbonne de gaz équipée d'un manomètre et d'un régulateur de débit.

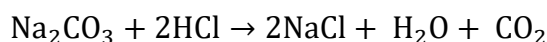
Le second orifice permettait la sortie du gaz, via un tube relié à un erlenmeyer contenant une solution de soude (NaOH 0,1 M), destinée à capter le CO₂ ayant traversé l'enrobage.

Le flux de CO₂ a été maintenu pendant 24 heures. À la fin de l'expérience, la solution de NaOH a été récupérée et titrée à l'aide d'une solution d'HCl (acide chlorhydrique 0,1 M), afin de déterminer la quantité de CO₂ absorbée. Le principe de la méthode repose sur la réaction suivante :

Absorption du CO₂ dans la soude :



Titration du carbonate de sodium formé :



Cette méthode permet de comparer la perméabilité des différents traitements (fruit enrobé et non enrobé) en quantifiant indirectement la quantité de CO₂ ayant traversé les films.



Figure 15.Montage expérimental utilisé pour mesurer la perméabilité des films au **CO₂**.

II.3.5 Test par pesée de la perte en eau

La perte de masse des fruits au cours du temps a été mesurée comme indicateur indirect de la perméabilité des enrobages à l'humidité et aux gaz. Un film ayant de bonnes propriétés barrières limite l'évaporation de l'eau et donc la perte de poids.



Figure 16. Pesée de la pomme

Chaque fruit a été pesé au temps initial, puis placé à température ambiante. Des pesées successives ont été réalisées chaque jour pendant plusieurs jours, afin d'enregistrer la masse du fruit à différents temps. La perte de masse relative a été calculée selon la formule suivante:

$$\text{Taux de déshydratation(\%)} = \frac{m_0 - m_{(t)}}{m_0} * 100$$

m_0 : Masse initiale du fruit (g)

$m_{(t)}$: Masse du fruit au temps (g)

Les pertes de masse ont ensuite été comparées entre les lots témoins (sans enrobage) et les fruits enrobés. Une perte de masse plus faible chez les fruits enrobés est interprétée comme une meilleure protection contre l'évaporation, et donc une meilleure efficacité de l'enrobage.

II.3.5.1 Observation visuelle des pommes

En complément des analyses instrumentales (perte de masse, perméabilité au CO₂ et dosage de l'acide gallique par HPLC), une observation visuelle a été menée afin de suivre l'évolution de l'état des pommes tout au long du stockage.

Cette évaluation a été réalisée à deux moments clés : au jour 1 et au jour 14, sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les autres analyses. Trois types de traitements ont été comparés : pommes non enrobées (témoin), pommes enrobées avec un film de chitosane, et pommes enrobées avec un film de chitosane enrichi en huile de lentisque. Les fruits ont été conservés à température ambiante.

Des photographies ont été prises à l'aide d'un appareil photo numérique, puis analysées afin de détecter les signes de dégradation visibles, tels que le flétrissement, le brunissement, la perte de brillance ou encore l'altération de la forme. Cette approche visuelle permet d'apporter une dimension qualitative supplémentaire à l'évaluation de l'efficacité des enrobages.

.

II.3.6 Analyse des interactions fonctionnelles par spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée dans ce travail pour analyser la structure chimique des films comestibles élaborés, et pour identifier d'éventuelles interactions moléculaires entre le chitosane et l'huile de lentisque.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge FTIR de modèle SHIMADZU [IR Affinity_1], contrôlé par un ordinateur équipé d'un logiciel spécialisé pour le traitement des spectres (Figure 16).

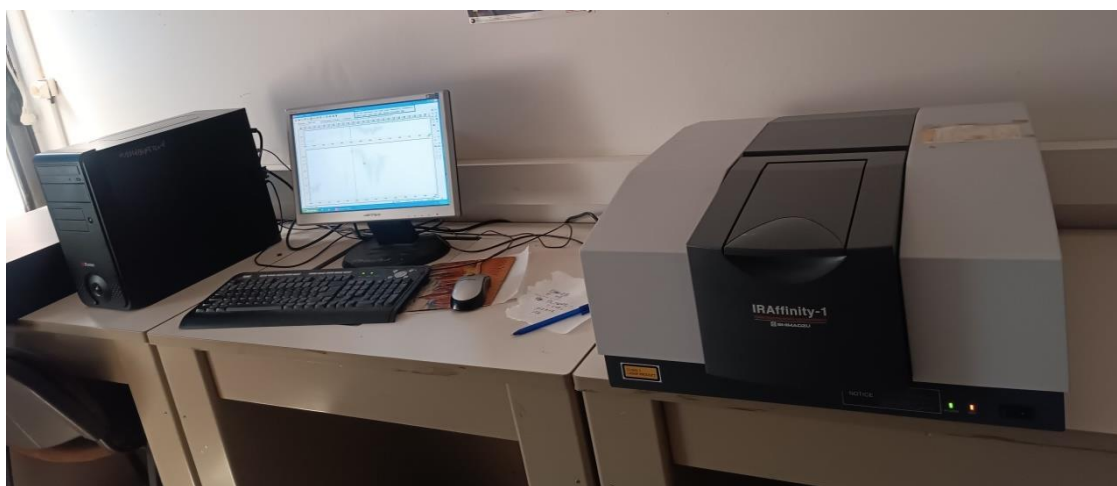


Figure 17. Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU [IR Affinity_1].

Une photographie des films utilisés pour l'analyse est présentée ci-dessous (Figure 18).



Figure 18. Films comestibles.

Chapitre III :

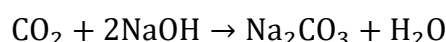
Résultats et Discussion

III Résultats et Discussion

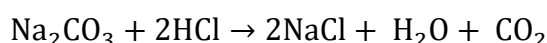
Ce chapitre présente les principaux résultats obtenus ainsi que leur interprétation. Les effets des enrobages à base de chitosane, seuls ou enrichi en huile, sont analysés à travers plusieurs tests complémentaires : la chromatographie HPLC, la mesure de la perméabilité au CO₂, la perte de masse, l'analyse des interactions fonctionnelles par spectroscopie FTIR, ainsi que l'observation visuelle des fruits. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la littérature afin de juger de l'efficacité des traitements appliqués.

III.1 Test de la perméabilité par mesure de l'évolution des gaz

La perméabilité au dioxyde de carbone a été évaluée par absorption du CO₂ libéré dans une solution de soude, formant du carbonate de sodium selon :



Le carbonate formé a ensuite été dosé par HCl selon :



D'après la stœchiométrie, deux moles d'HCl réagissent avec une mole de Na₂CO₃, elle-même formée à partir d'une mole de CO₂ absorbé. La quantité de CO₂ est donc calculée par :

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{HCl}} * V_{\text{HCl}}}{2}$$

Conditions expérimentales :

- Concentration de NaOH : 0,1 mol/L
- Volume de NaOH : 250mL
- Concentration de HCl : 11,65 mol/L

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 6. Volume d'HCl consommé et quantité de CO₂ absorbée pour les fruits avec et sans film.

Échantillon	Volume d'HCl (mL)	Quantité de CO ₂ absorbée (mol)
Avec film	28.4	1.65
Sans film	35.4	2.06

La perméabilité au dioxyde de carbone (CO_2) a été évaluée par une méthode indirecte basée sur l'absorption du CO_2 par une solution de NaOH, suivie d'un titrage acido-basique à l'HCl. Les résultats montrent que les échantillons avec film enrichi en huile nécessitent un volume d'HCl plus faible (28,4 mL) que les échantillons sans film (35,4 mL), ce qui correspond à une quantité de CO_2 absorbée de 1,65 mol contre 2,06 mol respectivement.

Cela suggère que le film enrichi en huile agit comme une barrière efficace limitant la diffusion du CO_2 . L'effet protecteur peut être attribué à la nature hydrophobe du film, qui réduit les échanges gazeux.

Ces observations sont cohérentes avec celles de Zhao et al. (2020), qui ont démontré que l'ajout de composants hydrophobes (tels que des huiles essentielles ou des tensioactifs) dans des films à base de chitosane réduit significativement leur perméabilité aux gaz.

III.2 L'analyse des polyphénols par HPLC

L'analyse HPLC de l'acide gallique a révélé une évolution notable entre le 1^{er} et le 30^e jour selon les conditions d'enrobage. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 7. Aire du pic d'acide gallique (mAU.min) détecté par HPLC.

Temps Echantillon	1 ^{er} jour	30 ^e jour
Sans film	0.023	0.048
Avec film	0.011	0.019
Avec film (+huile)	0.025	0.035

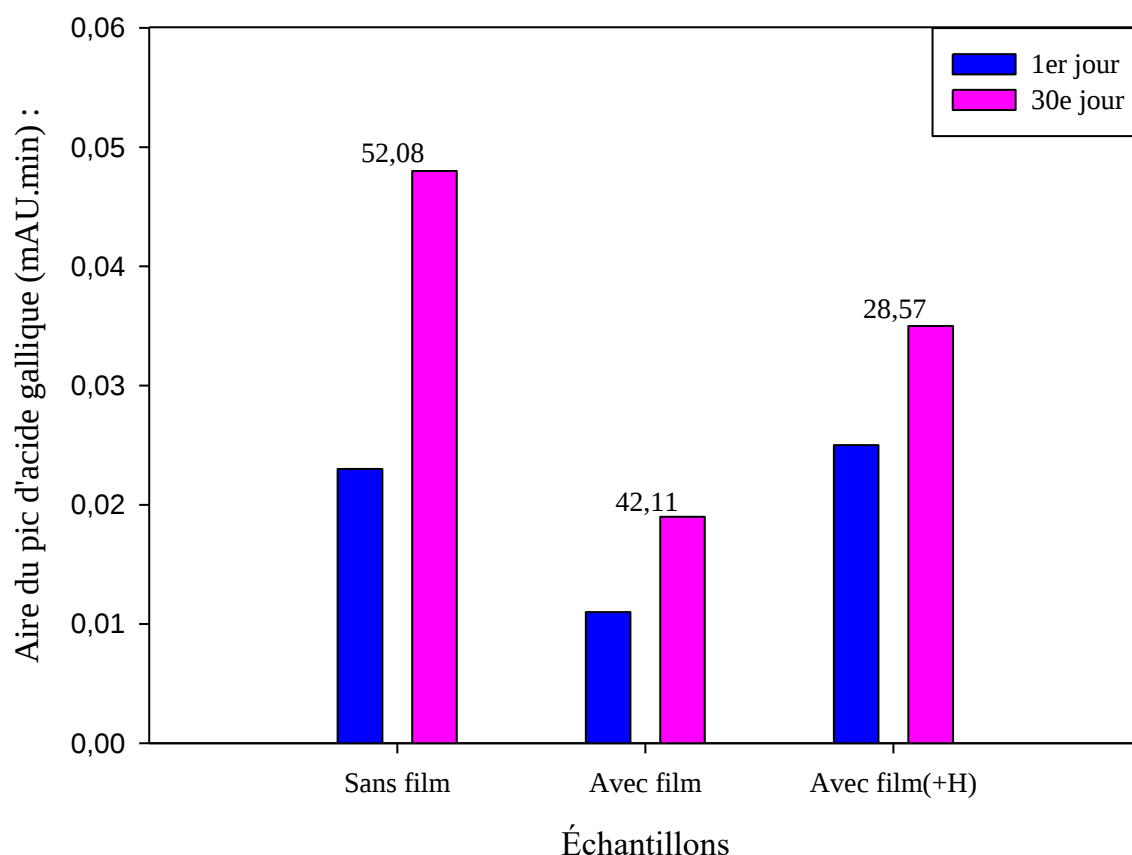


Figure 19.Évolution de l’aire du pic d’acide gallique (mAU•min) aux jours 1 et 30 détecté par HPLC.

L’échantillon sans film montre une augmentation de l’aire du pic d’acide gallique (de 0,023 à 0,048 mAU•min), indiquant probablement une dégradation plus importante des structures cellulaires, libérant davantage de composés phénoliques.

En revanche, les échantillons avec film, en particulier ceux enrichis en huile, présentent une augmentation plus modérée, traduisant une meilleure rétention des composés phénoliques grâce à un effet barrière limitant les échanges gazeux et les réactions d’oxydation.

Ces observations sont en accord avec les résultats de Pranoto et al. (2017), qui ont montré que les films à base de chitosane enrichis en antioxydants limitent la dégradation oxydative des polyphénols. De plus, selon Liang et al. (2022), l’ajout d’acide gallique dans les films comestibles à base de chitosane permet d’améliorer la stabilité phénolique dans des matrices alimentaires, ce qui conforte nos résultats.

III.3 Test par pesée de la perte en eau

Le suivi de la perte de masse des pommes a permis de déterminer le taux de déshydratation (%) sur 8 jours dans trois conditions : sans film, avec film, et avec film enrichi en huile. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 8. Taux de déshydratation (%) des pommes pendant 8 jours selon le type d'enrobage.

Temps (jours)	Taux de déshydratation (%)		
	Sans film	Avec film	Avec film (+huile)
0	0	0	0
1	0,2047	0,6906	0,3092
6	1,1854	3,0777	2,4564
7	1,4743	3,5381	3,0350
8	1,7028	4,2527	3,5081

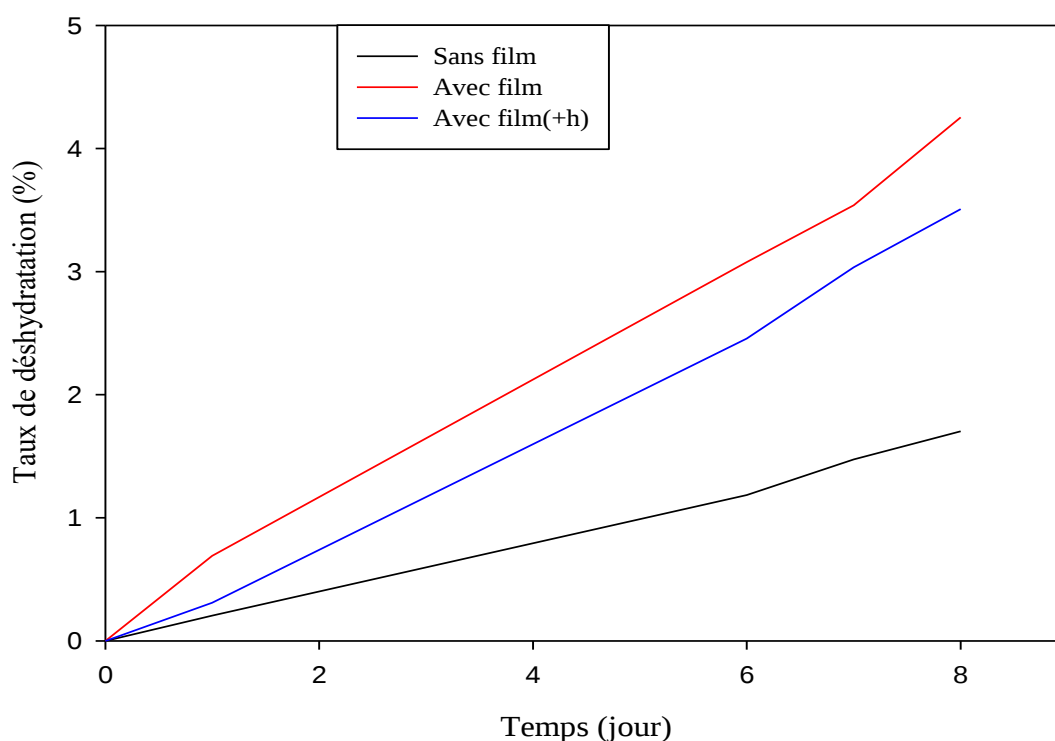


Figure 20. Évolution du taux de déshydratation (%) des pommes en fonction du temps.

Les résultats montrent une augmentation progressive du taux de déshydratation au cours du temps dans les trois groupes. Toutefois, des différences significatives apparaissent selon le type d'enrobage appliqué :

Sans film : les échantillons non enrobés présentent une perte en eau modérée et continue, atteignant 1,70 % à Jour 8. Ce comportement peut s'expliquer par l'absence de barrière physique, laissant l'humidité s'échapper progressivement de manière naturelle.

Avec film : les fruits enrobés uniquement avec le polymère présentent une perte d'eau plus élevée, atteignant 4,25 % à Jour 8, ce qui suggère une perméabilité importante à la vapeur d'eau. La structure du film, probablement hydrophile, facilite la diffusion de l'humidité.

Avec film enrichi en huile : l'ajout d'huile permet de réduire le taux de déshydratation par rapport au film seul (3,51 % à Jour 8), ce qui montre que la phase lipidique améliore les propriétés barrières du film en limitant la diffusion de la vapeur d'eau.

Ce résultat montre que l'ajout d'huile diminue la perméabilité à l'humidité, ce qui rejoint les conclusions de Han et al. (2004), qui ont observé que l'incorporation d'agents hydrophobes dans les films comestibles diminue leur perméabilité à la vapeur d'eau.

III.3.1.1 Observation visuelle des pommes

Les résultats de l'observation visuelle ont montré des différences claires entre les pommes traitées avec et sans enrobage au fil des 14 jours de stockage.



Figure 21. Évolution visuelle des pommes au 1e et 14e Jour.

Jour 1 : Toutes les pommes, quel que soit leur traitement, étaient en bon état. Leur peau était brillante, sans signes de dégradation. Les pommes étaient fraîches et prêtes à être stockées, ce qui indique qu'au départ, aucun traitement ne montrait de différences notables en termes d'apparence.

Jour 14 : Pomme sans enrobage (témoin) : Cette pomme a montré des signes visibles de dégradation. La peau est devenue terne, le fruit a commencé à flétrir et des zones brunes ont commencé à apparaître, signalant une perte significative d'humidité et une oxydation. Ces observations sont cohérentes avec les résultats de la perte de masse, où la pomme sans enrobage a subi une déshydratation importante.

Pomme enrobée avec film : L'aspect visuel de cette pomme était meilleur que celui de la pomme témoin. Bien qu'elle ait montré une légère déshydratation, la peau restait relativement intacte, avec moins de signes de flétrissement et de brunissement. Cela montre l'effet protecteur partiel du chitosane contre la perte d'humidité et l'oxydation.

Pomme enrobée avec film enrichi en huile : C'est l'échantillon qui a montré les meilleures caractéristiques visuelles. La pomme est restée lisse et brillante, avec très peu de flétrissement ou de brunissement. Cela suggère que l'ajout d'huile dans le film de chitosane a renforcé l'effet barrière contre l'humidité et l'oxygène, prolongeant ainsi la fraîcheur de la pomme.

Les résultats d'observation visuelle sont en accord avec les données obtenues par les autres tests (perte de masse et perméabilité au CO₂), montrant que l'enrobage avec film enrichi en huile a permis de mieux maintenir l'intégrité du fruit pendant le stockage.

III.4 Analyse des interactions fonctionnelles par spectroscopie FTIR

L'analyse FTIR a été utilisée pour étudier les interactions entre les composants du film comestible, en particulier entre le chitosane et l'huile ajoutée. Les spectres obtenus sont présentés ci-dessous.

Tableau 9. Positions des principales bandes d'absorption observées dans les films avec et sans huile.

Région (cm ⁻¹)	Attribution principale	Film sans huile	Film avec huile
3400 – 3200	O–H (liaison hydrogène)	Présente	Plus marquée
2920 – 2850	C–H (chaînes aliphatiques)	Faible	Intense
1650 – 1550	C=O, amide I et II (du chitosane)	Présente	Légèrement déplacée
1150 – 1000	C–O–C / C–OH (groupements polysaccharidiques)	Présente	Modifiée

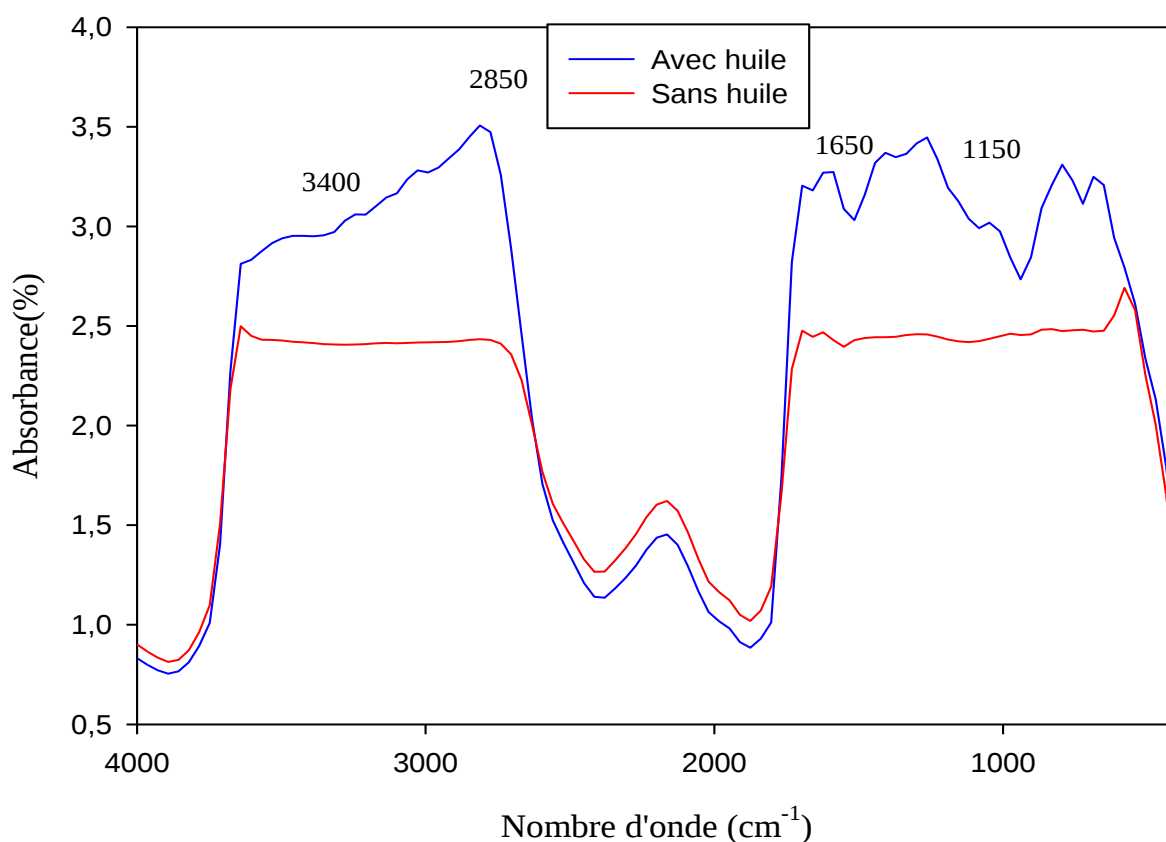


Figure 22. Spectres IRTF des films à base de chitosane sans et avec huile.

L'analyse du spectre FTIR révèle plusieurs différences entre les deux formulations. On note tout d'abord une augmentation nette de l'absorbance dans la zone 3400–3200 cm⁻¹ pour le film avec huile, ce qui suggère la présence accrue de groupements hydroxyles ou une intensification des liaisons hydrogène. Ceci pourrait être dû aux composés hydroxylés présents dans l'huile.

Dans la zone 2920–2850 cm⁻¹, correspondant aux vibrations C–H des chaînes aliphatiques, les pics sont nettement plus intenses dans le film enrichi en huile, confirmant l'apport de structures hydrocarbonées.

Autour de 1650–1550 cm⁻¹, des légers déplacements des bandes caractéristiques des amides sont observés. Cela pourrait indiquer des interactions entre les acides gras de l'huile et les groupes amine ou amide du chitosane, traduisant une compatibilité structurale entre les deux composants.

Enfin, dans la région $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, on observe des modifications des bandes C–O–C et C–OH, possiblement en lien avec des interactions entre les fonctions polaires du chitosane et certains constituants oxygénés de l'huile (esters, alcools).

Ces observations indiquent que l'ajout de l'huile dans le film comestible entraîne des modifications structurales détectables au niveau moléculaire, ce qui confirme l'existence d'interactions entre les deux composants.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Abdollahi et al. (2013), qui ont observé un déplacement des bandes caractéristiques du chitosane lorsqu'il est combiné à des huiles essentielles, témoignant de l'incorporation effective des molécules lipidiques. De même, Soukoulis et al. (2014) ont noté une intensification des bandes O–H et C–H dans des films à base de biopolymères enrichis en huiles, traduisant un effet plastifiant et une compatibilité moléculaire entre les composants.

Référence:

- **Zhao, Y ; Liu, Y ; Chen, S ; & Wang, X.** Barrier and mechanical properties of chitosan-based films incorporated with hydrophobic additives. *Food Packaging and Shelf Life*, 24, 100474 (2020).
- **Pranoto, Y ; Rakshit, S. K ; & Salokhe, V. M.** Enhancing functional properties of chitosan films with natural extracts: Antioxidant and antimicrobial activities. *Food Hydrocolloids*, 21(2), 226–233 (2017).
- **Liang, J ; Yan, H ; Yang, W ; et al.** Edible coatings with gallic acid and chitosan to preserve fresh-cut produce: Effects on antioxidant activity and phenolic content. *Journal of Food Science*, 87(5), 1875–1885 (2022).
- **Han, J. H ; Seo, G. W ; Park, S. Y ; & Kim, J.** Physical and mechanical properties of edible films containing lipids. *Food Science and Biotechnology*, 13(1), 53–56 (2004).
- **Abdollahi, M.; Rezaei, M.; & Farzi, G.** Investigation on the barrier and antimicrobial properties of chitosan-based edible film incorporated with essential oils. *Food Chemistry*, 141, 3, 989–995 (2013).
- **Soukoulis, C.; Behboudi-Jobbehdar, S.; Yonekura, L.; & Fisk, I. D.** Structural design of alginate-based delivery systems for controlled release of essential oils: impact on physical properties and bioactivity. *Carbohydrate Polymers*, 101, 1, 28–39 (2014).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans un contexte où la réduction des pertes alimentaires et la recherche de solutions durables sont devenues des priorités, ce travail s'inscrit dans la perspective d'améliorer la conservation post-récolte des fruits frais, en particulier des pommes, dont la périssabilité constitue un défi majeur.

L'étude a porté sur l'application de films comestibles à base de chitosane, seul ou enrichi en huile de lentisque, afin de prolonger la durée de vie des pommes stockées à température ambiante. Trois types de traitements ont été comparés : des pommes non enrobées (témoin), des pommes enrobées avec un film de chitosane, et des pommes enrobées avec un film de chitosane enrichi en huile.

Pour évaluer l'efficacité des enrobages, cinq analyses complémentaires ont été réalisées : la rétention des composés phénoliques (par HPLC), la perméabilité au CO₂, la perte de masse, l'analyse structurale des films par spectroscopie FTIR, et l'observation visuelle de l'évolution des fruits au cours du stockage.

Les résultats ont montré que les enrobages à base de chitosane, en particulier ceux enrichis en huile, permettent une meilleure conservation des pommes. L'analyse HPLC a révélé une rétention accrue de l'acide gallique, témoignant d'une meilleure protection antioxydante. La mesure de la perméabilité au CO₂ a montré que les films réduisent les échanges gazeux, ralentissant ainsi la respiration des fruits. La perte de masse a également été significativement limitée par l'enrobage, surtout en présence d'huile, ce qui reflète une meilleure rétention d'eau liée aux propriétés hydrophobes du film.

L'analyse FTIR a mis en évidence des interactions moléculaires entre le chitosane et les composés de l'huile de lentisque, confirmant l'incorporation de cette dernière dans la matrice du polymère et expliquant l'amélioration des propriétés fonctionnelles des films. Enfin, l'observation visuelle des échantillons au jour 1 et au jour 14 a confirmé les résultats expérimentaux : les pommes enrobées avec le mélange chitosane-huile ont conservé un meilleur aspect visuel, avec moins de flétrissement, de brunissement ou de perte de brillance.

Ces résultats confirment non seulement l'efficacité du chitosane comme agent de conservation, mais aussi l'intérêt d'y associer des composés hydrophobes comme l'huile de lentisque pour améliorer les performances globales des films. Ce travail met ainsi en évidence le potentiel réel des enrobages comestibles à base de chitosane comme alternative écologique aux emballages plastiques, alliant biodégradabilité, efficacité technologique et valorisation de ressources renouvelables.

Les films à base de chitosane enrichi en huile de lentisque apparaissent donc comme une solution innovante, durable et efficace pour prolonger la qualité des fruits frais tout au long de la chaîne post-récolte.

Résumé

Ce mémoire porte sur l'évaluation de films comestibles à base de chitosane pour la conservation des pommes. Trois traitements ont été testés : pommes non enrobées, enrobées avec du chitosane seul, et avec un mélange chitosane-huile essentielle. Plusieurs tests ont été réalisés : HPLC pour quantifier l'acide gallique, perméabilité au CO₂ pour évaluer la respiration, suivie de la perte de masse pour estimer la déshydratation, et observation visuelle de l'évolution des fruits au cours du stockage. Une analyse FTIR a aussi été effectuée pour observer les interactions entre le chitosane et l'huile.

Les résultats ont montré que le chitosane, surtout enrichi en huile, améliore la rétention des polyphénols, limite les pertes en eau, et présente une bonne compatibilité moléculaire. Ces films offrent un potentiel intéressant comme alternative durable aux emballages plastiques.

Mots clés : Chitosane, Film comestible, Pomme, Conservation, Polyphénols, HPLC, Perméabilité au CO₂, FTIR

Abstract

This thesis focuses on the evaluation of edible films based on chitosan for the preservation of apples. Three treatments were tested: uncoated apples, apples coated with chitosan alone, and apples coated with a chitosan-essential oil blend. Several tests were carried out: HPLC to quantify gallic acid, CO₂ permeability to assess respiration, monitoring of weight loss to estimate dehydration, and visual observation of fruit evolution during storage. An FTIR analysis was also performed to examine the interactions between chitosan and the oil.

The results showed that chitosan, especially when enriched with oil, improves polyphenol retention, reduces water loss, slows visual degradation, and demonstrates good molecular compatibility. These films offer promising potential as a sustainable alternative to plastic packaging..

Keywords : Chitosan, Edible film, Apple, Preservation, Polyphenols, HPLC, CO₂ permeability, FTIR

المخلص

يتناول هذا البحث تقييم الأغشية الصالحة للأكل والمصنوعة من الكيتوزان بهدف حفظ التفاح. تم اختبار ثلاث معاملات: تفاح غير مغلف، مغلف بالكيتوزان فقط، ومغلف بخليط من الكيتوزان وزيت أساسي. أُجريت عدة اختبارات، منها: تحليل HPLC لقياس حمض الغاليك، اختبار نفاذية ثاني أكسيد الكربون لتقييم التنفس، تتبع فقدان الكتلة لتقدير الجفاف، بالإضافة إلى المراقبة البصرية لتغيرات الثمار أثناء التخزين. كما تم إجراء تحليل FTIR لدراسة التفاعلات بين الكيتوزان والزيت.

أظهرت النتائج أن الكيتوزان، خاصة عند تدعيمه بالزيت، يساهم في الحفاظ على البوليفينولات، ويقلل من فقدان الماء، ويظهر توافقاً جزيئياً جيداً. تُبين هذه الأغشية إمكانية واعدة كبديل مستدام للتغليف البلاستيكية.

الكلمات المفتاحية : كيتوزان، غشاء صالح للأكل، تفاح، حفظ، بوليفينولات، HPLC، نفاذية CO₂، FTIR.