

UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA

**Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences Agronomiques**

Année : 2023



N° d'enregistrement :

/...../...../...../...../

Mémoire de Master Académique

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Agronomiques

Spécialité : Parcours et Elevage en Zones Arides

Présenté et soutenu publiquement par :

**Caractérisation de film biodégradable à base de gélatine
cameline**

Benamor Remaissa

Logab Halima

Le 18/06/ 2023

Devant le jury composé de :

M. ADAMOUC A/Kader	Pr	U.K.M.Ouargla	Président
M. REDJEB Ayad	MAB	U.K.M.Ouargla	Promoteur
M. HENNI Abdellah	Pr	U.K.M.Ouargla	Examineur

ANNÉEUNIVERSITAIRE2022/2023

Le présent mémoire est inscrit
dans le projet de partenariat International intitulé :

Camel breeding systems: actors in the sustainable
economic development of the northern Sahara
territories through innovative strategies for
natural Resource management and marketing.



Remerciement

Avant tout, nous remerciant Dieu de nous a donné le courage, la patience et la volonté pour continuer toute ces années d'études.

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **REDJEB Ayad**, qui a accepté de nos encadrer, nous vous remercions pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Nous remercions également, Aux membres de jury; **M.ADAMOU A/Kader** et **M.HENNI Abdellah** qui ont accepté d'examiner et juger ce modeste travail.*

Merci également à tous les personnels de laboratoire de Bio Ressources sahariennes.

Nous remercions profondément l'enseignants surtout:

***M.HENNI Abdellah** et **M.Bouricha** pour leurs conseils et leurs orientations.*

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail...

A ma très chère mère

*Affable, honorable, aimable: tu présente pour moi le symbole de la bonté par excellence,
la
source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de
prier
pour moi. Je te dédie ce travail en témoignages de mon profond amour. Puisse dieu, te
préserver
et t'accorder santé, longue vie et bonheur*

A mon père

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai
Toujours eu pour vous. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis
Pour mon éducation et ma formation.*

A mes sœurs, et mon frère.

Manar, Kenza, Youssra, Said Ali, Abed Alhafid qui m'avez toujours soutenu et encouragé

Durant ces années d'études.

A toute ma famille

A mon binôme logab Halima

A tout mes amis

Benamor Remaissa

Dédicace

*Je dédie cet humble travail à mon soutien de la vie et à la personnesans qui
je n'aurais pu rien accomplir, mon cher père Logab Larbi.*

*Et Ama mère, qui a toujours fait des sacrifices pour moi et m'a beaucoup
soutenu à chaque étape de ma vie.*

*ma chère mère Fatna . A mes sœurs, que Dieu les protège Hedda, Samira, Rabia..qui
m'avez
toujours soutenu et encouragé*

*A mon amie Roumaïssa, qui a partagé avec moi tous les moments difficiles tout au long
de la
période de réalisation de ce travail.*

A tous mes amis et tous ceux qui ont contribué à mon arrivée ici

Logab Halima

Résumé

Dans ce travail, l'objectif était de développer et caractériser un bio film dégradable à base de gélatine obtenue à partir de la peau de dromadaire. L'effet de l'âge et les conditions d'extraction sur la qualité des films ont été étudiés. Le glycérol utilisé comme agent plastifiant avec différentes concentration 15 %, 10%, 5% et 2% (v/v). Les propriétés mécaniques et physicochimiques (épaisseur, taux d'humidité et pouvoir gonflant) des films ont été déterminées, de même, leurs activités biologiques ont été évaluées. Les résultats ont montré que l'incorporation de glycérol avec une concentration de 2% entraînait une diminution de la fragilité et du retrait, tout en améliorant la ductilité par rapport aux autres concentrations de glycérol. Cela suggère que cette concentration spécifique de glycérol est favorable pour les propriétés mécaniques des films. Les résultats ont révélé que les conditions d'extraction n'avaient pas d'impact significatif sur l'épaisseur des films. Cependant, les films préparés à partir de gélatine extraite de la peau des dromadaires adultes étaient plus épais (variant de 0,15 à 0,19 mm) que ceux préparés à partir de gélatine de jeunes animaux (variant de 0,12 à 0,13 mm). En ce qui concerne l'indice de gonflement, l'âge de l'animal n'a pas montré d'effet significatif, mais il y avait une corrélation positive entre l'indice de gonflement des films et la température utilisée pour l'extraction de la gélatine. Cependant, aucun des films étudiés n'a présenté d'activités biologiques, telles que des activités antioxydantes ou antibactériennes.

Mots clés : *films, dromadaire, peau, gélatine, optimisation.*

ملخص

في هذا العمل، كان الهدف هو تطوير وتوصيف شريط قابل للتحلل الحيوي ذو تأثير بيولوجي معزز مصنوع من الجيلتين المستخلصة من جلد الجمل. تمت دراسة تأثير العمر وشروط الاستخلاص على جودة الأشرطة. تم استخدام الجليسين كعامل ملدن بتركيز مختلفة 15%، 10%، 5% و 2% (حجمًا / حجمًا). تم تحديد الخصائص الميكانيكية والفيزيوكيميائية (السّمك ونسبة الرطوبة والقدرة الانتفاخية) للأشرطة، وتم تقييم الأنشطة البيولوجية لها. أظهرت النتائج أن إضافة الجليسين بتركيز 2% أدت إلى تقليل الهشاشة والانكماش، مع تحسين القابلية للشد بالمقارنة مع تركيز الجليسين الأخرى. يشير ذلك إلى أن هذا التركيز المحدد من الجليسين مفضل للخصائص الميكانيكية للأشرطة. أظهرت النتائج أيضًا أن شروط الاستخلاص لم تكن لها تأثير كبير على سمك الأشرطة. ومع ذلك، كانت الأشرطة التي تم تحضيرها من الجيلتين المستخلصة من جلد الجمال البالغة سمكًا أكبر (تتراوح بين 0.15 و 0.19 مم) من تلك التي تم تحضيرها من جيلتين الحيوانات الصغيرة (تتراوح بين 0.12 و 0.13 مم). بالنسبة لمؤشر الانتفاخ، لم يُظهر عمر الحيوان تأثيرًا ملحوظًا، ولكن كان هناك ترابط إيجابي بين مؤشر الانتفاخ للأشرطة ودرجة حرارة استخلاص الجيلتين. ومع ذلك، لم يتم العثور على أي نشاطات بيولوجية في أي من الأشرطة المدروسة، مثل النشاطات المضادة للأوكسدة أو المضادة للبكتيري.

الكلمات المفتاحية: أشرطة، جمل، جلد، جيلتين، تحسين.

Abstract

The aim of this work was to develop and characterize a degradable bio films based on gelatin obtained from camel skin. The effect of age and extraction conditions on the quality of the films was studied. Glycerol was used as a plasticizing agent at different concentrations: 15%, 10%, 5%, and 2% (v/v). The mechanical and physicochemical properties (thickness, moisture content, and swelling capacity) of the films were determined, and their biological activities were evaluated. The results showed that the incorporation of 2% glycerol led to a decrease in fragility and shrinkage, while improving the ductility compared to other glycerol concentrations. This suggests that this specific concentration of glycerol is favorable for the mechanical properties of the films. The results revealed that the extraction conditions had no significant impact on the film thickness. However, films prepared from gelatin extracted from the skin of adult camels were thicker (ranging from 0.15 to 0.19 mm) than those prepared from gelatin of young animals (ranging from 0.12 to 0.13 mm). Regarding the swelling index, the age of the animal did not show a significant effect, but there was a positive correlation between the swelling index of the films and the temperature used for gelatin extraction. However, none of the films studied exhibited biological activities such as antioxidant or antibacterial activities.

Keywords: *films, dromedary, skin, gelatin, optimization.*

Liste des figures

Figure 1: La triple hélice de collagène (Farris et al., 2009).....	4
Figure 2: Procédé d'extraction de la gélatine.....	8
Figure 3: Nouilles de gélatine (Gelatin Handbook)	8
Figure 4 : Organisation des fibres de collagène (Vicky Earle, Medical Illustration).....	9
Figure 5: La structure secondaire	12
Figure 6 : Source de la gélatine (Karim et Bhat., 2009).....	13
Figure 7: Effet de la masse molaire des PEG sur les propriétés mécaniques de films de gélatine bovine (Cao et al. 2009) : (a) contrainte à la rupture, (b) module d'Young, (c) élongation à la rupture.....	19
Figure 8 : Effets de la plastification sur la température de transition vitreuse de films d'hydrolysats de collagène (Langmaier et al. 2008) : (1) PEG 3350, (2) PEG 400, (3) PEG 600, (4) PEG 300 et (5) glycérol.....	20
Figure 9 : Extrudeuse simple vis utilisée par Park et al. (Park et al. 2008) : (A) cylindre, (B) zone de chauffe, (C) élément de centrage, (D) filière, (E) film de gélatine, (F) bobineuse refroidisseuse, (G) réservoir matière première et (H) panneau de contrôle.....	22
Figure 10 : Influence du procédé d'élaboration des films de gélatine sur les propriétés mécaniques (Park et al. 2008; Krishna et al. 2012) sur la température de transition vitreuse (Krishna et al. 2012).....	24
Figure 11 : Diagramme classique contrainte vs. élongation d'un test en traction (Yakimets et al. 2005).....	25
Figure 12 : Valeurs moyennes des propriétés mécaniques des films de gélatine obtenus par procédé en solvant, plastifiés ou non. (Ortiz-Zarama et al. 2014)	26
Figure 13 : Influence de l'origine de la gélatine sur les propriétés mécaniques (Chiou et al. 2008; Nur Hanani et al. 2012b).....	27
Figure 14 : Influence du Bloom	28
Figure 15 : Influence de la température de séchage des films de gélatine de colin sur les propriétés mécaniques, adapté de (Chiou et al. 2009)	29

Figure 16 : Influence de la concentration et de la nature des plastifiants sur la température de transition vitreuse de film en gélatine porcine. Adapté de (Vanin et al. 2005)	30
Figure 17 : Influence de la température de séchage sur le degré de renaturation de films de gélatine bovine (Dai et al. 2006)	31
Figure 18: Influence de quantité d'eau présente dans des films de gélatine bovine sur l'enthalpie et la température de dénaturation (Yakimets et al. 2005)	32
Figure 19 : Modèle de l'encapsulation des principes actifs par la gélatine (Schrieber et Gareis., 2006).....	38
Figure 20 : La fixation d'antibiotiques sur les liposomes par l'intermédiaire d'une molécule de gélatine (Di. Cosmo., 2001).....	39
Figure 21 : La technique d'immobilisation d'antigènes et d'anticorps sur un support de gélatine - Réponse immunologique (Galaev et Mattiasson., 2007).....	39
Figure 22 : Enlèvement de viande et graisses résiduelles.....	42
Figure 23 : Epilation.....	42
Figure 24: Découpage en petits carrés (1*1) cm.....	42
Figure 25 : Pré-traitement	43
Figure 26 : Dispositif d'extraction	44
Figure 27: Lyophilisateur.....	45
Figure 28 : L'ajout de glycérol.....	46
Figure 29 : Les films après décollage.....	46
Figure 30 : Mesure de l'épaisseur des films	46
Figure 31 : Dilution de la solution mère	48
Figure 32 : Préparation de l'activité antibactérienne.....	49
Figure 33 : Taux d'humidité des films.....	53

Liste des tableaux

Tableau 1: Comparaison des compositions types en acides aminés des gélatines de type A, de type B et du collagène ; exprimées en résidus pour 1000 résidus d'acides aminés (Rose, P.I., 1987).....	11
Tableau 2 : Bilan mondial de la production en gélatine (Milliers de tonnes) (Rbii, 2010)	13
Tableau 3 : Exemples de Blooms par application (Rbii., 2010).....	15
Tableau 4 : Nature et quantité des plastifiants utilisés pour les différents types de gélatine	18
Tableau 5: Procédés utilisés pour les différents types de gélatine	22
Tableau 6 : Les conditions de processus d'extraction de la gélatine	44
Tableau 7 : Caractérisation des différents films étudiés en fonction le taux d'incorporation de glycérol	50
Tableau 8 : Épaisseur des films en fonction les conditions d'extraction.....	51
Tableau 9 : Indice de gonflement en fonction du temps	52

Liste des abréviations

PEG : Polyéthylène glycol

Tg :Taux de gonflement

Ig : Indice de gonflement

BN : bouillon nutritif

Dpph : 2-2diphényl -1- picrylhydrazyl

F : Films

nm :Nanomètre

uM :Micro molaire

NaOH :Hydroxyde de sodium

DSC : Differential scanning calorimetry /calorimétrie à balayage différentiel

Table de matière

Introduction.....	1
-------------------	---

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralité sur la gélatine

1. Introduction	4
2. Le collagène	4
3. Du collagène à la gélatine	5
3.1 Prétraitement.....	5
3.1 .1 Traitement acide :.....	5
3.1.2 Traitement alcalin :.....	6
3.1.3 Traitement enzymatique :	6
3.2 Extraction de la gélatine :.....	6
3.3 Pasteurisation et filtration.....	7
3.4 Déminéralisation de la gélatine :	7
3.5 Concentration :	7
3.6 Séchage :	7
4. La gélatine	9
4.1. Structure de la gélatine.....	9
4 .1 La structure primaire	10
4 .1 La structure secondaire :	12
5. Origine de la gélatine	12
6. Production de la gélatine.....	13
7. Caractéristiques physiques	14
7.1 Pouvoir gélifiant ou force de gel	14

7.1.1	Signification du degré de bloom.....	14
7.1.2	Mécanisme de gélification de la gélatine	15
7.1.3	Conditions d'une gélification complète	15

Chapitre II : Films à base de gélatine

1 .	Procédés d'élaboration de films de gélatine.....	17
1.1.	La plastification	17
1.2.	Procédés d'élaboration.....	21
2.	Propriétés des films de gélatine.....	24
2.1.	Propriétés mécaniques en traction	25
2.1.1.	Influence de la plastification.....	26
2.1.2.	Influence de l'origine de la gélatine	26
2.1.3.	Influence du Bloom.....	27
2.1.4.	Influence des conditions de séchage	28
2.2	Propriétés thermiques.....	29

Chapitre III : Domaines d'application des films a base de gélatnie

1.	Domaine alimentaire.....	33
1.1.	Emballages biodégradables et comestibles à base de gélatine	33
1.2.	Application de la gélatine en tant qu'agent d'encapsulation de molécules actives	34
2.	Industrie de la photographie.....	35
3.	Domaine pharmaceutique	36
3.1	Les capsules de gélatine	37
3.2	Les substituants du plasma	37
3.3	L'encapsulation des vitamines	38
3.4	L'immobilisation.....	38
4.	Limites des applications de la gélatine en tant que film d'emballage et d'enrobage	39

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel et méthodes

1. L'objectif.....	41
2. Extraction de gélatine	41
2.1 Préparation des échantillons.....	41
2.2 Prétraitement de la peau	42
2.3 L'extraction de la gélatine	43
3. Préparation des films	45
4. Étude des caractéristiques des films	46
4.1 Epaisseur des films	46
4.2 Détermination du pouvoir gonflant.....	47
4.3 Taux d'humidité :.....	47
4.5 Piégeage du radical de DPPH'	47
5.5 L'activité antimicrobienne	48

Résultats et Discussion

1. Taux optimal de glycérol.....	50
2. Epaisseur des films	51
3. Gonflement de film.....	52
4. Le taux d'humidité.....	53
5. L'activité antioxydante (DPPH)	54
6. Activité antibactériennes	55
Conclusion	56

Introduction

Le camelin occupe une place prépondérante dans les vies économique et sociale des communautés sahariennes et steppiques. Il revêt une importance particulière du fait qu'il évolue dans des milieux où l'existence d'autres alternatives d'élevages seraient aléatoires et onéreux (**Senoussi et al., 2017**).

Bien que sa réputation soit peu productive, le dromadaire possède un certain nombre d'atouts essentiels (**Faye et al., 2014**). Son élevage suscite donc, une activité socioéconomique intéressante, vu qu'il représente un atout incontestable dans la sécurisation alimentaire des régions désertiques et arides.

Les statistiques de 2019 révèlent que l'effectif camelin algérien est fort de 416 519 têtes confinées, dans trois aires principales d'élevage (Sud-est, Sud-ouest et extrême Sud) où les troupeaux sont caractérisés par une prédominance de sujets femelles et un nombre important de chamelons, en comparaison aux mâles adultes, montrant tout l'intérêt accordé par les éleveurs pour sauvegarder et promouvoir l'élevage camelin (**Redjeb et al., 2022**).

En Algérie, l'élevage camelin a toujours joué et joue encore un rôle estimable dans le développement de l'économie régionale, des zones arides, grâce à sa poly fonctionnalité, de part une gamme variée de biens (viande, lait, poil et peau) et de services (selle, bât, loisir).

En effet, la peau cameline est considérée comme une filière marginalisée, à laquelle les éleveurs n'accordent pas ou peu d'importance à son exploitation, comme en témoigne le taux très élevé de rejet de ce coproduit, au niveau des abattoirs du Sud Algérien. Bien qu'il soit source potentielle de gélatine, il serait nécessaire de tenter sa valorisation. À défaut d'être un déchet susceptible de polluer l'environnement, la peau du dromadaire peut être utilisée comme une source alternative pour la production de gélatine. (**Redjeb et al., 2022**).

La gélatine est un polymère qui présente une structure complexe et une grande variété de groupes fonctionnels qui lui donnent des propriétés filmogéniques très intéressantes pour la fabrication des films biodégradables.

L'usage des polymères naturels communément appelés biopolymères connaît un développement remarquable depuis ces dernières années en raison de leurs nombreuses applications notamment commes matériaux d'emballage (**Avena-Bustillos et al., 1997**) ou agents

d'enrobage (Tapia et al., 2007). Leurs structures chimiques présentent des propriétés particulièrement intéressantes dont la plus utilisée est la biodégradabilité (Jo et al., 2005). Ce sont donc des matériaux aptes à subir un processus de dégradation sous l'action de phénomènes physicochimiques.

L'utilisation d'un film biodégradable permettrait le remplacement définitif des sacs d'emballage plastique qui ne sont pas recyclés et sont donc une source non négligeable de pollution. De plus, ces sacs d'emballage plastique provoquent la mort de nombreux animaux marins, dont certaines espèces sont en voie d'extinction.

En 2011, environ 265 millions de tonnes de plastiques ont été fabriquées à travers le monde, ce qui correspond à une production de 8400 kg par seconde, et leur production ainsi que leur consommation continuent d'augmenter. La majorité de ces plastiques sont fabriqués à partir de pétrole brut, et une augmentation de leur production entraîne une augmentation de la demande en pétrole. Les déchets générés par ces plastiques entraînent une pollution environnementale grave. Une stratégie envisagée pour résoudre ce problème consiste à recycler intégralement les déchets issus des matériaux polymères dérivés du pétrole. Toutefois, le recyclage de ces matériaux est limité et consomme une quantité considérable d'énergie. (ChatGPT., 2023)

Par conséquent, l'utilisation de biopolymères naturels qui sont facilement biodégradables permettrait de résoudre ces problèmes. C'est dans ce contexte qu'on observe actuellement un regain d'intérêt pour le développement de matériaux biodégradables issus de biopolymères naturels.

Dans ce contexte, la gélatine cameline se révèle un candidat de choix. En effet, elle provient de l'hydrolyse du collagène, la protéine la plus abondante sur terre, qui est un constituant notamment de la peau et des os. Le collagène est de plus un sous-produit abondant et économique de l'industrie agro-alimentaire. La gélatine a été largement utilisée dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques mais la crise de la vache folle et le développement des marchés halal, casher et végétarien incitent les industriels à remplacer la gélatine issue de mammifères par d'autres agents tels que l'agar-agar ou les alginates. Dans ce cadre, l'utilisation de la gélatine comme matériau, ou bioplastique, devient pertinente.

Introduction

Afin de diminuer la fragilité des films à base de gélatine, l'incorporation des agents plastifiants comme le glycérol, le poly (vinylalcool) ou le poly éthylène glycol a été reportée **(Biscarat et al., 2015)**.

Dans ce but, un agent plastifiant (glycérol) a été utilisé avec différentes concentrations pour améliorer les propriétés mécaniques des films préparés à base de la gélatine cameline.

Objectifs

- Déterminer l'effet de l'âge et des conditions d'extraction de la gélatine (temps et température) sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des films à base de gélatine cameline.
- Optimiser le taux d'incorporation de glycérol dans la préparation des films.

Problématique:

Peut-on préparer des films biodégradables utilisables dans les domaines pharmaceutiques et alimentaires ?

Hypothèses:

- Préparation des films bio-dégradable à base de gélatine cameline étant une opération coûteuse à cause de l'extraction de gélatine coûteuse comparativement à un faible rendement, pouvant constituer ainsi une véritable contrainte limitant l'investissement dans ce créneau.
- L'incorporation des agents plastifiants (glycérol) améliorera la propriété mécanique et physico-chimiques des films.

Chapitre I
Généralité
sur la
gélatine

1. Introduction

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

2. Le collagène

Représentant un tiers des protéines totales chez les mammifères, le collagène est une protéine fibrillaire, son rôle est primordial dans le développement des tissus, il se présente sous la forme de fibres caractérisées par une forte résistance mécanique, protégeant ainsi les muscles contre de trop fortes tensions. La composition chimique du collagène varie avec son origine (**Farris et al., 2009**).

Cependant, on retrouve chez toutes les espèces des similitudes qui expliquent sa fonction de tissu conjonctif et le maintien de sa structure tridimensionnelle. L'unité de base du collagène est le tropocollagène, triple hélice droite de 300 nm de longueur (**Figure 01**). Le tropocollagène comprend 3 chaînes polypeptidiques α de 100 000 g.mol⁻¹, organisées en hélice avec environ 3 acides aminés par tour. Il existe plusieurs types de chaînes α différant par leur composition en acides aminés dont les combinaisons sont à l'origine des différents types de collagènes.

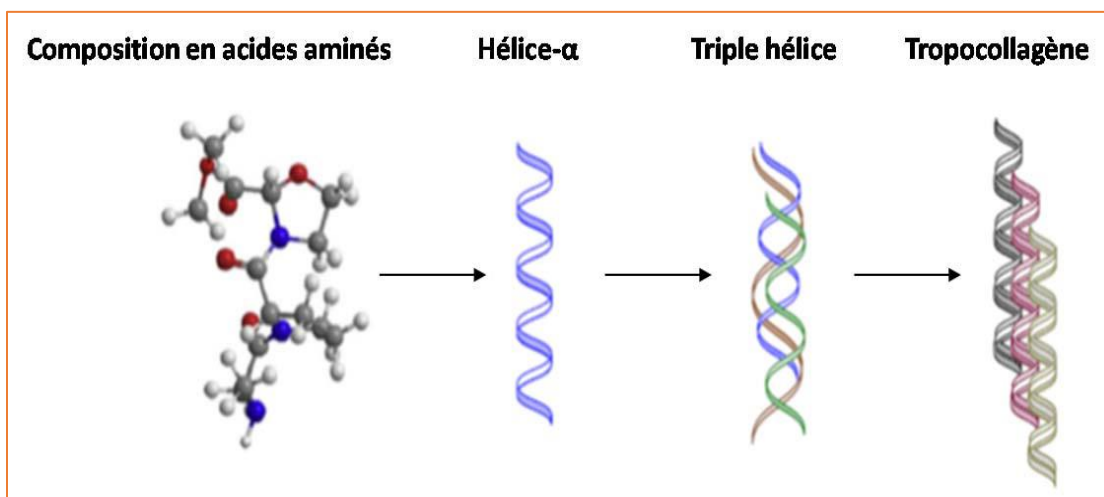


Figure 1: La triple hélice de collagène (Farris et al., 2009)

3. Du collagène à la gélatine

La conversion du collagène en gélatine soluble est achevée par un chauffage en milieu acide ou basique (**Karim et Bhat, 2009**). La solubilisation thermique du collagène est due au clivage, de certaines liaisons covalentes inter et intramoléculaire de la protéine. De plus, certaines liaisons amides, au niveau de la chaîne élémentaire de la molécule du collagène sont hydrolysées (**Bailey et Light, 1989**).

Le processus d'extraction influe sur la longueur des chaînes polypeptidiques et sur les propriétés fonctionnelles de la gélatine résultante. Cette influence est due aux différents paramètres d'extraction (la température, le temps et le pH), le prétraitement, la composition et la qualité de la matière première. En outre, la gélatine produite possède une composition variable avec des propriétés spécifiques, selon l'application désirée (**de Wolf, 2003**).

Tous les procédés industriels adoptés pour l'extraction des gélatines sont constitués principalement de trois étapes présentées, dans ce qui suit et récapitulé dans la figure 02.

3.1 Prétraitement

Trois différents procédés sont utilisés pour préparer la matière première à l'extraction (préhydrolyse du collagène).

3.1.1 Traitement acide :

Ce traitement est appliqué pour une matière première peu réticulée connue, le collagène de la peau de porc et des poissons. Les peaux sont lavées et trempées dans une solution diluée d'acide minérale (pH entre 3,5 et 4,5). Le traitement s'effectue à température ambiante et dure entre 10 et 48 heures. Grâce à un gain de temps considérable, le procédé acide permet donc une réduction importante des coûts de production. La gélatine obtenue, après un prétraitement en milieu acide est appelée gélatine de type A. Le procédé acide étant relativement court, il n'y a pas de modification de la séquence primaire du collagène. Le point isoélectrique du collagène et de la gélatine A sont donc identiques ($\text{pH} = 9,5 > \text{pI} > \text{pH} = 6$). (**Portier, 2017**)

3.1.2 Traitement alcalin :

Ce traitement est utilisé pour des tissus densément réticulés. Le taux de réticulation inter et intra chaîne du collagène dépend de l'âge de l'animal ; plus une bête est âgée et plus le collagène de ses tissus est réticulé. Ce taux de réticulation varie également en fonction des tissus. (**Portier, 2017**)

Un tissu comme l'os, soumis à de très fortes contraintes mécaniques et constitué d'une matrice organique dense et organisée (**Eckes, 2010**) présente un taux de réticulation du collagène bien plus élevé, que celui de la peau. Afin d'extraire la gélatine de ces tissus, il est nécessaire de cliver ces liaisons covalentes, entre les chaînes de collagène. Cependant, cette opération doit être effectuée en préservant au maximum l'intégrité des chaînes α . (**Grinnell, 2003**).

Les industriels ont développé un procédé alcalin, permettant de rompre efficacement la réticulation des tissus densément réticulés, tel que l'osséine ou la peau de bœuf. Le prétraitement en milieu alcalin consiste à immerger l'osséine ou les peaux, dans du lait de chaux (pH 12), à 20°C (température contrôlée), pendant 6 à 12 semaines. On effectue ensuite, une étape de lavage à l'eau, sur des tapis vibrants, avant de débiter l'étape d'extraction. La gélatine obtenue, après un prétraitement en milieu alcalin, est appelée gélatine de type B. (**Portier, 2017**)

3.1.3 Traitement enzymatique :

Il est relativement nouveau et présente des avantages, comparé au traitement alcalin ; le processus est rapide, le rendement est pratiquement plus élevé, la gélatine est plus pure et les propriétés physiques de la gélatine obtenue sont meilleures (**Foret, 2003**).

3.2 Extraction de la gélatine :

Après l'étape de prétraitement, on passe à l'extraction de la gélatine. Les morceaux de peau et d'osséine sont successivement immergés dans des solutions d'eau chaude acidulée, de température croissante (de 55 à 100°C). La matière subit ainsi, une suite de 5 à 6 extractions, chacune d'elle, durent plusieurs heures. Au cours de ces étapes, le collagène est alors dénaturé et hydrolysé, libérant ainsi la gélatine, dans l'eau de cuisson, on obtient un bouillon de gélatine. La composition du bouillon de gélatine dépend fortement de la température du bain de cuisson. Le bouillon issu du premier bain ($T = 55^{\circ}\text{C}$) contient les chaînes les plus longues, qui donneront les

gels les plus résistants. C'est une solution claire, contenant peu de molécules contaminantes (glucides, lipides, protéines...etc.). À l'inverse, le dernier bouillon (100°C) contient les chaînes de collagène les plus dégradées, formant les gels les plus faibles. De plus, la proportion en molécules contaminantes y est la plus élevée, donnant au bouillon une couleur orangée et un aspect turbide. Par conséquent, chaque bain d'extraction contient une gélatine aux propriétés physico-chimiques différentes. Chacun de ces « lots » de gélatine trouve son application. (Portier, 2017).

3.3 Pasteurisation et filtration

La pasteurisation a pour but de détruire un maximum de germes, sur un échangeur à plaques, chauffé à la vapeur à 125°C et refroidi ensuite, à une eau à 60°C. La filtration permet ensuite de clarifier les « jus » de gélatine. (Abossolo, 2010)

3.4 Déminéralisation de la gélatine :

Elle a pour but d'éliminer dans un bouillon de gélatine les cations et anions. Le bouillon de gélatine passe, au travers de deux colonnes cationique et anionique. (Abossolo, 2010)

3.5 Concentration :

Le but de la concentration est d'augmenter la teneur en gélatine, en évaporant l'eau, et ainsi obtenir un bouillon qui gélifie, à 30°C. Le bouillon arrive à l'étape, d'une concentration à 7% de gélatine et ressort avec une concentration en gélatine de l'ordre de 45%. (Abossolo, 2010)

3.6 Séchage :

Le but de cette étape étant d'abaisser le pourcentage d'humidité de la gélatine, le gel est extrudé, sous forme de filaments ou de « nouilles », pour augmenter sa surface d'échanges et favoriser ainsi, son séchage en continu, sous courant d'air filtré (Figure 03). Les « nouilles » séchées (10-15% d'humidité) sont ensuite broyées, avant de subir des contrôles au laboratoire. (Abossolo, 2010)

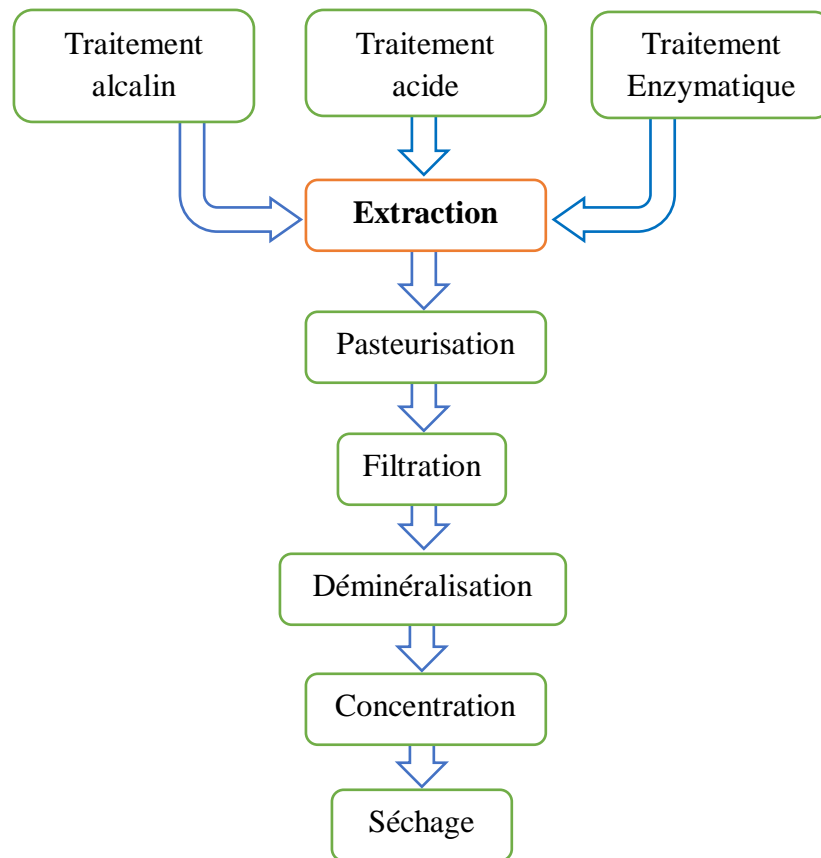


Figure 2: Procédé d'extraction de la gélatine

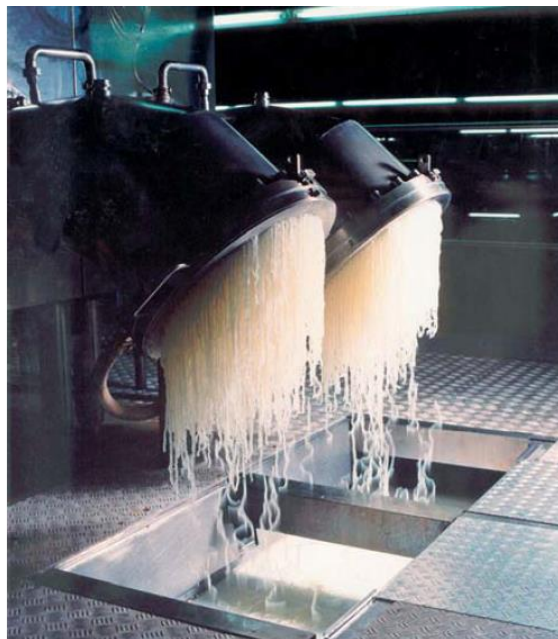


Figure 3: Nouilles de gélatine (Gelatin Handbook)

4. La gélatine

4.1. Structure de la gélatine

La gélatine est une protéine issue de la dénaturation du collagène, la protéine la plus répandue du règne animal puisqu'elle se trouve dans les tissus conjonctifs tels que la peau, les os, les cartilages et les tendons. Le terme collagène désigne en réalité toute une famille de protéines regroupant 27 types différents suivant son origine (**Schrieber et al. 2007**). Plusieurs facteurs influencent fortement les propriétés de la gélatine : l'origine (porcine, bovine...), l'âge de l'animal, le type de collagène et la méthode de fabrication (**Ledward 1986**).

Le collagène se présente sous la forme de fibres stabilisées par des liaisons intra et intermoléculaires (**Dickerson et al. 1969**). Ces fibres sont constituées de bâtonnets eux-mêmes formés de trois chaînes polypeptidiques organisées sous forme de triples hélices droites, le tropocollagène (**Figure 04**).

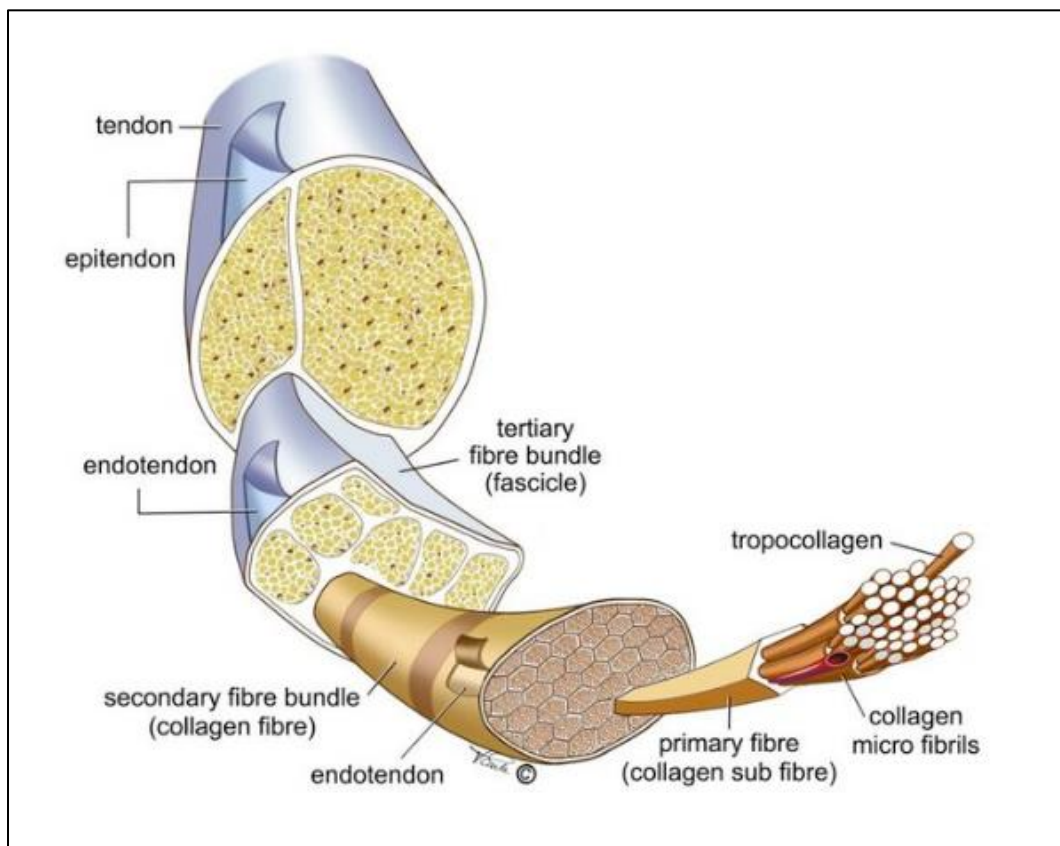


Figure 4 : Organisation des fibres de collagène (Vicky Earle, Medical Illustration)

Gómez-Guillén et al., (2002) signalent que la plupart des hydrocolloïdes sont des polysaccharides, tandis que la gélatine est une protéine digestible (contenant tous les acides aminés essentiels, à l'exception du tryptophane. Sa composition en proline et en hydroxyproline peut varier d'une espèce, à une autre (**Schirber et Gareis, 2007**).

4.1 La structure primaire

Rbii (2010) révèle que la structure primaire est semblable à celle du collagène. L'analyse de la variation de la composition en acides aminés des gélatines, en fonction du prétraitement, démontre d'une manière générale, que le prétraitement acide modifie peu, la composition en acides aminés de la gélatine par rapport au collagène dont elle dérive. Et que le prétraitement alcalin transforme les résidus asparagine et glutamine en acides aspartique et glutamique. (**Tableau 01**).

Tableau 1: Comparaison des compositions types en acides aminés des gélatines de type A, de type B et du collagène ; exprimées en résidus pour 1000 résidus d'acides aminés (Rose, P.I., 1987)

Classes d'acides aminés	Acides aminés	Gélatine type A	Gélatine type B	Collagène (Type I)
R Hydrophobe	Alanine	112	117	114
	Hydroxyproline	91	93	104
	Isoleucine	10	11	11
	Leucine	24	24,3	24
	Méthionine	3,6	3,9	5,7
	Phénylalanine	14	14	13
	Proline	132	124	115
	Tryptophane	-	-	-
	Valine	26	22	22
R polaire non chargé	Glycine	330	335	332
	Asparagine	16	0	16
	Glutamine	25	0	25
	Sérine	35	33	35
	Thréonine	18	18	17
	Cystéine	-	-	-
	Tyrosine	2,6	1,2	4,4
R Chargé > 0	Arginine	49	48	51
	Histidine	4	4,2	4,4
	Hydroxylysine	6,4	4,3	5,4
	Lysine	27	28	28
R Chargé < 0	Acide Aspartique	29	46	29
	Acide Glutamique	48	72	48

On peut constater que la gélatine est composée d'un certain nombre d'acides aminés hydrophobes (proline, leucine) et hydrophiles (sérine, arginine...etc.), qui lui confèrent un caractère amphiphile (Rbii., 2010).

4.1 La structure secondaire :

Selon l'origine de la matière première et le type de traitement qui lui est appliqué, la dénaturation du tropocollagène, en gélatine peut fournir trois types de molécules. Les chaînes $\alpha 1$ et $\alpha 2$, les chaînes β qui sont issues de l'association entre une chaîne $\alpha 1$ et une chaîne $\alpha 2$ ($\beta 11$; $\beta 12$), et des chaînes γ , oligomères de 3 chaînes α ($\gamma 112$).

Les chaînes α , β et γ se différencient par leurs masses moléculaires moyennes respectives de 100 000, 200 000 et 300 000 g.mol⁻¹ (Figure 05), donnant lieu à un mélange de fragments de différents poids moléculaires. (Rbii., 2010)

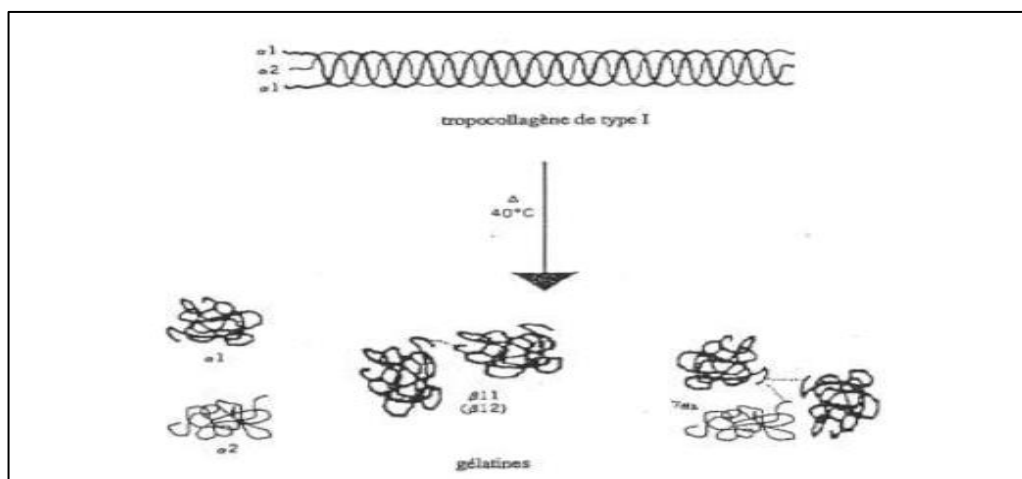


Figure 5: La structure secondaire

5. Origine de la gélatine

La peau de porc est la matière première, la plus utilisée pour la production de gélatine, dont est issue environ 46% de la production mondiale, suivie de peaux de bovin représentant 29.4% et 23.1% de gélatine est extraite à partir d'os de bovin et de porc. Les autres sources de gélatine sont les volailles et les poissons qui ne représentent que 1.65% de la production mondiale (Karim et Bhat, 2009). (Figure 06).

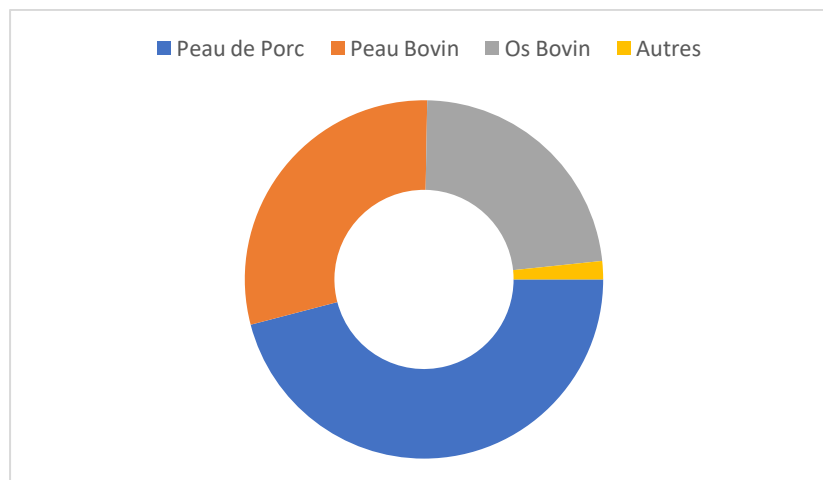


Figure 6 : Source de la gélatine (Karim et Bhat., 2009)

6. Production de la gélatine

A l'avenir, l'intérêt de la gélatine ne sera pas, exclusivement réservé aux applications classiques ; de nouvelles utilisations dans les soins médicaux et dans les domaines techniques spécialisés se traduiront par l'utilisation de gélatine et d'hydrolysats de gélatine (Schrieber et Gareis, 2007).

La production annuelle de gélatine a connu un essor considérable de 1974 à 2005, passant d'une production de 130 000 tonnes/an à plus de 300 000 tonnes/an (Tableau 02).

Tableau 2 : Bilan mondial de la production en gélatine (Milliers de tonnes) (Rbii, 2010)

Année	1974	1990	2000	2005
Europe de l'Ouest	62	83	118	119
Europe de l'Est	12	10	4	7
Amérique du Nord	31	35	57	61
Amérique du Sud	5	21	35	52
Asie	15	38	38	59
Océanie et Afrique	5	6	6	7
Production Total	130	193	258	305

7. Caractéristiques physiques

7.1 Pouvoir gélifiant ou force de gel

La gélatine présente des propriétés gélifiantes, à condition que ses particules soient capables de s'assembler, pour former un réseau tridimensionnel poreux, au sein duquel, le liquide de dispersion est immobilisé.

Pour former ce réseau, les molécules interagissent fortement entre elles, dans des zones limitées appelées, zones de fixation ou zones de jonction. La solidité et le nombre de zones de fixation déterminent les caractères rigides et réversibles d'un gel. (Chène, 2000 ; Martini, 2000)

Parmi les critères les plus importants qui déterminent la qualité de la gélatine, c'est le degré de bloom qui se situe, généralement entre 50 et 300. Il caractérise le filmogène et le pouvoir gélifiant de la gélatine (degré de bloom élevé implique pouvoir gélifiant élevé) (Chène, 2000). Ce pouvoir dépend de la concentration et de la force intrinsèque de la gélatine qui a la capacité de former des gels thermoréversibles, en fonction de la température. Cette propriété est d'importance majeure, pour étudier les applications de la gélatine (Schrieber et Gareis, 2006)

7.1.1 Signification du degré de bloom

C'est la force maximale mesurée, lors de la pénétration d'un cylindre standardisé de ½ pouce de diamètre, à une profondeur de 4 mm, et disposant d'une vitesse de 1 mm/seconde, pour un gel de 6,67% mûré, pendant 18 heures, à 10°C, dans un flacon spécifique à la gélatine.

C'est l'essai préconisé par la pharmacopée, mais il est possible de faire des solutions de concentrations croissantes de la gélatine, à étudier et noter à partir de quelle concentration, il y a prise en gel (Le Hir, 2001)

Quelques exemples d'applications industrielles, selon les blooms, sont mentionnés, dans le **tableau 03**.

Tableau 3 : Exemples de Blooms par application (Rbii., 2010)

Applications	1	Bloom (g)
Guimauves		75-125
Nougats		100-150
Desserts/laitiers industriels		150-250
Capsules molles		120-200
Capsules dures		150-280
Photographie		200-300

7.1.2 Mécanisme de gélification de la gélatine

La pénétration du soluté à l'intérieur de la matrice du gel de gélatine forme, ce qu'on appelle, gel colloïdal semi-solide. Ce phénomène dépend des conditions environnementales, comme le pH, la température, le champ électrique, la lumière, la pression, la force ionique et la nature du solvant. (Galaev et Mattiasson, 2007)

Le mécanisme de gélification peut être exprimé par les étapes suivantes :

- Diffusion du solvant ;
- Agrégation des particules au sein du solvant ;
- Gélification par formations des amas et des réseaux réticulés.

7.1.3 Conditions d'une gélification complète

Selon Chène (2000), pour qu'il y ait complète gélification, des conditions sont indispensables qui se résument dans :

- **La durée** : le gel se forme immédiatement à 10°C, mais 16 heures sont nécessaires, pour atteindre la gélification maximale ;
- **La concentration** doit dépasser 0,8%, au minimum. Cette dernière est appelée la concentration critique de gélification, à un moment où la force de gel est une fonction non linéaire de la concentration ;

- **Le pH et la température** : plus le pH est bas et la température est élevée, plus la formation de gel est faible. Par contre, une fois le gel formé, il est peu sensible à l'acidité ;
- Le cisaillement, avant gélification : il diminue la force de gel ;
- La présence de soluté : le sel diminue légèrement la force du gel, alors que la présence de sucre l'augmente.

Chapitre II

Films à base

de gélatine

1 . Procédés d'élaboration de films de gélatine

1.1. La plastification

Du fait de ses propriétés de gélification, la gélatine présente un caractère filmogène prononcé qui en fait un biopolymère attractif pour la fabrication de films (**Wang et al. 2007**). Différents procédés de mise en forme des solutions filmogènes de gélatine coexistent dans la littérature : coulage, étalement, extrusion. Comme dans l'industrie des plastiques d'origine synthétique, la plupart de ces procédés met en œuvre des adjuvants, notamment des plastifiants.

La plastification consiste en l'incorporation d'un additif qui va abaisser la température de transition vitreuse du polymère. Un plastifiant doit être compatible avec le polymère, peu volatile, ne doit pas détériorer les propriétés mécaniques et de résistance mécanique du polymère. La plastification peut être soit interne, avec modification de la chaîne polymérique, soit externe, il s'agit alors d'un simple mélange. La plastification externe de la gélatine est très utilisée dans l'industrie pharmaceutique où elle rentre dans le cadre de la formulation des capsules. Elle présente l'avantage de rendre plus souple le matériau et ainsi d'améliorer l'écoulement de polymères fondus ou en solution dans les procédés de mise en œuvre.

Le tableau suivant se concentrera sur les plastifiants organiques référencés dans la littérature pour avoir été testés spécifiquement pour la gélatine (**Tableau 04**) :

Tableau 4 : Nature et quantité des plastifiants utilisés pour les différents types de gélatine

Origine de laGélatine	Plastifiant		Référence
	Nature	Quantité	
Bovin	Glycérol	3% w/w	(Ortiz-Zarama et al. 2014)
		0-100% w/w	(Rivero et al. 2010)
		4.5% w/w	(Carvalho et al. 2004)
		0-1% w/w	(Coppola et al. 2012)
	Sorbitol	40% w/w	(Nur Hanani et al. 2012)
		30% w/w	(Martucci et al. 2012)
		15-65% w/w	(Sobral et al. 2001)
Acides gras	10% w/w	(Bertan et al. 2005)	
Porc	Glycérol	40% w/w	(Nur Hanani et al. 2012b)
		0-45% w/w	(Bergo et al. 2007)
		25/65% w/w	(Thomazine et al. 2005)
		0,6 et 8% w/v	(Park et al. 2008)
	Sorbitol	15-65% w/w	(Sobral et al. 2001)
		25/65% w/w	(Thomazine et al. 2005)
		0,6 et 8% w/v	(Park et al. 2008)
Poisson	Lécithine de soja Extrait de yucca	10% w/w	(Andreuccetti et al. 2011)
	Glycérol	40% w/w	(Nur Hanani et al. 2012b)
		25% w/w	(Ahmad et al. 2012)
		15% w/w	(Jridi et al. 2013)
		15-30% w/w	(Krishna et al. 2012)
	Sorbitol	30% w/w	(Carvalho et al. 2008)

De très nombreuses études ont été consacrées au glycérol et au sorbitol. Ces deux molécules présentent l'avantage d'être solubles dans l'eau et comestibles. Cependant leur faible masse

molaire limite leur utilisation dans le cadre de films utilisés pour la perméation de gaz sous pression. En effet elles risquent d'être désorbées de la matrice polymère puisqu'elles n'y sont liées que par des interactions faibles.

Pour limiter les risques de modification de la composition des films durant les essais de perméation, tout en conservant un caractère hydrosoluble et non toxique.

Cao et al. (Cao et al. 2009) ont montré les effets plastifiants des PEG (polyéthylène glycol) de masse molaire comprise entre 300 et 20 000 g.mol⁻¹ pour une composition de 20 % w/w, sur les propriétés mécaniques de films de gélatine bovine (**Figure 07**). Ils ont observé une baisse importante du module d'Young (de 30 à 50%) accompagnée d'une hausse de l'élongation à la rupture (de 115 à 170%) caractéristique de la plastification des polymères. Cette plastification s'accompagne d'une diminution importante (de 30 à 50%) de la contrainte à la rupture. Tous ces effets sont d'autant plus importants que la masse molaire du PEG étudié est faible. Ces mêmes effets des PEG de faible masse molaire ont aussi été observés par Jongjareonrak et al. (**Jongjareonrak et al. 2006**).

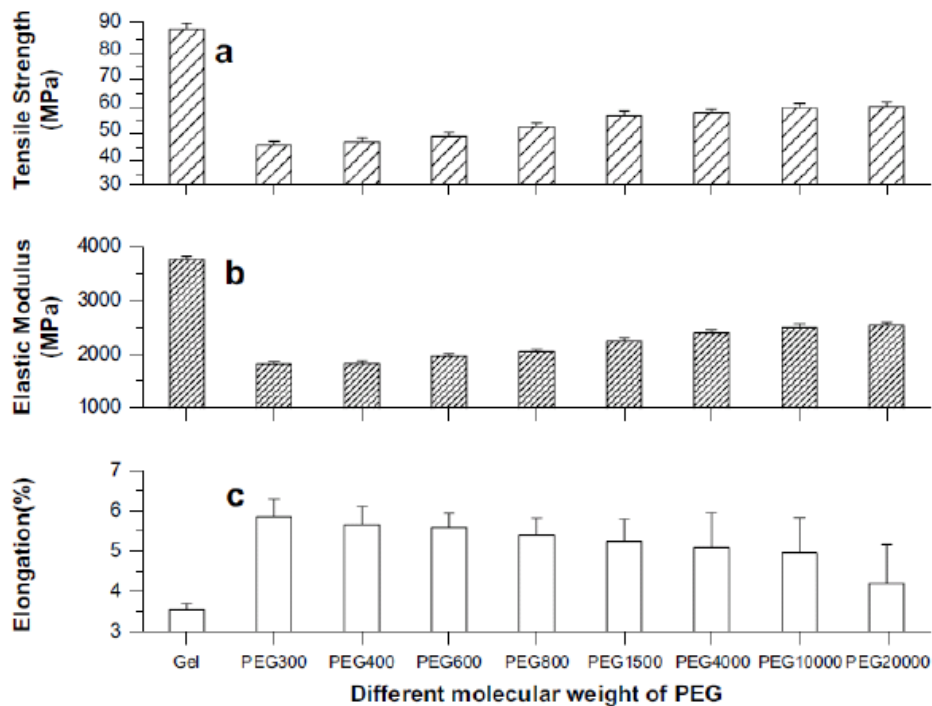


Figure 7: Effet de la masse molaire des PEG sur les propriétés mécaniques de films de gélatine bovine (Cao et al. 2009) : (a) contrainte à la rupture, (b) module d'Young, (c) élongation à la rupture.

Langmaier et al. (2008) ont étudié les propriétés thermiques de films d'hydrolysats de collagène plastifiés avec des PEG de masse molaire 300 à 3 350 g.mol⁻¹. Ils ont étudié l'influence des PEG sur la température de transition vitreuse (T_g) qui est l'indicateur le plus classique de la plastification (**Figure 08**). Ils ont observé que l'ajout de PEG plastifiait le biopolymère en diminuant la T_g et que globalement la diminution de la taille du PEG accentuait la baisse de la T_g. Ils ont également montré que l'augmentation de la quantité de plastifiant ne diminuait pas linéairement la T_g mais que celle-ci présentait une inflexion vers 15% w/w, à la fois pour les PEGs et le glycérol, et atteignait un plateau à partir d'environ 30% w/w de PEG.

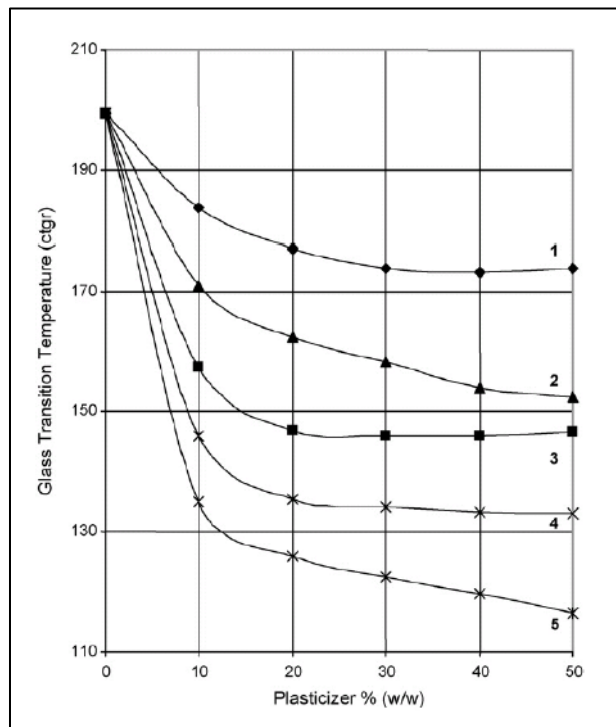


Figure 8 : Effets de la plastification sur la température de transition vitreuse de films d'hydrolysats de collagène (Langmaier et al. 2008) : (1) PEG 3350, (2) PEG 400, (3) PEG 600, (4) PEG 300 et (5) glycérol.

Les groupes hydroxyle polaires présents le long des chaînes de PEG développent des interactions plastifiant/polymère via des liaisons hydrogène qui remplacent, en partie, les interactions polymère/polymère (**Yang et al. 2000**). La capacité à former des liaisons hydrogène des PEG est dirigée par de nombreux facteurs dont la concentration en groupes hydroxyle, la taille du polymère, sa solubilité ou sa polarité. La formation de liaisons hydrogène diminue avec l'augmentation de la masse molaire des PEG car leur polarité et leur solubilité baissent, défavorisant les interactions avec les chaînes polymères (**Turhan et al. 2001**).

1.2. Procédés d'élaboration

Deux grandes familles de procédés existent pour produire des films de gélatine. La première regroupe les techniques dites en solvant qui consistent à fabriquer une solution de polymère et de le mettre en forme soit par coulage : dans un moule (**Jridi et al. 2013**), entre deux plaques (**Coppola et al. 2012**) ou dans une boîte de Pétri (**Nur Hanani et al. 2012b**) ; soit par casting où la solution est activement étalée sur un support. Les films obtenus sont ensuite séchés en conditions ambiantes ou avec de l'air chaud, sous ondes infra-rouge ou par des micro-ondes (**Dangaran et al. 2009**).

Les conditions de séchage affectent significativement les propriétés finales des films protéiques telles que leur aspect macroscopique, leur morphologie, leurs propriétés mécaniques (**Perez-Gago et al. 2000**).

La deuxième famille de procédés concerne les techniques d'extrusion. La gélatine solide (poudre ou résine) est extrudée avec des installations simples (**Park et al. 2008**) ou à double vis (**Krishna et al. 2012**) avec l'ajout de glycérol ou sorbitol comme plastifiant. La vitesse et la température de l'extrusion influencent fortement les propriétés des films obtenus. Cette étape d'extrusion est régulièrement couplée avec une étape de mise en forme finale des films par moulage-compression (compression-molding) ou pression à chaud (heat-pressing).

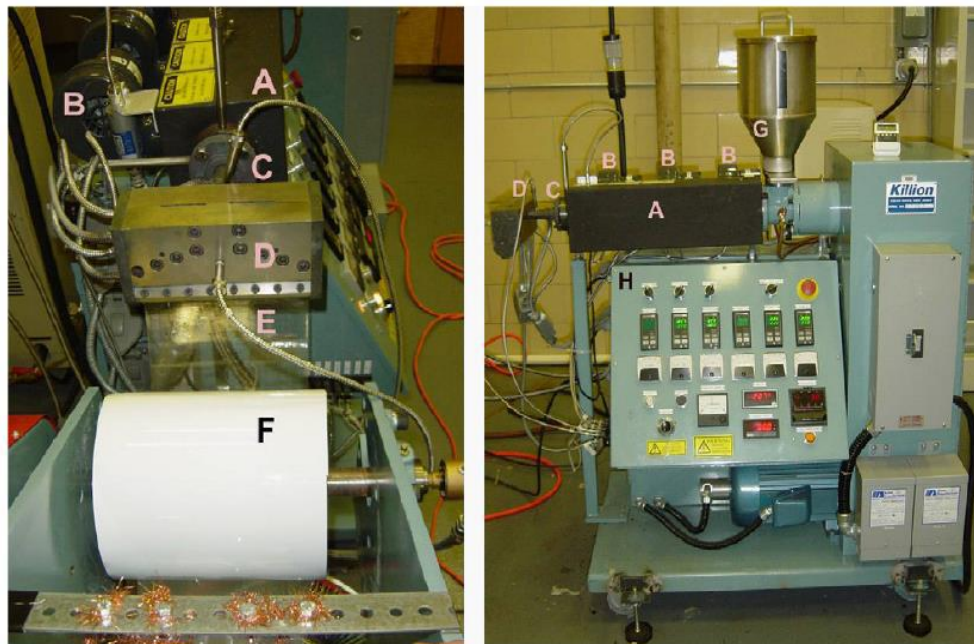


Figure 9 : Extrudeuse simple vis utilisée par Park et al. (Park et al. 2008) : (A) cylindre, (B) zone de chauffe, (C) élément de centrage, (D) filière, (E) film de gélatine, (F) bobineuse refroidisseuse, (G) réservoir matière première et (H) panneau de contrôle.

Les procédés en solvant sont beaucoup plus représentés dans la littérature (**Tableau 05**) que ceux par extrusion, du à la difficulté de mise en œuvre des seconds. Cependant l'extrusion est un procédé plus adapté à la production à l'échelle industrielle car il est plus rapide, moins encombrant et moins énergivore (**Nur Hanani et al. 2014**).

Tableau 5: Procédés utilisés pour les différents types de gélatine

Procédé	Gélatine		Référence
	Nature	Quantité	
Casting	Bovine	10% w/w	(Dai et al. 2006a)
		26.5% w/w	(Achet et al. 1995)
		12% w/w	(Cao et al. 2009)
		26.5% w/w	(Achet et al. 1995)
		5% w/w	(Chiou et al. 2009)
Coulage	Bovine	5% w/w	(Chiou et al. 2009)
		7.5% w/v	(Rivero et al. 2010)
		9% w/w	(Ortiz-Zarama et al. 2014)
		4% w/w	(Yakimets et al. 2005)

		10% w/w	(Carvalho et al. 2004)
		1% w/w	(Sobral et al. 2001)
		30% w/w	(Coppola et al. 2012)
	Porcine	2% w/w	(Bergo et al. 2007)
		5% w/w	(Bigi et al. 2004)
		4, 6, 8% w/v	(Nur Hanani et al. 2012)
		1% w/w	(Sobral et al. 2001)
		3% w/v	(Park et al. 2008)
	Poisson	2% w/v	(Carvalho et al. 2008)
		3% w/v	(Ahmad et al. 2012)
		4, 6, 8% w/v	(Nur Hanani et al. 2012)
Extrusion	Porcine	Non-applicable	(Park et al. 2008)
	Bovine	Non-applicable	(Nur Hanani et al. 2012a)
	Porcine		
	Poisson		
	Poisson	Non-applicable	(Krishna et al. 2012)

Park et al. (Park et al. 2008) et Krishna et al. (Krishna et al. 2012) ont comparé l'influence du procédé, coulage ou extrusion, sur les propriétés mécaniques et la température de transition vitreuse (Figure 10). Ils ont travaillé respectivement avec de la gélatine d'origine porcine et de poisson plastifiée avec 20% w/w de glycérol. Si le procédé n'a pas eu d'impact majeur sur la température de transition vitreuse, le choix de l'extrusion a des effets importants sur les propriétés mécaniques. Une forte diminution de la contrainte à la rupture et du module d'Young accompagnée d'une augmentation drastique de l'élongation ont été observées. Ces disparités peuvent être dues aux modifications dans le mécanisme de formation du film, par solubilisation dans l'eau ou par fonte de la gélatine, qui peuvent amener des organisations différentes de la matrice polymérique. De plus l'extrusion favorise l'organisation anisotrope du polymère en orientant les chaînes polymères.

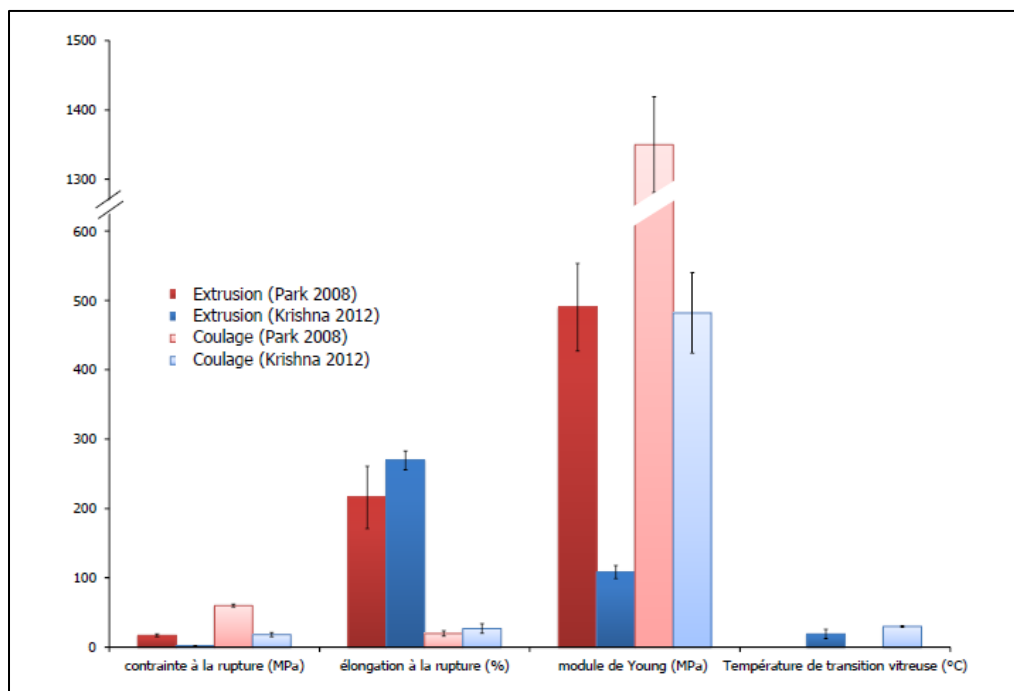


Figure 10 : Influence du procédé d'élaboration des films de gélatine sur les propriétés mécaniques (Park et al. 2008; Krishna et al. 2012) sur la température de transition vitreuse (Krishna et al. 2012)

Le procédé de mise en forme de la gélatine a une grande influence sur les propriétés fonctionnelles finales du film obtenu et cela doit être pris en compte lors du choix de la technique par rapport aux applications visées.

2. Propriétés des films de gélatine

De nombreuses caractérisations structurales et fonctionnelles peuvent être réalisées sur les films de gélatine suivant leur application.

- Les analyses colorimétriques et d'opacité, notamment pour les applications dans le domaine des emballages où la transparence du film est très importante.
- Les propriétés mécaniques autres que celles obtenues par test de traction, comme la résistance à la déchirure, à la perforation...
- La perméabilité à la vapeur d'eau.
- La biodégradabilité des films.

- Leur capacité en tant que support de culture cellulaire, ces tests sont très répandus pour les applications en ingénierie tissulaire.

2.1. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction permettent de déterminer plusieurs caractéristiques mécaniques d'un film par l'établissement du diagramme contrainte vs. Élongation (**Figure 11**) :

- Le module élastique ou module d'Young (E) : la pente de la partie linéaire initiale du diagramme.
- La limite élastique (σ_{pl} et ϵ_{pl}) ou limite du domaine proportionnel.
- La limite du début de la déformation plastique (yielding), qui peut dans le cas des films de gélatine être associée à la limite viscoélastique (σ_y et ϵ_y).
- Les valeurs de contrainte (σ_b) et d'élongation (ϵ_b) à la rupture du film.

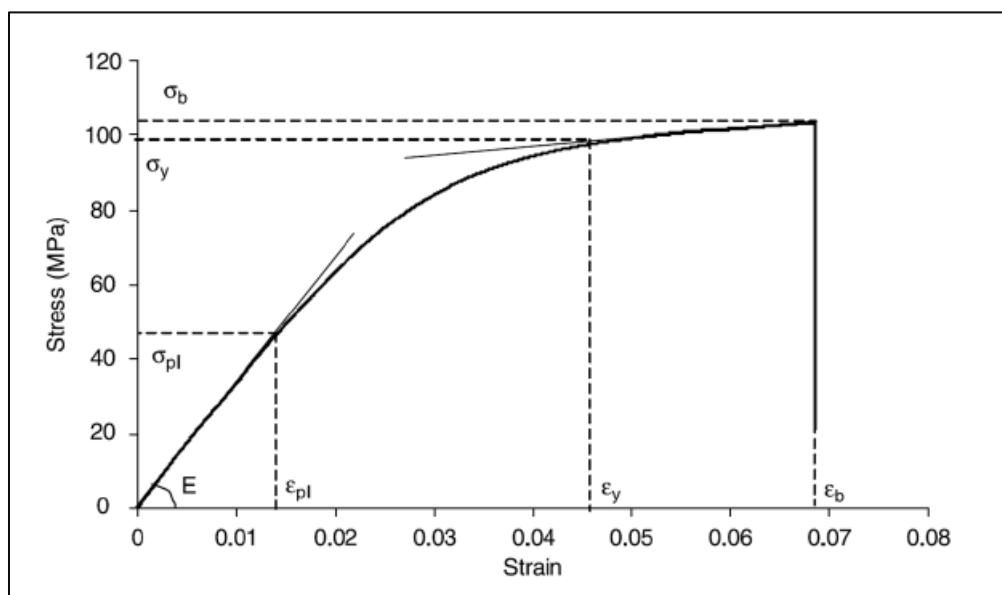


Figure 11 : Diagramme classique contrainte vs. élongation d'un test en traction (Yakimets et al. 2005)

Les propriétés mécaniques des films de gélatine sont très dépendantes de certains facteurs :

- L'épaisseur du film.
- Le procédé de mise en œuvre du film.
- La plastification.
- La réticulation.

- L'origine de la gélatine.
- Le Bloom de la gélatine.
- Les conditions de séchage.

2.1.1. Influence de la plastification

L'utilisation de plastifiants diminue le module d'Young et augmente l'élongation à la rupture (**Figure 12**). La compilation des résultats de la littérature montre que les valeurs obtenues par ce type de test sont très disparates (écart-types importants) particulièrement pour l'élongation à la rupture dont les valeurs vont de 3 à 260% (**Bergo et al. 2007**) et (**Bigi et al. 2004**) pour des films de gélatine porcine non plastifiés.

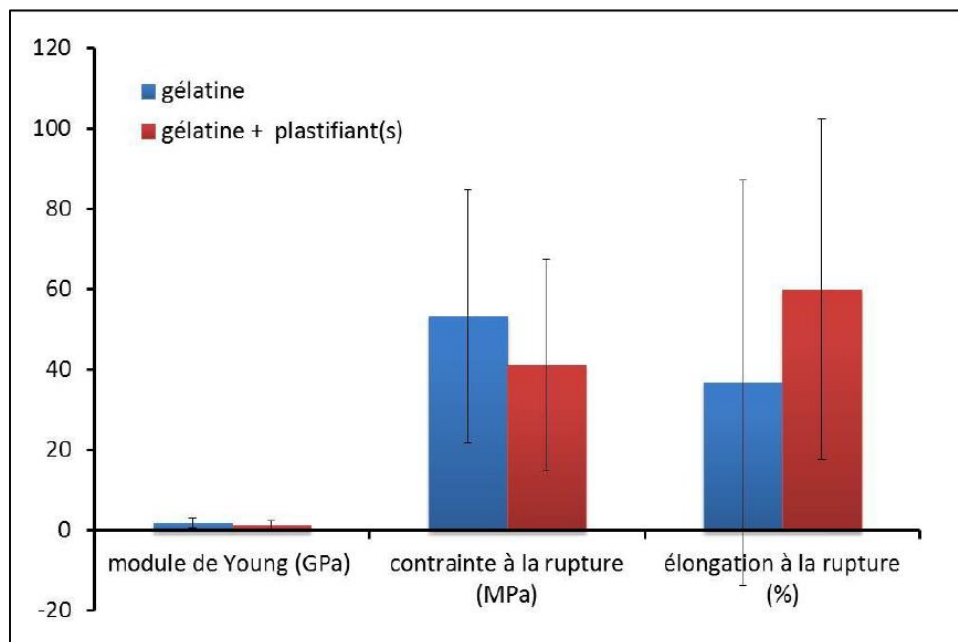


Figure 12 : Valeurs moyennes des propriétés mécaniques des films de gélatine obtenus par procédé en solvant, plastifiés ou non. (Ortiz-Zarama et al. 2014)

2.1.2. Influence de l'origine de la gélatine

L'origine de la gélatine, bovine, porcine ; Chiou et Nur Hanani et al. (**Chiou et al. 2008; Nur Hanani et al. 2012b**) ont comparé les propriétés mécaniques de films à respectivement 5 et 6% de gélatine de différentes origines (**Figure 13**). Si l'origine n'a pas eu d'influence sur le module d'Young, Chiou et Nur Hanani ont observé que les films à base de poisson ont une élongation à la rupture plus faible que ceux originaires de mammifère. En ce qui concerne la contrainte à la rupture, seul Chiou a mis en évidence une différence significative entre les types de gélatine. Ces

différences sont à mettre à la fois sur le compte des compositions en acide aminé des différentes gélatines et leur distribution de masse molaire (Gómez-Guillén et al. 2009).

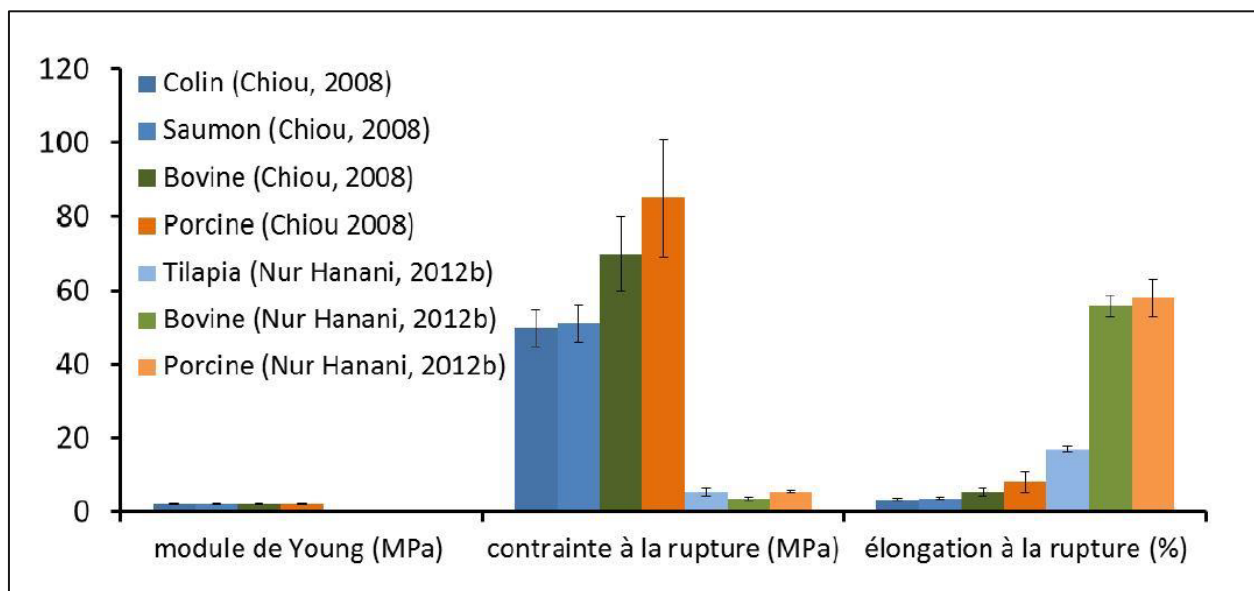


Figure 13 : Influence de l'origine de la gélatine sur les propriétés mécaniques (Chiou et al. 2008; Nur Hanani et al. 2012b)

2.1.3. Influence du Bloom

Le Bloom qui correspond à la rigidité du gel. Bigi et al. (Bigi et al. 2004) ont étudié son influence sur le module d'Young, la contrainte et l'élongation à la rupture (Figure 14). Ils ont observé une augmentation des valeurs de ces trois propriétés avec l'augmentation du Bloom avec une hausse plus prononcée pour le module de Young. Ces résultats ont été mis en relation avec l'augmentation du degré de renaturation avec le Bloom qui rigidifie la structure. En effet plus le nombre de triple hélice est important plus la cristallinité apparente de la gélatine augmente et plus les mouvements des chaînes de polymère sont gênés.

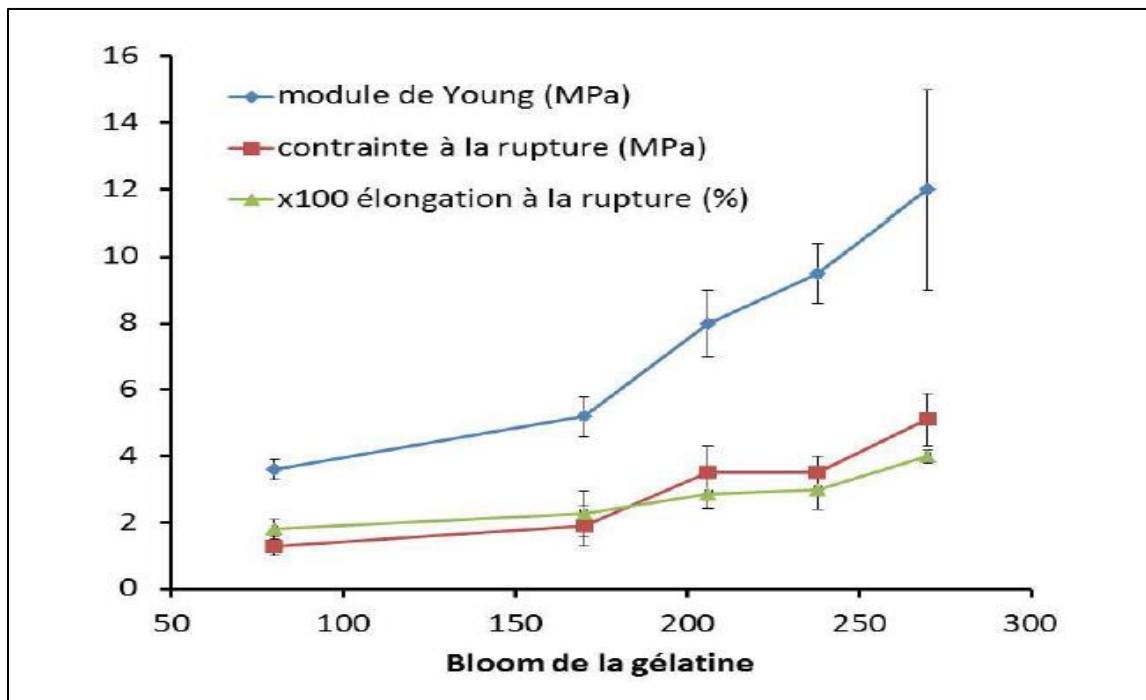


Figure 14 : Influence du Bloom

2.1.4. Influence des conditions de séchage

Les conditions de séchage des films après mise en forme (température, humidité relative). La température de séchage est un paramètre essentiel puisque qu'il va influencer directement sur le degré de renaturation de la gélatine. Chiou (**Chiou et al. 2009**) a mesuré les propriétés mécaniques de films de gélatine de poisson pour quatre températures de séchage. Le module d'Young reste inchangé alors que la contrainte et l'élongation à la rupture diminuent entre 4 et 24°C pour atteindre un palier (**Figure 15**). En effet, si le film est séché au-dessous de la température de gélification (cold-cast), les chaînes de gélatine toujours en solution dans l'eau peuvent se réorganiser sous forme de triples hélices avant l'évaporation de l'eau qui fige la structure dans cette configuration alors que les hot-casted films sont amorphes (**Gómez-Guillén et al. 2002**).

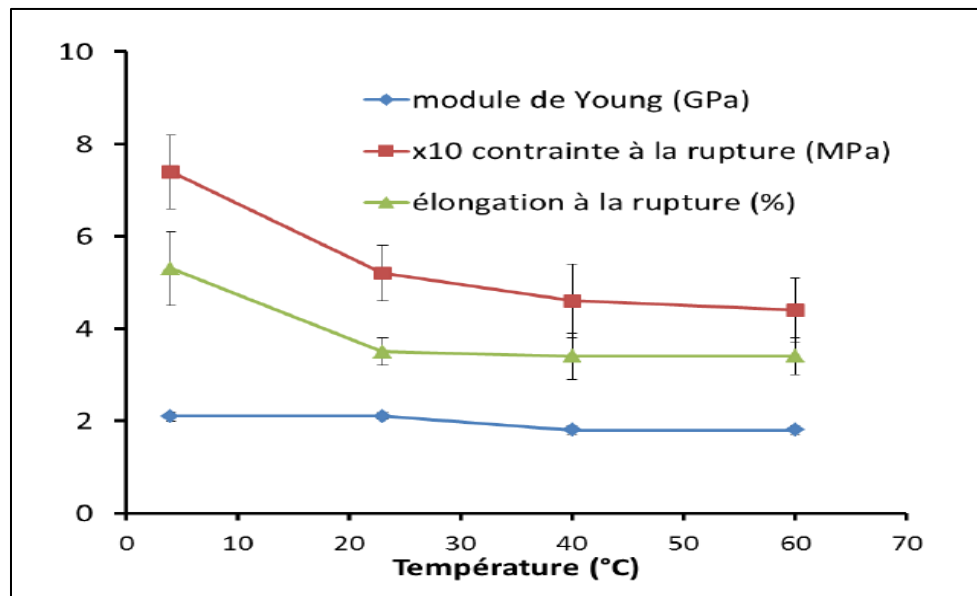


Figure 15 :Influence de la température de séchage des films de gélatine de colin sur les propriétés mécaniques, adapté de (Chiou et al. 2009)

2.2 Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques permet d'obtenir plusieurs informations :

- La température de dégradation qui donne les limites d'utilisation des films.
- La température de transition vitreuse (T_g) qui est essentielle à connaître dans le cas de procédé de mise en œuvre sans solvant (extrusion, molding...) et qui indique la qualité de la plastification, l'addition d'un plastifiant diminuant la T_g .
- L'enthalpie de dénaturation qui permet de calculer le degré de renaturation de la gélatine c'est-à-dire la quantité de triples hélices dans le film.

Comme les propriétés mécaniques, les propriétés thermiques sont dépendantes de l'origine de la gélatine, de la formulation (plastification, réticulation) et des conditions de séchage ce qui rend difficile la comparaison directe entre les données de la littérature. Cependant des tendances sont observables. La température de dégradation d'une gélatine de poisson réticulée avec du formaldéhyde a été mesurée entre 230 et 260°C (Fraga et al. 1985) alors celles de films plastifiés avec 25 et 20% de glycérol, respectivement de poisson et de bœuf, ont été déterminées à respectivement 157°C (Ahmad et al. 2012) et 113°C (Rivero et al. 2010). A titre de référence Rivero et al. ont mesuré la température de dégradation de leur gélatine bovine à 88°C.

L'augmentation de masse molaire par la réticulation ou l'ajout d'interactions faibles par la plastification augmente l'énergie nécessaire pour dégrader la matrice polymère.

Vanin (**Vanin et al. 2005**) a étudié l'effet de l'ajout de polyols sur la température de transition vitreuse de films de gélatine porcine. La température de transition vitreuse diminue avec l'augmentation de la quantité de plastifiant (**Figure 16**). Les différences observées entre les polyols s'expliquent par les différences d'hygroscopicité de ceux-ci. Une corrélation existe entre la quantité totale de plastifiant (polyol + eau) présente dans le film et la température de transition vitreuse. L'eau étant un plastifiant des protéines, il faut tenir compte de sa présence et des interactions qu'elle établit non seulement avec la gélatine mais aussi avec le plastifiant.

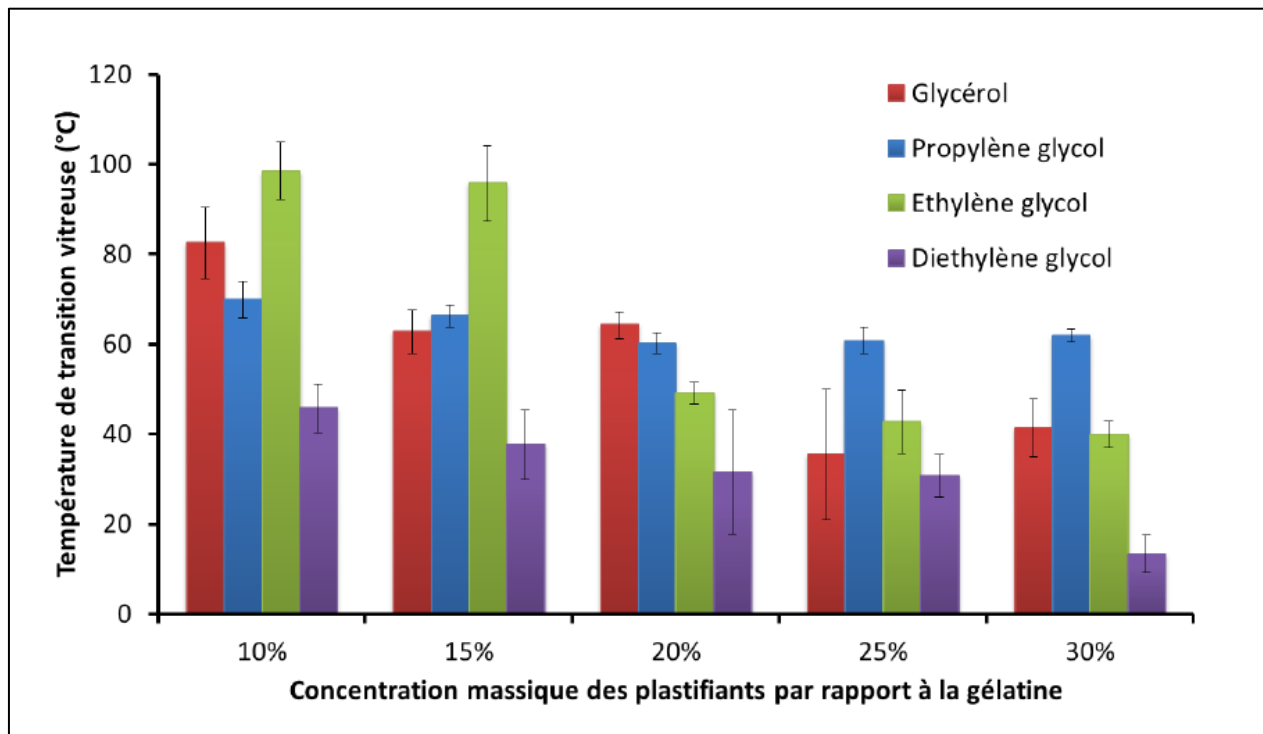


Figure 16 : Influence de la concentration et de la nature des plastifiants sur la température de transition vitreuse de film en gélatine porcine. Adapté de (Vanin et al. 2005)

Un des facteurs structurels essentiels influant sur les propriétés fonctionnelles de la gélatine est la quantité de chaînes polymères organisées sous forme de triples hélices ou degré de renaturation. Alors que les plastifiants de la famille des polyols et l'épaisseur des films n'ont pas d'influence significative sur le degré de renaturation (**Dai et al. 2006**), d'autres facteurs comme les conditions de séchage peuvent considérablement modifier la transition colloïde/triples hélices.

L'influence de la température de séchage sur l'organisation structurale de la gélatine bovine a été étudiée par Dai (**Dai et al. 2006**). Ils ont montré que la quantité de triples hélices diminue de 24% à 0% avec l'augmentation de la température de séchage de 5 à 50°C (**Figure 17**). Si la gélatine est séchée au-dessous ou au-dessus de sa température de gélification, la gélatine a la possibilité ou pas de figer sa structure sous forme de triples hélices avant l'évaporation de l'eau.

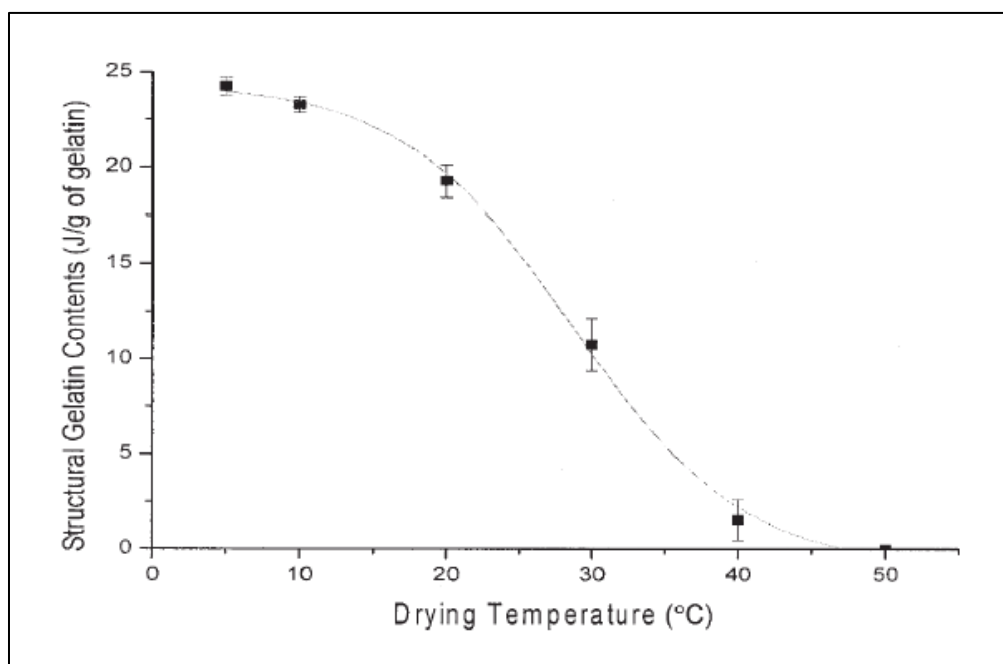


Figure 17 : Influence de la température de séchage sur le degré de renaturation de films de gélatine bovine (Dai et al. 2006)

Le degré de renaturation est fortement lié aux interactions avec l'eau, puisque les triples hélices sont structurées par l'eau liée par liaisons hydrogène. Dai (**Dai et al. 2006**) a montré que pour un séchage entre 30 et 65% d'humidité relative, le degré de renaturation n'affiche pas de variation supérieure à 5%. Par contre Yakimets (**Yakimets et al. 2005**), après avoir séché les films à 45±5% d'humidité, les a réhydratés dynamiquement puis a mesuré par DSC l'enthalpie de dénaturation des films (**Figure 18**). La formation de triples hélices est favorisée pour une teneur en eau des films entre 7,6 et 14%, cette gamme correspond à l'eau de structure, en deçà il n'y pas assez d'eau pour stabiliser toutes les triples hélices, au-dessus l'eau en excès réorganise la structure en faveur de la forme colloïdale.

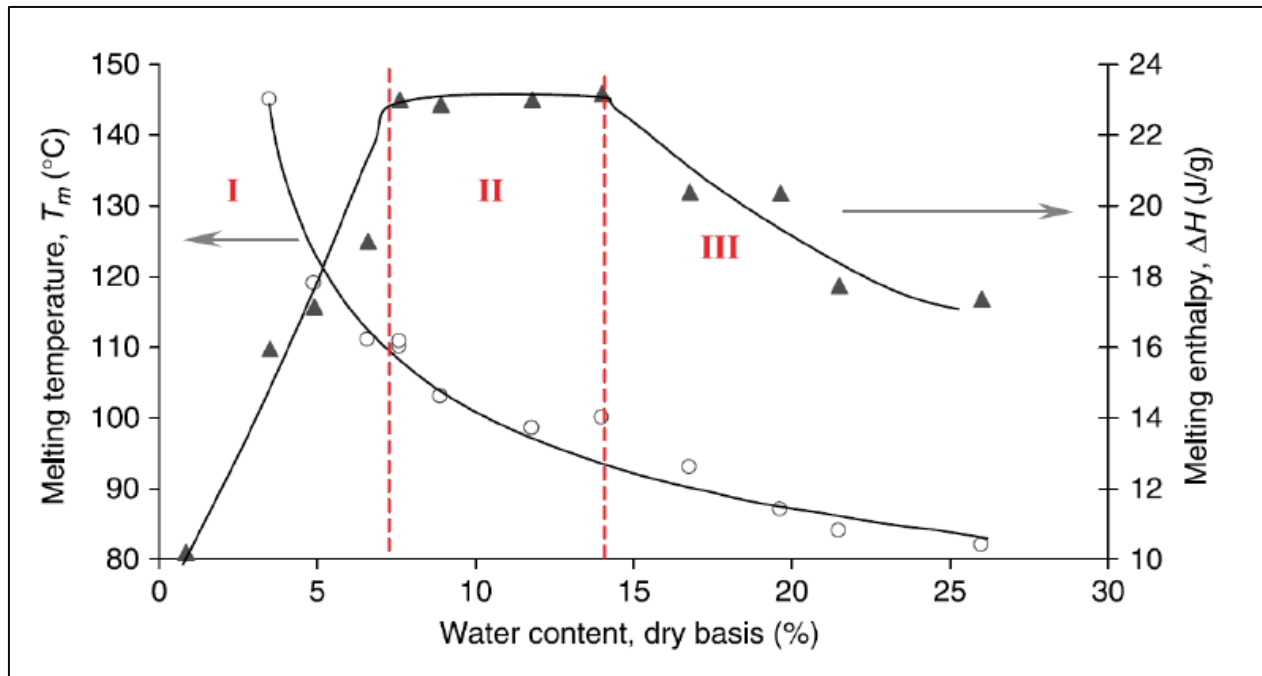


Figure 18: Influence de quantité d'eau présente dans des films de gélatine bovine sur l'enthalpie et la température de dénaturation (Yakimets et al. 2005)

Chapitre III

Domaines

d'application des

Films à base de

gélatine

La propriété gélifiante de la gélatine est la plus connue et la plus utilisée. Le marché de la gélatine est axée principalement vers le pharmaceutique, l'alimentaire et le photographique.

1. Domaine alimentaire

La gélatine, un polymère naturel également considéré comme un sous-produit de l'industrialimentaire, possède un grand nombre d'applications comme films biodégradables et comestibles. La forte abondance de la gélatine à des coûts relativement bas, ajouté à sa biodégradabilité, à ses excellentes propriétés filmogènes, ses bonnes propriétés barrière à l'oxygène et aux arômes ont fait de cet hydrocolloïde un bon matériau pour des applications en emballages comestibles (Cao et al., 2007) ou emballages actifs (Gomez-Guillen et al., 2009).

1.1. Emballages biodégradables et comestibles à base de gélatine

La gélatine est soluble dans l'eau, ce qui permet d'obtenir des films par refroidissement et séchage d'une solution aqueuse. Ces films sont transparents, flexibles, résistants et imperméables et peuvent être utilisés comme enrobage superficiel pour protéger les aliments contre la lumière et l'oxygène (Gennadios et al., 1994). Ces auteurs ont montré que la gélatine peut être utilisée comme film d'emballage et d'enrobage appliqué sur les viandes afin de réduire le taux de transfert de gaz et d'humidité favorisant ainsi une longue durée de conservation. Dans ce domaine, des emballages comestibles à base de mélanges de gélatine avec des constituants amylacés ont été récemment commercialisés (Arvanitoyannis et al., 1997). L'application d'enrobage à base de gélatine sur des morceaux de viande congelés utilisés comme garniture de pizza, permet de réduire d'une façon considérable le risque d'oxydation et le changement de couleur durant le stockage (Villegas et al., 1999). Cependant, les films de gélatine restent moins résistants que ceux élaborés à partir de collagène. Aujourd'hui, les films de collagène reconstitués ou régénérés ont plus d'applications commerciales dans l'industrie de la viande. Ces types de films sont largement utilisés comme emballages de jambons et rôti de filet (Kunte et al., 1997).

Dans les années 2000, les films à base de gélatine de poisson ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs (Sobral et al., 2001 et Gomez-Estaca et al., 2009), en substitution de la gélatine de porc ou de boeuf. En effet, soit par conviction religieuse, soit dû au risque lié à l'Encéphalopathie spongiforme bovine, la gélatine de poisson est préférée. Gomez-Guillen et al. (2007) ont montré que les films de gélatine de thon ont des propriétés barrières à la vapeur d'eau plus importantes que celles de gélatine de porc les films issues de gélatine de porc, dans les

mêmes conditions de plastification. **Kim et Min. (2012)** ont démontré les avantages de la gélatine de poisson pour la fabrication des films comestibles stable à température ambiante et avec des très bonnes propriétés physiques et barrières. **Avena-Bustillos et al. (2006)** et **Carvalho et al. (2008)** ont aussi rapporté les avantages de la gélatine de poisson pour la préparation des films comestibles plus résistants à la vapeur d'eau. Enfin, la gélatine peut être utilisée pour la micro-encapsulation et l'enrobage dans le domaine alimentaire et la fabrication pharmaceutique (**Guilbert, 1986**). Cependant, les films de gélatine, comme la plupart des films protéiques, ont des faibles propriétés barrières à la vapeur d'eau, ce qui limite leurs applications. Toutefois, la modification du réseau protéique par réticulation des chaînes de polymère peut être envisagée pour améliorer la fonctionnalité des films de gélatine.

1.2. Application de la gélatine en tant qu'agent d'encapsulation de molécules actives

La gélatine est utilisée pour encapsuler la phase huileuse des ingrédients alimentaires et des produits pharmaceutiques afin d'assurer sa protection contre l'oxygène et de la lumière (**Gennadios et al., 1994**). L'utilisation d'enrobage à base de gélatine, encapsulant des antioxydants, appliqué au niveau de la viande de dinde et de poulet est efficace pour limiter le rancissement et prolonger la durée de conservation de ces aliments (**Arvanitoyannis et al., 1997**). Les protéines semblent être parmi les biopolymères les mieux adaptés pour l'encapsulation de systèmes volatils, tel que les arômes (**Embucado, 2009**). **Lamprecht et al. (2001)** ont travaillé sur l'encapsulation par coacervation des esters d'acide gras Omega-3 dans un système de gélatine et gomme arabique. Ils ont montré que la coacervation conduit à une protection significative de l'huile de poisson par rapport aux systèmes non encapsulés. **Barrow et al. (2007)** ont travaillé sur l'encapsulation des huiles essentielles polyinsaturées (poisson) dans des matrices de gélatine, par coacervation, en montrant l'efficacité du système d'encapsulation contre l'oxydation des acides gras. Un système de coacervation complexe a été utilisé pour encapsuler de l'huile aromatisée dans des microcapsules de gélatine - gomme arabique pour améliorer les propriétés organoleptiques des aliments congelés lors de leur réchauffage en contrôlant la vitesse de libération de l'huile (**Yeo et al., 2005**). **Soper. (1999)** a montré l'avantage de l'utilisation de la gélatine de poisson de degré bloom entre 150 et 300, pour la microencapsulation des huiles végétales ou compléments alimentaires. Ils ont montré que des volumes très faibles en gélatine de poisson peuvent former des capsules très rigides comparativement aux autres types de gélatine.

Chiu et al.(2007) ont développé un système d'encapsulation (émulsion) de gélatine et d'acide poly-glutamique pour protéger le lycopène de l'oxydation. Ces auteurs ont montré que la libération du lycopène à partir des microcapsules était rapide à des valeurs de pH entre 5,5 et 7, alors qu'aucune libération du lycopène n'a été observée aux pH 2-3,5, ainsi le système est resté intact dans l'estomac et ensuite a libéré le lycopène dans l'intestin.

L'incorporation des bactéries probiotiques (eg ; lactiques) dans les produits alimentaires fonctionnels est devenue une tendance de plus en plus populaire en raison de leurs capacités à exercer des effets bénéfiques sur la microflore intestinale (**Gobbetti et al., 2010**). Des microcapsules à base de gélatine, formées par extrusion et séchage par atomisation, ont été développées pour améliorer la viabilité des bactéries lactiques (**Li et al., 2009**) et les bifido-bactéries (**Lian et al., 2002**) contre le pH acide de l'estomac.

En outre, la technologie d'encapsulation peut être utilisée pour le développement de matériaux d'emballage incorporant des composés bioactifs, par exemple, des extraits poly-phénoliques de plantes ont été encapsulés dans des films de gélatine (**Gómez-Guillén et al., 2011**). Mise à part, la protection du potentiel actif de l'extrait naturel et le contrôle de sa libération dans le produit alimentaire, l'encapsulation était très utile pour le masquage du goût et l'odeur marqués des extraits naturels. **Bao et al. (2009)** ont incorporé des nanoparticules de chitosan contenant des polyphénols de thé dans un film de gélatine de poisson, pour les protéger contre l'oxydation. Ils ont aussi montré que l'oxydation des huiles de poisson pourrait être effectivement retardée lorsqu'elles sont emballées dans ce matériau composite.

2. Industrie de la photographie

Les produits photographiques à base de sels d'argent sont constitués de plusieurs couches de gélatine (jusqu'à 15) qui sont coulées sur film ou sur papier. La gélatine est utilisée comme liant pour les sels d'argent hautement photosensibles. Son pouvoir gonflant permet aux produits de développement de pénétrer dans les couches sensibles et d'en être éliminés par lavage. Les propriétés de la gélatine sont à la base de la production de films photographiques ultrasensibles, en particulier pour atteindre sur les films couleur et radiographiques, le haut degré de sensibilité requis.

Bien que la photographie argentique tende à disparaître, la gélatine est également indispensable pour la photographie numérique. Les papiers pour imprimantes à jet d'encre enduits

de gélatine, assurent la brillance des couleurs et la netteté des contours, permettant des impressions d'excellente qualité. (Benbettaieb., 2015)

La gélatine a été utilisée dans le domaine de la photographie depuis ses débuts jusqu'à l'avènement de la photographie numérique. Voici quelques utilisations courantes de la gélatine dans la photographie (ChatGPT., 2023):

- **Pellicule photographique** : La gélatine est utilisée comme support pour la couche sensible à la lumière dans les films photographiques traditionnels. La couche de gélatine contient des cristaux d'halogénure d'argent qui réagissent à la lumière lors de l'exposition, formant ainsi l'image latente.
- **Papier photographique** : Le papier photographique utilisé pour les tirages argentiques est également enduit d'une émulsion de gélatine contenant des sels d'argent. Lors de l'exposition du papier à la lumière et du développement ultérieur, l'image se forme sur la surface de la gélatine.
- **Filtres et gélatines colorées** : Dans la photographie en couleurs, les filtres et les gélatines colorées en gélatine sont utilisés pour ajuster l'équilibre des couleurs, créer des effets spéciaux ou modifier la température de couleur de la lumière.
- **Montage et conservation des photographies** : La gélatine est également utilisée pour le collage, le montage et la conservation des photographies. Elle peut être utilisée pour coller des tirages sur des supports, assembler des panoramas ou protéger les photographies en les enduisant d'une couche de gélatine.
- **Éclairage photographique** : Les gélatines colorées sont souvent utilisées dans l'éclairage photographique pour modifier la température de couleur des sources lumineuses. Elles sont utilisées pour créer des effets d'éclairage spécifiques ou pour équilibrer la lumière provenant de différentes sources.

3. Domaine pharmaceutique

A cause de ses propriétés technologiques et biologiques, la gélatine est considérée comme un très bon excipient pharmaceutique pour la synthèse des capsules, des suppositoires, comme épaississant pour les formes liquides, comme agent collant pour l'augmentation de l'adhésion et de la viscosité, pour l'enrobage des tablettes en combinaison avec les sucres, comme excipient pour les préparations dentaires, dans la préparation des gels de protection des membranes de la

muqueuse buccale, pour l'encapsulation des vitamines, pour la synthèse industrielle des éponges hémostatiques...etc (**Chang et Leung., 2006**)

Et grâce à sa biodégradabilité et sa biocompatibilité avec les milieux physiologiques, Elle peut être utilisée en cas d'urgence et en opérations chirurgicales pour la préparation d'un sérum sanguin. Comme elle peut être utilisée, aussi, en photographie médicale (scanner). Et jusqu'à présent il n'y a aucun biopolymère qui a remplacé la gélatine dans ses applications pharmaceutiques et médicamenteuses (**Schrieber et Gareis., 2006**)

3.1 Les capsules de gélatine

Presque 90% de la gélatine pharmaceutique se dirige vers la fabrication des capsules et des gélules. D'une part elle protège les médicaments des effets néfastes de la lumière et de l'oxygène atmosphérique, la contamination et le développement microbien (**Ward.1977**). D'autre part, la gélatine permet de lier les principes actifs du médicament et de prolonger leur durée de conservation. Grâce à une sélection et un dosage rigoureux, la gélatine peut même contrôler la vitesse de libération des principes actifs, soit en l'accélération, soit en la ralentissant (effet retard) (**Ofner et Zhang.2001**)

Les comprimés enrobés de gélatine représentent un nouveau progrès technologique, l'enrobage de gélatine facilitant l'ingestion du comprimé par les patients (**Hung et Schawrtz, 1999**).

3.2 Les substituts du plasma

Les substituts du plasma ont été utilisés en urgence médicale pour le remplacement du sang perdu, jusqu'à ce que le corps puisse lui-même régénérer le sang. Cette gélatine utilisée est de bloom élevé, d'un poids moléculaire de 160 à 180000 g.mol⁻¹. Elle subit un traitement thermique, puis plusieurs modifications en utilisant différents réactifs chimiques comme le glyoxal qui réagit avec l'amine terminale de la lysine, l'acide succinique anhydride qui conduit à la formation de l'acide carboxylique des amides par la réaction du groupement amino de la lysine avec les succinates, et le phényldiisocyanate suite à une réticulation des peptides avec la formation des structures uréiques (**Schachtel et al., 1999**).

3.3 L'encapsulation des vitamines

La vitamine A et la vitamine E doivent être utilisées sous forme liquide ou poudre. Donc elles sont protégées par encapsulation de la gélatine contre l'effet de la lumière et de l'oxygène atmosphérique qui agissent sur la stabilité des acides aminés (Huang et Chih, 2007).

On utilise la gélatine de type A ou de type B de bloom égale à 90 à 140. On obtient des formes galéniques sous forme de poudre dont les diamètres des particules sont de 200 à 300 micromètres. (Figure 19) La présence de gélatine rend ces formes stables qu'on peut les transformer en tablettes avec ou sans d'autres additifs (Schrieber et Gareis., 2006)

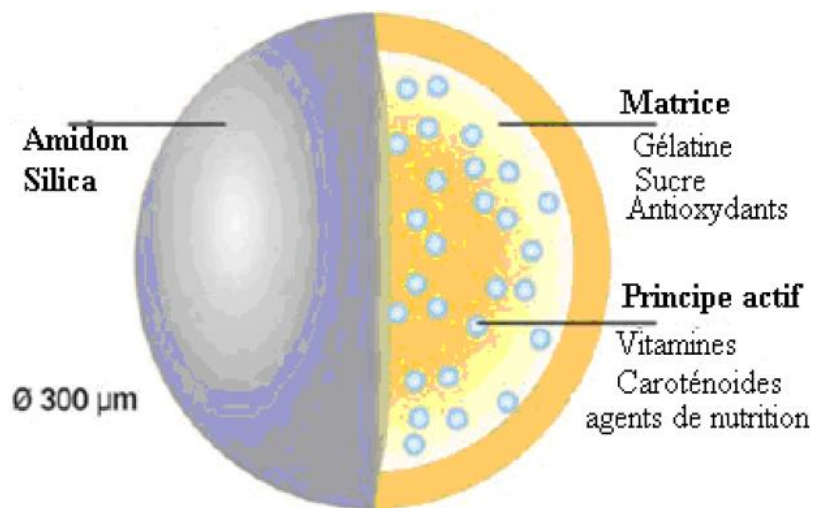


Figure 19 : Modèle de l'encapsulation des principes actifs par la gélatine (Schrieber et Gareis., 2006)

3.4 L'immobilisation

Cette technique concerne la fixation des molécules sensibles ou à poids moléculaire très faible sur un support de gélatine ; cas des principes actifs, des enzymes, des antibiotiques (Figure 20), des anticorps (Figure 21) et même des principes actifs à libération prolongée (Di. Cosmo., 2001)

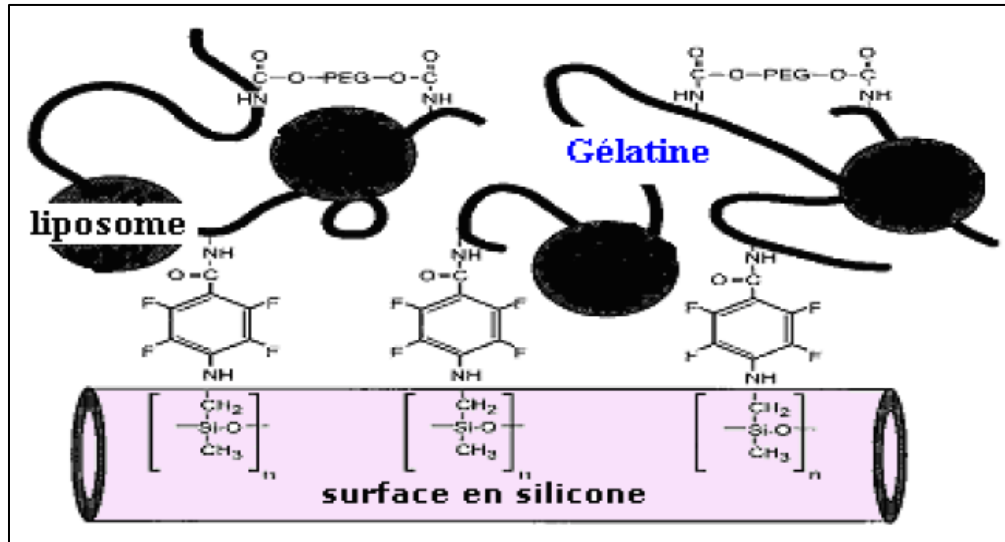


Figure 20 : La fixation d'antibiotiques sur les liposomes par l'intermédiaire d'une molécule de gélatine (Di. Cosmo., 2001)

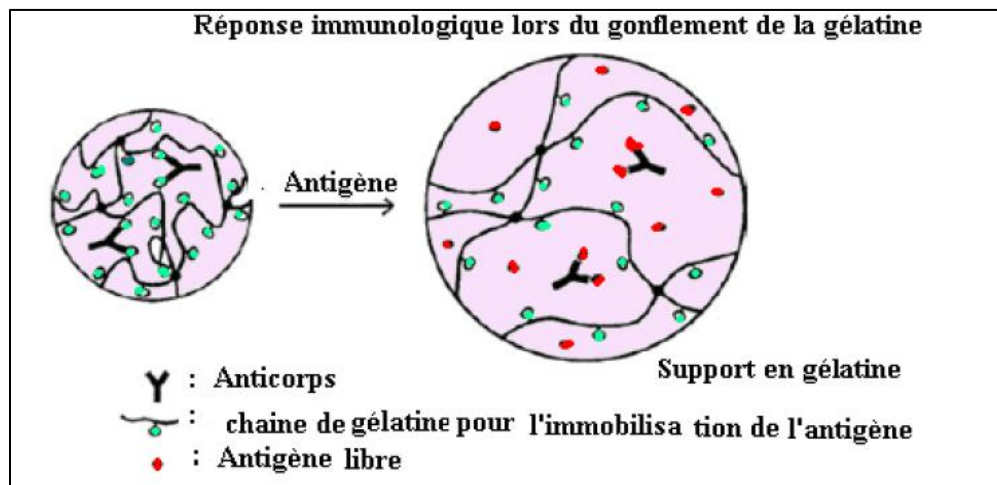


Figure 21 : La technique d'immobilisation d'antigènes et d'anticorps sur un support de gélatine - Réponse immunologique (Galaev et Mattiasson., 2007)

4. Limites des applications de la gélatine en tant que film d'emballage et d'enrobage

Comme tous les films protéiques, les films à base de gélatine ont des bonnes propriétés mécaniques et des bonnes propriétés barrière à l'oxygène et aux arômes (Khwaldia et al., 2004), mais modestes pour les propriétés barrière au CO₂ (Nisperos-Carriedo, 1994). Toutefois ces films restent hautement sensibles à la vapeur d'eau. Gennadios et Weller. (1990)

ont aussi montré que leurs applications pour la conservation des viandes et des volailles sont très limitées du fait de la surface hydrophile de ces films. **Gómez-Guillén et al. (2011)** ont montré que la nature très hygroscopique du film de gélatine est son principal inconvénient dans le cas d'utilisation comme barrières de protection, car il a tendance à gonfler ou se dissoudre au contact avec la surface humide des denrées alimentaires. **Cuq. (1996)** a signalé que ce problème pourrait être résolu après réticulation physique des chaînes de gélatine. **Carvalho et Grosso. (2004)** ont aussi rapporté l'ajout d'agent réticulant à n'importe quel type de gélatine permet de pallier à cette difficulté. Dans la même perspective, **Inamura et al. (2013)** ont amélioré les propriétés barrière à la vapeur d'eau, mécaniques et la stabilité thermique de films composites de gélatine et de fibres par des traitements de réticulation (thermiques ou irradiations), grâce à la densification du réseau final par arrangement des chaînes des protéines. Par conséquent, la tendance actuelle dans la conception de matériaux biodégradables à base de gélatine s'oriente vers la combinaison de la gélatine avec des biopolymères qui ont des caractéristiques différentes. On cite par exemple: les lipides (**Montero, & Gómez-Guillén, 2009**), isolats protéiques de soja (**Cao et al., 2007**), la gomme gellane (**Lee et al., 2004**), le konjac glucomannane (**Li et al., 2006**), le chitosan (**Hosseini et al., 2013**), les pectines (**Farris et al., 2009**), de nouveaux plastifiants hydrophiles ou hydrophobes (**Cao et al., 2009**), ou des polymères synthétiques comme l'alcool polyvinylique. **Sabato et al. (2001)** et **Perez-Gago and Krochta. (2000)** ont montré que la cohésion entre les chaînes peptidiques des protéines et la dispersion uniforme des lipides s'avère efficace pour l'amélioration des propriétés barrières des films protéiques. Une autre méthode pour améliorer la résistance des films protéiques à l'humidité consiste en la conception d'un film multicouche. **Martucci and Ruseckaite. (2010)** ont montré que les films multicouches à base de gélatine bovine ont de bonnes propriétés mécaniques (TS et YM) et aussi de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau comparativement aux films fabriqués avec seule couche.

Partie expérimentale

Matériel

et

Méthodes

1. L'objectif

L'objectif de ce travail est inscrit dans le cadre de la valorisation des déchets d'abattage du dromadaire à travers la préparation des films biodégradables à partir de la gélatine cameline.

Dans ce contexte, notre étude expérimentale portera sur :

- Optimiser le taux d'incorporation de glycérol dans la préparation des films.
- Déterminer l'effet de l'âge et les conditions d'extraction de la gélatine (temps et température) sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des films à base de gélatine cameline.

2. Extraction de gélatine

2.1 Préparation des échantillons

Les peaux du dromadaire ont été obtenues, auprès de l'abattoir communal de Ouargla, aussitôt après, l'abattage des animaux pour être ensuite emballées dans des sacs en plastique, puis acheminées vers le laboratoire bioressources sahariennes relevant de la faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, université Kasdi Merbah de Ouargla.

En laboratoire, les peaux ont été nettoyées avec de l'eau du robinet et débarrassées de toutes salissures. Les viandes résiduelles et les graisses ont été retirées manuellement, à l'aide d'un couteau (**Figure 22**). Après le nettoyage, les peaux ont subi l'opération d'épilation à l'aide d'une lame rasoir (**Figure 23**), avant de passer une seconde fois sous l'eau du robinet. Une fois nettoyées, les peaux ont été découpées en petits carrés de 1×1cm, à l'aide d'un ciseau (**Figure 24**). Ainsi préparées, la surface spécifique de contact entre la matière première et les solutions d'extraction se trouve ainsi, augmentée. Enfin, les échantillons ont été placés dans des boîtes en plastique puis conservés au réfrigérateur jusqu'à leur utilisation.



Figure 22 : Enlèvement de viande et graisses résiduelles



Figure 23 : Epilation



Figure 24: Découpage en petits carrés (1*1) cm

2.2 Prétraitement de la peau

Avant l'extraction, les peaux ont été prétraitées, selon la méthode de **Lassoued et al., (2014)** et **Liu et al., (2015)**, avec une légère modification, pour éliminer les protéines non collagènes. Le principal changement, c'est, l'augmentation de la durée du prétraitement. En bref, les peaux ont été trempées, dans une solution de NaOH à 1,5%, avec un rapport de peau à solution alcaline de 1:10 (p / v) (**Figure 25**), et exposées à une température de 25°C, pendant 24 heures.

La solution alcaline a été changée, toutes les 8 heures. Ce traitement provoque le gonflement et le ramollissement des peaux et favorise également l'élimination de composés indésirables, impactant sur la composition physicochimique de la gélatine finale, par des effets négatifs.

Ensuite, la peau traitée par voie alcaline a été soigneusement lavée, avec de l'eau du robinet jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage redevienne neutre ou proche, au pH de l'eau du robinet, afin d'éliminer toute trace de NaOH, sur l'échantillon.

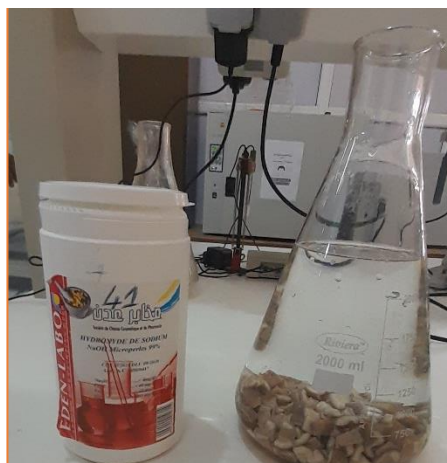


Figure 25 : Pré-traitement

2.3 L'extraction de la gélatine

Le second traitement, consiste en le traitement acido-thermique, c'est-à-dire l'étape de l'extraction proprement dite de la gélatine. Les peaux ont été traitées, selon la méthode de **Redejb et al., (2020)**

Le principe de l'extraction repose sur la solubilisation à chaud, dans une solution acide des protéines de l'échantillon, ayant été libérées de leur réticulation pendant, le traitement alcalin.

Une fois la peau traitée par voie alcaline, elle est associée à de l'acide acétique 0,2M, dans un rapport, échantillon / solution acide, de 1/4 (p / v). Le mélange obtenu doit être incubé dans un bain d'eau, avec agitation continue à 500 trs/min, au moyen d'un agitateur à hélice (**Figure 26**). Le processus d'extraction de la gélatine a été effectué avec des peaux camelines de deux catégories d'âge (jeune et adulte), à différentes températures (60, 70 et °C) et différents temps (8, 16 heures), à un pH de 3 comme indiqué dans le tableau 06.

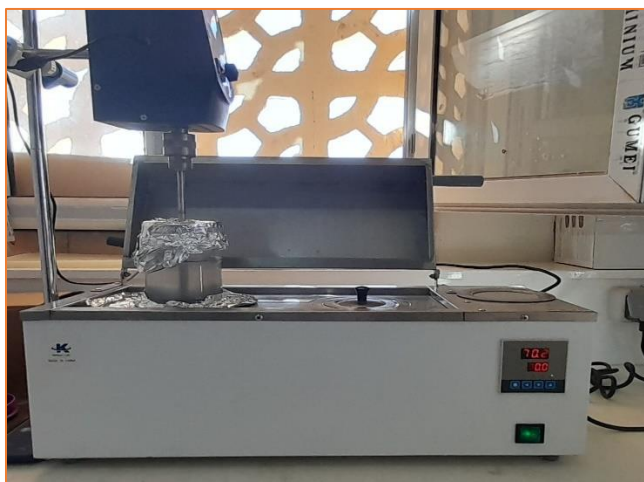


Figure 26 : Dispositif d'extraction

Tableau 6 : Les conditions de processus d'extraction de la gélatine

N° d'essais	Age	Traitement alcalin (NaOH)		Traitement acido-thermique (Acide acétique)		
		Concentration []	Durée	C []	Durée	Températures
01	Adulte	0,4	24 h	0,2	8	60°C
02	Adulte	0,4	24 h	0,2	16	60°C
03	Jeune	0,4	24 h	0,2	8	60°C
04	Jeune	0,4	24 h	0,2	16	60°C
05	Jeune	0,4	24 h	0,2	16	70°C
06	Adulte	0,4	24 h	0,2	16	70°C
07	Jeune	0,4	24 h	0,2	8	70°C
08	Adulte	0,4	24 h	0,2	8	70°C

Le mélange a ensuite été filtré et centrifugé à 3500 trs/min, pendant 20 min, à température ambiante, dans une centrifugeuse pour éliminer toute matière insoluble.

Enfin, le surnageant recueilli est séché à l'aide d'un lyophilisateur, pendant 72 heures (**Figure 27**). Après le séchage, la gélatine a été broyée par l'utilisation d'un Moulinex.

Le séchage et le broyage permettent l'obtention d'une gélatine sous forme d'une poudre fine et stable.



Figure 27: Lyophilisateur

3. Préparation des films

Les films à base de gélatine cameline sont préparés suivant la méthode de **(Jridi et al., 2015)** avec une légère modification.

La solution filmogène a été préparée en dissolvant les gélatines obtenues (4 % p/v) dans de l'eau distillée à 60 °C pendant 30 min. Le pH a été ajusté à 5,5. Après refroidissement et agitation à température ambiante (25 °C ± 2 °C) pendant 60 min pour assurer une dispersion complète et homogène. Le glycérol, utilisé comme agent plastifiant, a été ajouté avec différentes concentrations 15 %, 10%, 5% et 2% (v/v). **(Figure 28)**

Les mélanges obtenus ont été référencés comme solution filmogène. Après agitation, en versant 12 ml de chaque solution dans des boîtes de Pétri en plastique (9 cm) et séchés dans une chambre climatique ventilée à 25 °C et 30% humidité relative pendant 48 h.

Les films séchés ont été décollés manuellement de la surface de coulée et stockés à 25 °C jusqu'à l'analyse. **(Figure 29)**



Figure 28 : L'ajout de glycérol



Figure 29 : Les films après décollage

4. Étude des caractéristiques des films

4.1 Epaisseur des films

L'épaisseur des films biodégradables à base de gélatine cameline a été mesurée en utilisant un pied à coulisse (de 150 mm avec une erreur de 0,01 mm) à partir de la moyenne d'au moins trois mesures aléatoires effectuées sur chaque film. (Figure 30)

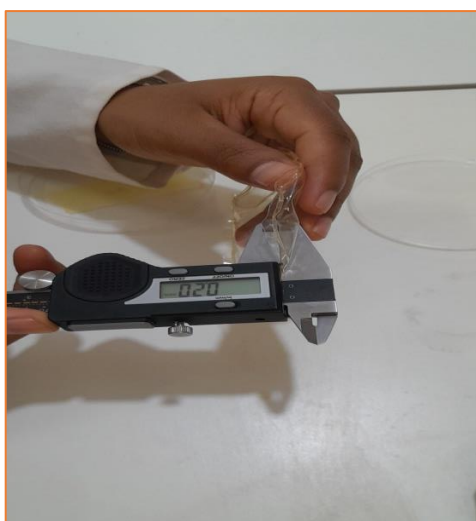


Figure 30 : Mesure de l'épaisseur des films

4.2 Détermination du pouvoir gonflant

Une surface de 2 cm² de biofilm sec a été pesée de façon précise ($\pm 0,1$ mg) puis immergée dans un bécher contenant 100 ml d'eau distillée (pH 7) sous une agitation douce et constante, à température ambiante pendant 2 h. A intervalle de temps réguliers (30 min, 60 min, 90 min et 120 min), le film a été retiré du bécher, égoutté à l'aide d'un papier filtre puis peser de nouveau. (Gbassi et al., 2009)

L'indice de gonflement (Ig) a été calculé par la formule suivante :

$$Ig \% = \frac{Mfg - Mfs}{Mfg} \times 100$$

Mfg: masse du film gonflé.

Mfs : masse du film sec.

4.3 Taux d'humidité :

L'humidité d'une manière générale englobe toutes les substances qui s'évaporent par chauffage en entraînant une perte de masse de l'échantillon. Le taux d'humidité des films, qu'on confond à la teneur en eau de ceux-ci, a été déterminé en séchant de petits morceaux des films préparés préalablement pesés dans une étuve à 90 C° pendant 24 h (Belibi et al., 2014).

La perte de poids est mesurée par une balance de précision et interprétée comme un taux d'humidité.

4.5 Piégeage du radical de DPPH'

La méthode de piégeage du radical de DPPH• (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl) est un test de décoloration qui mesure la capacité de l'antioxydant à réagir directement avec le radical DPPH'. Le radical DPPH' est un radical libre organique riche en azote, stable d'une couleur violette foncée. Lorsqu'il est réduit en sa forme non radicalaire par l'antioxydant, il devient incolore (Moore et Yu, 2008)

L'activité anti-oxydante des échantillons est mesurée par la détermination de la capacité des différents extraits à piéger le radical de DPPH' comme décrit par **Xiaona et al. (2019)** avec quelques modifications.

Le film (200 mg) a été mélangé avec 10 ml d'éthanol à 95 %, puis la solution a été conservée à l'abri de la lumière à 50 °C pendant 3 heures. Ensuite, 1,5 ml du surnageant obtenu a été ajouté à 1,5 ml de solution de DPPH à 0,06 µM dans de l'éthanol à 95 %. Ensuite, le mélange a été agité pendant 30 minutes à température ambiante dans l'obscurité. L'absorbance de la solution du mélange a été mesurée à 517 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. Le film témoin a été préparé de la même manière, à l'exception de l'utilisation d'éthanol à 95 % à la place de l'échantillon. Le test a été réalisé en triplicata. (**Figure 31**)

La cinétique d'inhibition de DPPH est suivie à 15 min, 30 min et 45 min. Le temps choisi est 30 min afin de mesurer les changements d'absorbance (517 nm) et par conséquent d'évaluer la capacité anti-oxydante des différentes préparations.



Figure 31 : Dilution de la solution mère

5.5 L'activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne des films a été évaluée contre staphylococcus aureus Grams(+) et pseudomonas Grams(-) par la méthode de diffusion en milieu gélosé. Les souches microbiennes ont été inoculées dans un bouillon nutritif (BN) à une température appropriée pendant 24 heures.

Les films ont été découpés en disques circulaires de 9 mm de diamètre et stérilisés avec l'UV pendant 20 min. Par la suite les films sont placés à la surface de la boîte de gélose nutritive. Les boîtes ont été incubées à 37° pendant 24 h. (**Figure 32**)

L'activité antibactérienne testée a été évaluée par la mesure de la zone d'inhibition antibactérienne.



Figure 32 : Préparation de l'activité antibactérienne

Résultats

et

Discussion

1. Taux optimal de glycérol

Dans un premier temps les films de gélatine (préparés à partir d'une solution de gélatine de 4% avec des différentes concentrations de glycérol) ont été comparés par rapport à leur tenue mécanique (fragilité, ductilité, retrait...), leur couleur ainsi que leur résistance à la température. Cette comparaison a conduit aux résultats et observations qui sont résumés dans le Tableau 07.

Tableau 7 : Caractérisation des différents films étudiés en fonction le taux d'incorporation de glycérol

Film	Composition du film	Propriétés Mécaniques	Transparence et couleur	Résistance à la chaleur
01	100 % Gélatine	Film moins flexible et fragile	Transparent	Soluble à 30°C
02	15 % Glycérol + Gélatine	Ramolli et fragile	Coloration jaunâtre et pas de coloration blanche	Soluble à 35°C
03	10 % Glycérol + Gélatine	Ramolli et fragile	Coloration jaunâtre et pas de coloration blanche	Soluble à 40°C
04	5 % Glycérol + Gélatine	Moins dur, moins fragile et dilatation importante	Légèrement jaunâtre + couleur blanchâtre	Soluble à 40°C
05	2 % Glycérol + Gélatine	Solide et flexible	Transparent	Soluble à 40°C

Après le séchage des films à base de gélatine pure, nous avons constaté que leurs propriétés mécaniques étaient insuffisantes, les rendant extrêmement fragiles et solubles à une température de 30°C. Ceci est conforme aux travaux de **Chaibi S (2016)** qui a signalée que les films à base gélatine pure présentaient des propriétés mécaniques faibles.

Pour remédier à ce problème, nous avons décidé d'apporter des modifications aux films à base de gélatine pure en incorporant un agent plastifiant (le glycérol) à différentes concentrations (15%, 10%, 5% et 2%). L'objectif était d'augmenter leur ductilité et d'améliorer leurs propriétés mécaniques.

L'ajout de glycérol avec des concentrations (5, 10, 15%) à la solution de gélatine conduit à la formation de films flexibles avec une amélioration du retrait, mais les films sont restés toujours ramollis et fragiles.

Par conséquent, l'incorporation de glycérol à la solution de gélatine avec une concentration de 2% entraîne une diminution de la fragilité et du retrait avec l'amélioration de la ductilité par rapport aux autres concentrations. Donc nous basons sur cette composition pour la préparation des films pour les différentes gélatines obtenues.

2. Epaisseur des films

Le tableau suivant résume les valeurs moyennes des épaisseurs des différents films (**Tableau 08**)

Tableau 8 : Épaisseur des films en fonction des conditions d'extraction

Échantillon	Épaisseur
FO1	0,19 ± 0,061
FO2	0,16 ± 0,035
FO3	0,12 ± 0,012
FO4	0,13 ± 0,017
FO5	0,13 ± 0,010
FO6	0,15 ± 0,010
FO7	0,12 ± 0,006
FO8	0,18 ± 0,015

Les films à base de gélatine extraite à partir de la peau de dromadaire adulte (FO1, FO2, FO6 et FO8) ont montré une épaisseur variant de (0,15mm ± 0,010) à (0,19mm ± 0,061). Alors, les films préparés à partir de la gélatine extraite à partir de la peau de jeune dromadaire (FO3, FO4, FO5 et FO7) ont montré une épaisseur variée entre (0,12 ± 0,006) et (0,13 ± 0,017).

Ainsi, ces résultats suggèrent que les conditions d'extraction n'ont pas d'impact significatif sur l'épaisseur des films à base de la gélatine obtenue à partir de la peau du dromadaire. Cependant, il convient de noter que la plus faible épaisseur du film de gélatine cameline (FO7 = 0,12 ± 0,006)

est environ deux fois supérieure à celle du film à base de gélatine bovine obtenue dans une étude antérieure menée par **Gildas et al., en 2009**.

Cependant, cette différence pourrait être attribuée à la concentration de polymères utilisée par les auteurs, ainsi qu'à l'ajout de glycérol (agent plastifiant) et de polyvinylalcool (agent réticulant) dans la formulation. En général, les films de faible épaisseur ont tendance à absorber moins que les films épais, selon une étude menée par **Fletcher et al. en 1997**.

3. Gonflement de film

Un autre paramètre tout aussi important est le pouvoir gonflant des films liés à leur capacité d'absorption. Le pouvoir gonflant matérialisé par l'indice de gonflement est une propriété très étudiée au niveau des films pour applications alimentaires ou pharmaceutiques.

Tous les résultats obtenus du rapport de gonflement sont illustrés dans le tableau 09.

Tableau 9 : Indice de gonflement en fonction du temps

Flim	IG en fonction de temps			
	30 min	60 min	90 min	120 min
FO1	53.33	56.20	56.25	61.11
FO2	58.33	61.54	66.67	66.67
FO3	56,21	59,02	60,22	60
FO4	60	60	63.08	63.08
FO5	75.5	77.73	78.70	78.70
FO6	69.57	69.57	70.83	72
FO7	65.76	69.47	72.38	73.64
FO8	62	69.6	70.77	70.77

Les résultats indiquent que la température d'extraction de la gélatine a un impact considérable sur l'indice de gonflement des films étudiés. Ainsi, l'âge de l'animal n'a pas d'effet significatif sur l'indice de gonflement de la gélatine extraite de la peau du dromadaire.

Les films préparés à partir de gélatine extraite à une température de 70°C (F05, F06, F07 et F08) ont enregistré les valeurs les plus élevées en termes d'indice de gonflement. Cela suggère une corrélation positive entre l'indice de gonflement des films et la température utilisée pour l'extraction de la gélatine.

Dans cette étude, tous les films obtenus ont des valeurs faibles de l'IG (inférieur de 100%), ce qui indique une grande tolérance à l'eau. Bien qu'il n'y ait pas de normes concernant les indices de gonflement des films issus de polymères naturels, les valeurs oscillent en général entre 0 et 400%

Donc, les films à base de gélatine de cameline pourraient être le candidat idéal pour l'emballage des aliments congelés et les fruits frais. Comme l'ont déclaré **Lee et al. (2004)**, un film utilisé pour emballer des aliments congelés ou des fruits frais découpés devra être moins perméable et posséder un indice de gonflement faible pour inhiber l'exsudation de ces aliments.

4. Le taux d'humidité

Le taux d'humidité des films joue un rôle fondamental dans la durée de conservation des matériaux emballés ou revêtus (**Hazaveh, Mohammadi Nafch, & Abbaspour, 2015**).

La figure 33 montre les valeurs de taux d'humidité des différents films préparés.

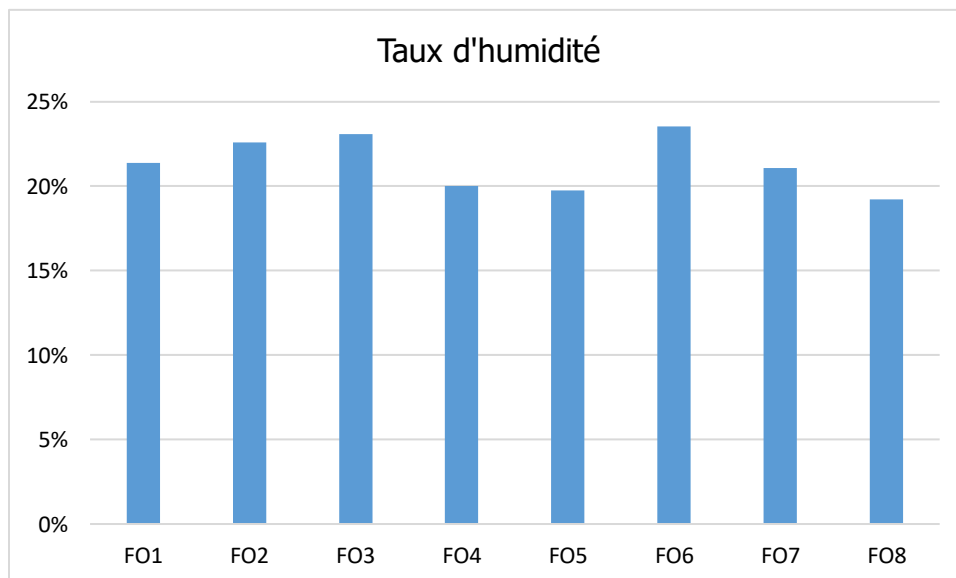


Figure 33 : Taux d'humidité des films

Il n'y avait pas de différence significative entre les films en termes d'humidité. Dans l'ensemble, les valeurs de taux d'humidité de tous les films étaient presque similaires, bien que les films F04,

F05 et F08 aient enregistré les valeurs les plus basses (20%, 19,75% et 19,23% respectivement) par rapport aux autres films.

Il convient de noter que la teneur en eau des films est un facteur important pour l'évaluation des propriétés mécaniques, car l'eau joue également le rôle de plastifiant. D'autre part, les valeurs élevées de perméabilité à la vapeur d'eau sont dues à la teneur élevée d'eau dans les films. (**Chiou et al., 2009**).

Il est important de souligner que tous les films préparés contiennent une quantité d'humidité adéquate pour assurer leur plastification, avec un pourcentage supérieur ou égal à 10.

5. L'activité antioxydante (DPPH)

Aucune activité antioxydante a été enregistré pour les différents film obtenus.

Il est possible que les films à base de gélatine étudiés dans notretravail n'aient pas présenté d'activité antioxydante en raison de plusieurs facteurs :

Composition chimique : La gélatine extraite a partir de la peau de dromadaire peut ne pas contenir des composés antioxydants naturellement présents en quantités significatives. Les propriétés antioxydantes d'un matériau dépendent souvent de sa composition chimique, telle que la présence de polyphénols, de flavonoïdes ou de vitamines qui sont connus pour leurs propriétés antioxydantes.

Processus d'extraction : Les méthodes d'extraction de la gélatine à partir de la peau de dromadaire peuvent affecter les composés antioxydants. Certains procédés d'extraction peuvent entraîner une dégradation ou une perte des composés antioxydants présents naturellement dans la peau de l'animal.

Sensibilité aux conditions de test : Les tests utilisés pour évaluer l'activité antioxydante peuvent varier en termes de sensibilité aux composés présents dans les films. Il est possible que la méthode d'analyse utilisée dans notre étude n'aient pas pu détecter les faibles niveaux d'activité antioxydante présents dans les films.

Interaction avec les autres ingrédients : L'ajout de glycérol comme agent plastifiant dans les films peut également influencer les propriétés antioxydantes. Il est possible que la présence de

glycérol ait modifié ou inhibé l'activité antioxydante des autres composés présents dans la gélatine.

Il est important de noter que ces explications sont purement spéculatives et nécessitent une analyse plus approfondie des résultats spécifiques de notre étude pour comprendre précisément pourquoi les films à base de gélatine n'ont pas montré d'activité antioxydante.

6. Activité antibactériennes

Aucune activité antioxydante a été trouvée pour les différents films obtenus. L'absence d'activité antibactérienne dans les films à base de gélatine peut être due à l'activité limitée de la gélatine elle-même qui peut ne pas avoir d'activité antibactérienne intrinsèque. Certaines substances antibactériennes sont connues pour leur efficacité contre certains types de bactéries, mais elles peuvent ne pas être efficaces contre d'autres souches bactériennes ou présenter une activité limitée.

Il est important de noter que l'absence d'activité antibactérienne dans les films à base de gélatine ne signifie pas nécessairement qu'ils ne sont pas utiles pour d'autres applications.

Conclusion

Conclusion

Le travail de cette thèse a porté sur l'élaboration et la caractérisation des biofilms à base de gélatine cameline. Le premier objectif était d'utiliser Le premier objectif était d'optimiser le taux d'incorporation de glycérol dans la préparation des films. Et le second était de déterminer l'effet de l'âge et les conditions d'extraction de la gélatine (temps et température) sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des films à base de gélatine cameline.

L'incorporation de glycérol à la solution de gélatine avec une concentration de 2% entraîne une diminution de la fragilité et du retrait avec l'amélioration de la ductilité par rapport aux autres concentrations.

Les résultats suggèrent que les conditions d'extraction n'ont pas d'impact significatif sur l'épaisseur des films à base de la gélatine obtenue à partir de la peau du dromadaire. Par contre, les films préparés à partir de gélatine extraite de la peau des dromadaires adultes étaient plus épais que ceux préparés à partir de gélatine de jeunes animaux.

Il est intéressant de noter que la température d'extraction de la gélatine peut jouer un rôle crucial dans les propriétés mécaniques et physicochimiques des films. Dans notre étude, l'indice de gonflement des films semble être davantage influencé par la température que par l'âge des animaux.

Cela souligne l'importance de contrôler les paramètres d'extraction, en particulier la température, lors de la production de gélatine à partir de peau de dromadaire. Des températures d'extraction différentes peuvent entraîner des variations significatives dans les caractéristiques des films résultants, telles que l'indice de gonflement. Concernant le taux d'humidité, Il n'y avait pas de différence significative entre les films en termes d'humidité. Dans l'ensemble, les valeurs de taux d'humidité de tous les films étaient presque similaires.

En ce qui concerne l'activité biologique, tous les films développer ne présentant pas aucune activités antioxydante et aucunes activités antibactériennes.

Il est important de noter que l'absence d'activité antibactérienne et antioxydante dans les films à base de gélatine ne signifie pas nécessairement qu'ils ne sont pas utiles pour d'autres applications.

Donc, les films à base de gélatine cameline pourrait être le candidat idéal pour l'emballage des aliments congelés et les fruits frais.

Conclusion

Cependant, les films de gélatine camelines présentent de faibles propriétés mécaniques, ce qui limite ses développements et ses applications dans les emballages alimentaires. Ce qui nécessite certaines modifications en ajoutant des ingrédients actifs et en les incorporant pour améliorer ses propriétés mécaniques, visant à obtenir l'effet souhaité de conservation.

Références bibliographiques

Abossolo Sakouma L. D. 2011. Optimisation du procédé d'extraction de la gélatine bovine pour les industries alimentaires. Mémoire Ingénieur, ENSAI Université de Ngaoundéré.

Achet, D. and X. W. He., 1995. Determination of the renaturation level in gelatin films. *Polymer* 36(4): 787-791.

Ahmad, M., S. Benjakul, T. Prodpran and T. W. Agustini., 2012. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. *Food Hydrocolloids* 28(1): 189-199.

Andreuccetti, C., R. A. Carvalho, T. Galicia-García, F. Martínez-Bustos and C. R. F. Grosso., 2011. Effect of surfactants on the functional properties of gelatin-based edible films. *Journal of Food Engineering* 103(2): 129-136.

Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Aibab, S. & Yamamoto, N., 1997. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. *Food Chemistry*, 60 (4), 593-604.

Avena-Bustillos, R.J., Olsen, C.W., Olson, D.A., Chiou, B., Yee, E. & Bechtel, P.J., 2006. Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films. *Journal of Food Science*, 71(4), 202-207.

Bailey A. J., and Light N. D. 1989. Connective tissue in meat and meat product. London and New York : Elsevier Applied Science. pp. 238-242.

Bao, S., Xu, S. & Wang, Z., 2009. Antioxidant activity and properties of gelatin films incorporated with tea polyphenol-loaded chitosan nanoparticles. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(15), 2692-2700.

Belibi, P. C., Daou, T. J., Ndjaka, J. M. B., Nsom, B., Michelin, L., & Durand, B. (2014). A comparative study of some properties of cassava and tree cassava starch films. *Physics Procedia*, 55, 220–226.

Benbettaieb Nasreddine., 2015. Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosan encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisations physico-chimiques et application. Thèse de doctorat, université bourgogne franche comte, 36.

Bergo, P. and P. J. A. Sobral., 2007. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids* 21(8): 1285-1289.

Bertan, L. C., P. S. Tanada-Palmu, A. C. Siani and C. R. F. Grosso., 2005. Effect of fatty acids and 'Brazilian elemi' on composite films based on gelatin. *Food Hydrocolloids* 19(1): 73-82.

Bigi, A., S. Panzavolta and K. Rubini., 2004. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films. *Biomaterials* 25(25): 5675-5680.

Biscarat, J., Charmette, C., Sanchez, J., and Pochat-Bohatier, C., 2015 : Development of a new family of food packaging bioplastics from crosslinked gelatin based films , *The Canadian Journal of Chemical Engineering* , 93, pp 176-182 () .

Cao, N., Fu, Y. & He, J., 2007. Preparation and physical properties of soy protein isolate and gelatin composite films. *Food Hydrocolloids*, 21, 1153–1162.

Cao, N., Yang, X. & Fu, Y., 2009. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 729-735.

Carvalho, R. A. and C. R. F. Grosso., 2004. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloids* 18(5): 717-726.

Carvalho, R. A., P. J. A. Sobral, M. Thomazine, A. M. Q. B. Habitante, B. Giménez, M. C. Gómez-Guillén and P. Montero., 2008. Development of edible films based on differently processed Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) skin gelatin. *Food Hydrocolloids* 22(6): 1117-1123.

Chaibi S., Benachour D., Merbah M. 2016 : Impact de la reticulation physique et /ou chimique sur les propriétés microstructurales de film à base de gélatine. Doctorat en sciences. Université Ferhat Abbas Setif.

Chang C. P. and T.K. Leung., 2006. Release Properties on Gelatine-Gum Arabic Microcapsules Containing Camphor Oil with added Polystyrene, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol.50 PP.136-140.

ChatGPT. Version Mai 2023.

Chène C., 2000. 'La Gélatine', J. de l'Adrianor, Agro-jonction. Septembre/Octobre 2000. N° 24, PP. 752-788.

Chiou, B.-S., R. J. Avena-Bustillos, P. J. Bechtel, S. H. Imam, G. M. Glenn and W. J. Orts., 2009. Effects of drying temperature on barrier and mechanical properties of cold-water fish gelatin films. *Journal of Food Engineering* 95(2): 327-331.

Coppola, M., M. Djabourov and M. Ferrand., 2012. Unified phase diagram of gelatin films plasticized by hydrogen bonded liquids. *Polymer* 53(7): 1483-1493.

Cuq, B., Gontard, N., Cuq, J.L. & Guilber, S., 1996. Functional properties of myofibrillar protein based biopackaging as affected by film thickness. *Journal of Food Science*, 61, 580–584.

Dai, C.-A. and M.-W. Liu., 2006. The effect of crystallinity and aging enthalpy on the mechanical properties of gelatin films. *Materials Science and Engineering: A* 423(1–2): 121-127.

Dangaran, K., P. M. Tomasula and P. Qi., 2009. Structure and function of protein-based edible films and coatings. *Edible films and coatings for food applications*, Springer: 25-56.

De Wolf F. A., 2003. Collagen and gelatin. In : *Progress in biotechnology*, vol. 23. Elsevier Science B.V. pp. 133-218.

Di. Cosmo F., 2001. Drug Delivery via Therapeutic Hydrogels, United States Patent. N.6, 228, 393, B1.

Dickerson, R. E. and I. Geis., 1969. Structure and action of proteins.

Eckes B., Nischt R., and Krieg T., 2010. Cell-matrix interactions in dermal repair and scarring. *Fibrogenesis & Tissue Repair*, vol 4, n°3. DOI : 10.1186/1755-1536-3-4

Embuscado, M.E., 2009. *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Materials and Process Technology School of Food Science. Springer Dordrecht Heidelberg London New York. pp-43-59.

Farris, S., Schaich, K.M., Liuc, L.S., Piergiovanni, L. & Yam, K. L.(2009). Development of polyioncomplex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review, *Trends in Food Science & Technology*, 20, 316-332.

Faye B., Jaouad M., Bhrawi K., Senoussi A., Bengoumi M., 2014. Elevage camelin en Afrique du Nord : état des lieux et perspectives. In Revue d'Elevage et de Médecine Vétérinaire des Pays Tropicaux (REMVT), 2014, 67 (4) : 213-221. <http://agritrop.cirad.fr/577615/2/artMEDEMVT.pdf>

Fletcher A, Cullum D, Trevor A, Sheldon T. 1997. A systematic review of compression treatment for venous leg ulcers. Br. Med. J., 315: 576-580.

Foret S., 2003. Etude d'un nouveau procédé de fractionnement des co-produits de fabrication de jambon sec et des propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des extraits et raffinats. Thèse de doctorat en Sciences des Agroressources . Université de Toulouse , 41 p.

Fraga, A. N. and R. J. J. Williams., 1985. Thermal properties of gelatin films. Polymer 26(1): 113-118.

Galaev and Mattiasson B., 2007. Smart Polymers Applications in Biotechnology and Biomedicine', Chap.8, 2nd ed.

Gbassi Gildas Komenan, Karima Zaher, Fernand Seri Yolou, Meriem Merbah et Michèle Ake.2009 :Caractérisations physicochimiques de biofilms synthétisés à partir de la pectine et de la gélatine. Int. J. Biol. Chem. Sci. 3(4): 663-671,

Gennadios, A., Bradenburg, A.H., Park, J.W., Weller, C.L & Testin, R.F., 1994. Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolates films. Indust Crops Prod, 2,189–195.

Gobbetti, M., Di Cagno, R. & de Angelis, M., 2010. Functional microorganisms for functional food quality. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 50(8), 716-727.

Gómez-Guillén, M. C., M. Pérez-Mateos, J. Gómez-Estaca, E. López-Caballero, B. Giménez and P. Montero., 2009. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. Trends in Food Science & Technology 20(1): 3-16.

Gómez-Guillén, M., J. Turnay, M. Fernández-Díaz, N. Ulmo, M. Lizarbe and P. Montero., 2002. Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: a comparative study. Food Hydrocolloids 16(1): 25-34.

Gómez-Guillén, M.C., Giménez, B. López-Caballero M.E., Montero, M.P., 2011. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. Food Hydrocolloids, 25, 1813-1827.

Références bibliographiques

Gomez-Guillen, M.C., Ihl, M., Bifani, V., Silva, A. & Montero, P., 2007. Edible films made from tunafishgelatin with antioxidant extracts of two different murta ecotypes leaves (*Ugni molinae*Turcz). *Food Hydrocolloids*, 21(7), 1133-1143.

Grinnell F., 2003. Fibroblast biology in three dimensional collagen matrices. *TRENDS in Cell Biology*, vol 13, n°5, pp. 264-269. DOI : 10.1016/S0962-8924(03)00057-6

Hazaveh, P., Mohammadi Nafchi, A., & Abbaspour, H. 2015 : The effects of sugars on moisture sorption isotherm and functional properties of cold water fish gelatin films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79(Supplement C), 370e376.

Hosseini, S.F., Rezaei, M., Zandi, M. & Ghavi, F.F., 2013. Preparation and functional properties of fishgelatin–chitosan blend edible films. *Food Chemistry*, 136, 1490–1495.

Huang Ya-I and Chih Y.C., 2007. Microencapsulation of Extract Containing Shikonin Using Gelatine-Acacia Coacervation Method: A Formaldehyde-Free Approach, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 58. PP.290-297.

Hung R. G., Schawrtz J. B. and Ofner III C. M. 1999. Microencapsulation of Chlorpheniramine Maleate-Resin Particles with Crosslinked Chitosan for Sustained Release', *Pharmaceutic Development and Technology*, , Vol.4,N1, PP. 107-115.

Inamura, P.Y., Kraide, F.H., Drumond, W.S., deLima, N.B. Moura, E.A.B. & delMastro, N.L. 2013. Ionizing radiation influence on the morphological and thermal characteristics of a biocomposite prepared with gelatin and Brazil nut wastes as fiber source. *Radiation Physics and Chemistry*, 84, 66–69.

Jo C, Kang H, Lee NY, Kwon JH, Byun MW. 2005. Pectin and gelatin-based films: effect of gamma irradiation on the mechanical properties and biodegradation. *Rad. Phys. Che.*, 72: 745-750.

Jongjareonrak, A., S. Benjakul, W. Visessanguan and M. Tanaka., 2006. Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. *European Food Research and Technology* 222(3-4): 229-235.

Jridi, M., Lassoued, I., Kammoun, A., Nasri, R., cha[^]abouni, M., Nasri, M., et al. 2015 : Screening of factors influencing the extraction of gelatin from the skin of cuttlefish using supersaturated design. *Food and Bioproducts Processing*, 94(Supplement C), 525e535.

Jridi, M., N. Souissi, A. Mbarek, G. Chadeyron, M. Kammoun and M. Nasri., 2013. Comparative study of physico-mechanical and antioxidant properties of edible gelatin films from the skin of cuttlefish. *International Journal of Biological Macromolecules* 61(0): 17-25.

Karim A.A., et Bahat R., 2009. Fish gelatin. Properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatin. In *Food Hydrocolloids*, 23, pp. 265-576.

Kim, J.K., Jo, C., Park, H.J. & Byun, M.W., 2008. Effect of gamma irradiation on the physicochemical properties of a starch-based film. *Food Hydrocolloids*, 22, 248–254.

Krishna, M., C. I. Nindo and S. C. Min., 2012. Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding. *Journal of Food Engineering* 108(2): 337-344.

Kunte, L.A, Gennadios, A, Cuppett, S.L, Hanna, M.A and Weller, C.L., 1997. Cast films from soyprotein isolates and fractions. *Cereal Chemistry*, 74(2), 115-118.

Langmaier, F., P. Mokrejs, K. Kolomaznik and M. Mladek., 2008. Plasticizing collagen hydrolysate with glycerol and low-molecular weight poly(ethylene glycols). *Thermochimica Acta* 469(1–2): 52-58.

Lassoued, I.; Jridi, M.; Nasri, R.; Dammak, A.; Hajji, M.; Nasri, M.; Barkia, A. 2014. Characteristics and functional properties of gelatin from thornback ray skin obtained by pepsin-aided process in comparison with commercial halal bovine gelatin. *Food Hydrocoll.*, 41, 309–318.

Le Hir A., 2001. ‘Pharmacie Galénique- Bonnes Pratiques de Fabrication des Médicaments’, 8ème éd.. éd. Masson, Paris (France). pp.76- 78.

Ledward, D., 1986. "Gelation of gelatin." *Functional properties of food macromolecules*: 171-201.

Lee, K.Y., Shim, J. & Lee, H.G., 2004. Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydrate Polymers*, 56 (2), 251–254.

Li, X.Y., Chen, X.G., Cha, D.S., Park, H.J. & Liu, C.S., 2009. Microencapsulation of probiotic bacteria with alginate-gelatin and its properties. *Journal of Microencapsulation*, 26(4), 315-324.

Lian, W., Hsiao, H. & Chou, C., 2002. Survival of bifidobacteria after spray-drying. *International Journal of Food Microbiology*, 74(1-2), 79-86.

Martini M. C., 2000. Actifs et Additifs en Cosmétologie. Ed. Tec et Doc, 3ème éd, pp. 279-958.

Martucci, J. F., A. E. M. Accareddu and R. A. Ruseckaite., 2012. Preparation and characterization of plasticized gelatin films cross-linked with low concentrations of Glutaraldehyde. *Journal of Materials Science* 47(7): 3282-3292.

Montero, P., Gómez-Estaca, J., Ferná'ndez-Martí'n, F. & Go'mezGuille'n, M.C., 2009. Physicochemical and film forming properties of bovine-hide and tuna-skin gelatin: a comparative study. *Journal of Food Engineering*, 90(4), 480-486.

Moore J. & Yu L., 2008 : methods for antioxidant capacity estimation of wheat and wheat-based food products in wheat antioxidants. Ed. John Wiley & Sons, (Inc., Hoboken, New Jersey).

Nisperos-Carriedo, M.O., 1994. Edible coatings and films based on polysaccharides. In: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O. (Eds.) Technomic Publishing Company, Lancaster, 305-335.

Nur Hanani, Z. A., E. Beatty, Y. H. Roos, M. A. Morris and J. P. Kerry., 2012a. Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. *Journal of Food Engineering* 113: 606-614.

Nur Hanani, Z. A., Y. H. Roos and J. P. Kerry., 2012b. Use of beef, pork and fish gelatin sources in the manufacture of films and assessment of their composition and mechanical properties. *Food Hydrocolloids* 29(1): 144-151.

Nur Hanani, Z., Y. Roos and J. Kerry., 2014. Use and Application of Gelatin as Potential Biodegradable Packaging Materials for Food Products. *International Journal of Biological Macromolecules*.

Ofner C. M. and Y.E. Zhang. 2001. Crosslinking Studies in Gelatin Capsules Treated with Formaldehyde and in Capsules Exposed to Elevated Temperature and Humidity, *J. of Pharmaceutical Sciences*, vol. 90, N1.

Ortiz-Zarama, M. A., A. Jiménez-Aparicio, M. J. Perea-Flores and J. Solorza-Feria., 2014. "Barrier, mechanical and morpho-structural properties of gelatin films with carbon nanotubes addition." *Journal of Food Engineering* 120(0): 223-232.

Park, J. W., W. Scott Whiteside and S. Y. Cho., 2008. Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat-pressed gelatin films. *LWT - Food Science and Technology* 41(4): 692-700.

Perez-Gago, M. B. and J. M. Krochta., 2000. Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(7): 2687-2692.

Portier F., 2016. Biomatériaux collagène/gélatine (Des phases cristal-liquides aux matériaux hybrides). Thèse de Doctorat en Physique et Chimie des Matériaux. Université Pierre et Marie Curie., Paris. pp. 60-61.

Rbii, K., Surel, O., Brambati; N., Buchert, A.-M. & Violleau, F. 2010. Study of gelatin renaturation in aqueous solution by AFIFFF-MALS: influence of a thermal pre-treatment applied on dry gelatine. Submitted for publication in *Food Hydrocolloids*.

Redjeb A., Adamou A., Becila S. 2022 : Valorisation des déchets d'abattage de dromadaire : Extraction de la gélatine à partir de la peau. These de doctorat. Université ouargla.

Rivero, S., M. A. Garcia and A. Pinotti., 2010. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 11(2): 369-375.

Rose, P. I., 1987. "Gelatin." *Encyclopedia of polymer science and engineering* 7: 488-513.

Schacht E., Draye J. P and Delaey B., 2000. Medicaments Containing Gelatine Crosslinked with Oxidized Polysaccharides, United States Patent, N.6, 132,759.

Schrieber R. and H. Gareis., 2006. *Gelatine Handbook: Theory and Industrial Practice*, éd. Wiley-VCH Verlag&Co. KCA, USA, PP.50-116.

Schrieber, R. and H. Gareis., 2007. "Basic chemical/physical principles and technological properties." *Gelatin handbook*: 45-62.

Sobral, P. J. A., F. C. Menegalli, M. D. Hubinger and M. A. Roques., 2001. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids* 15(4-6): 423-432.

Sobral, P.J.A. & Habitante, A.M.Q.B., 2001. Phase transitions of pigskin gelatin. *Food Hydrocolloids*,15(4-6), 377-382.

Tapia MS, Rojas-Grau MA, Rodriguez FJ, Ramirez J, Carmona A, Mertin-Belloso O. 2007. Alginate and gellan-based ediblefilms for probiotics coatings or fresh cutfruits. *J. Food Sci.*, 72(4): 190-196.

Thomazine, M., R. A. Carvalho and P. J. A. Sobral.,2005. Physical Properties of Gelatin Films Plasticized by Blends of Glycerol and Sorbitol.*Journal of Food Science* 70(3): E172-E176.

Turhan, K., F. Sahbaz and A. Güner., 2001. A Spectrophotometric Study of Hydrogen Bonding in Methylcellulose-based Edible Films Plasticized by Polyethylene Glycol." *Journal of Food Science* 66(1): 59-62.

Vanin, F. M., P. J. A. Sobral, F. C. Menegalli, R. A. Carvalho and A. M. Q. B. Habitante., 2005. Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids* 19(5): 899-907.

Wang, L. Z., L. Liu, J. Holmes, J. F. Kerry and J. P. Kerry., 2007. Assessment of film-forming potential and properties of protein and polysaccharide-based biopolymer films. *International Journal of Food Science & Technology* 42(9): 1128-1138.

WardA.G., 1977. *The Science and Technology of Gelatine*, Academic press, London PP. 99, 159-207.

Xiaona Hu., Li Yuan., Lijun Han., Shujing Li and Liya Song. 2019 :Characterization of antioxidant and antibacterialgelatin films incorporated with Ginkgo bilobaextract. *The Royal Society of Chemistry. RSC Adv.*, 9, 27449–27454

Yakimets, I., N. Wellner, A. C. Smith, R. H. Wilson, I. Farhat and J. Mitchell, 2005. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. *Polymer* 46(26): 12577-12585.

Yeo, Y., Bellas, E., Firestone, W., Langer, R. & Kohane, D.S., 2005. Complex coacervates for thermally sensitive controlled release of flavor compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(19), 7518-7525..