

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



*Mémoire de fin de cycle*

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

**Thème**

*Préparation et caractérisation d'un biopolymère  
Galactomannane à partir du caroube de la région de  
bejaia.*

Réalisé par :

M<sup>elle</sup> Samia HACHEMI

M<sup>elle</sup> Ahlam DERGUAOUI

Soutenu le 04/07/2019 devant le jury composé de :

Mme. CHIBANI Nacera

Dr.

Présidente.

Mme. IHAMOUCHEM Chadia

Dr.

Examinatrice.

Mr. DJIDJELLI Hocine

Pr.

encadreur.

*Promotion 2019*

# *Remerciements*

Nos sincères louanges au tout puissant, Dieu source de la santé et de la volonté pour réaliser ce travail.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à notre promoteur **Pr DJIDJELLI Hocine**, qui nous a permis de bénéficier de la qualité de son encadrement, les conseils qu'il nous a prodigué, la patience et la confiance qu'il nous a témoigné.

Nous tenons à remercier **Mme AZZEGAGH Assia**, pour ces conseils et le temps qu'elle nous a consacrée.

Nos vifs remerciements vont au **Pr BOUKERROU Amar**, d'avoir accepter la présidence du jury et de juger ce travail, nous tenons compte à exprimer toute nos reconnaissances au **Dr CHIBANI Nacera** et au **Dr IHAMOUCHENE Chadia**, qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail, leurs regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir faire.

Merci également aux techniciens du Département de Génie des Procédés et plus particulièrement à l'ingénieur du laboratoire **ALOUI Katia**.

Toute notre gratitude va à nos familles, et spécialement à nos parents qui nous ont soutenus tout au long du cursus universitaire.

Enfin et pas moindre, un grand merci à tous nos amis(e) et surtout à notre amie **Fatma** ainsi que sa famille pour leurs aide dans la récupération de la matière première utilisée dans ce mémoire.

**AHLAM&SAMIA.**

# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

- ✓ A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, pour m'avoir encouragé et permis d'entreprendre ma formation. Sans eux, je n'en serais pas là.
- ✓ A mes chers frères Syphax , Bilal, Samy pour m'avoir épaulé moralement tous les jours dans la construction de ce mémoire et leur encouragement.
- ✓ A toute la famille DERGAOUI pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.
- ✓ A tous mes amis et mes chères copines Loubna , saida, Sonia, Lydia...
- ✓ A tout ce qui m'ont aidé de près ou de loin durant toutes mes années d'études.

**AHLAM**

## *Liste des abréviations*

**PLA** : Polylactide.

**PCL** : Polycaprolactone.

**PBAT** : Polybutylène adipate-co-téréphtalate.

**PHA**: Poly ( $\beta$ -hydroxyalcanoates).

**PBSA** : Poly (butylene succinate-co-butylene adipate).

**PHB** : Poly (3-hydroxybutirate).

**PHBV** : Poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalérate).

**PVC**: Polychlorure de vinyle.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**: Acid Sulfuric.

**LBG**: Locust Bean Gum.

**MS** :Matière sèche.

**GM** : Galactomannane.

**M** :Mannose.

**G** : Galactose.

**Da** :Dalton.

**T<sub>g</sub>** :transition vitreuse.

**DINP** :di-iso-nonyl phtalate.

**DOP** : dioctylphtalate.

**DEHP** :di-éthylhexyl phtalate.

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**WPC**: Wood plastics composites.

**IRTF**: Fourier Transform Infrared spectroscopy.

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau .I.1:</b> Composition moyenne de la pulpe de la gousse.....	7
<b>Tableau .I.2:</b> Les produits dérivés de la pulpe de caroube et leurs applications.....	8
<b>Tableau .I.3:</b> Les produits dérivés de la graine de caroube et leurs applications.....	11
<b>Tableau .I.4:</b> Composition chimique de la gomme de caroube.....	12
<b>Tableau .I.5:</b> Caractéristiques de quelques thermodurcissables.....	19
<b>Tableau .I.6:</b> Caractéristiques de quelques thermoplastiques.....	20
<b>Tableau .I.7:</b> Propriétés mécaniques du PVC.....	22
<b>Tableau .I.8:</b> Propriétés thermiques du PVC.....	23
<b>Tableau .I.9 :</b> Propriétés électriques du PVC.....	24
<b>Tableau .I.10 :</b> Avantages et inconvénients du PVC.....	26
<b>Tableau.III.1:</b> Principales bandes d'absorptions de la Gomme du caroube.....	41
<b>Tableau.III.2:</b> Paramètres thermiques déterminés par ATG/DTG.....	43
<b>Tableau.III.3</b> Taux d'humidité des différents échantillons de la goome de caroube.....	45

# ***LISTE DES FIGURES***

<b>Figure .I.1:</b> Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production.....	2
<b>Figure .I.2:</b> Production de la caroube et sa superficie complanté .....	5
<b>Figure .I.3:</b> ( <b>A:</b> Le fruit du caroubier avant maturité, <b>B:</b> après maturité: gousses montrant l'arrangement des graines dans celles-ci .....	6
<b>Figure .I.4:</b> Coupe transversale d'une graine de caroube .....	10
<b>Figure .I.5:</b> Structure de la gomme de caroube rapport mannose ( $\alpha$ 1,4) galactose ( $\beta$ 1,6).....	12
<b>Figure .I.6:</b> Schéma du processus d'extraction et de purification de la gomme de caroube.....	16
<b>Figure .I.7:</b> Matériau composite. ....	17
<b>Figure .I.8:</b> Types de renforts .....	28
<b>Figure .I.9:</b> Structure de la cellulose .....	28
<b>Figure .I.10:</b> Structure moléculaire de l'hémicellulose.....	29
<b>Figure .I.11:</b> Structure de la lignine .....	30
<b>Figure II.1:</b> ( <b>A:</b> Photographie de la gousse du caroube, <b>B:</b> Photographie de la pulpe de la caroube, <b>C:</b> Photographie des graines de la caroube) .....	31
<b>Figure .II.2:</b> Photographies des différentes étapes de décorticage des graines( <b>A</b> : macération dans l'acide sulfurique , <b>B</b> :préchauffage , <b>C</b> :carbonisation).....	32
<b>Figure .II.3:</b> Photographies des étapes expérimentales ( <b>A:</b> Elimination de la cuticule, <b>B:</b> trempage, <b>C:</b> gonflement, <b>D:</b> séparation ).....	33
<b>Figure .II.4:</b> Photographie de la Gomme de caroube brute (LBG).....	34
<b>Figure .II.5:</b> séparation des enveloppes tégumentaires de l'endosperme .....	34
<b>Figure .II.6:</b> Photographies des étapes de purification de la Gomme brute ( <b>A:</b> Solubilisation dans l'eau, <b>B:</b> Centrifugation, <b>C:</b> Précipitation, <b>E:</b> Gomme purifiée).....	36
<b>Figure .II.7:</b> Photographie du spectrophotomètre FTIR .....	37

<b>Figure .II.8:</b> Photographie des films à base de la gomme du caroube .....	38
<b>Figure.III.1:</b> Spectres IRTF de la Gomme du caroube brute et purifiée traitée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> et H <sub>2</sub> O.....	40
<b>Figure.III.2:</b> Thermogrammes ATG de la Gomme du caroube purifiée et brute .....	44
<b>Figure.III.3:</b> Thermogrammes DTG de la Gomme purifiée et brute .....	44
<b>Figure.III.4.</b> Structure de la gomme de caroube rapport mannose ( $\alpha$ 1,4) galactose ( $\beta$ 1,6).....	45

---

# Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Synthèse bibliographique	
I.1. Les biopolymères .....	2
I.1.1. Bioplastiques provenant de ressources renouvelables .....	2
I.1.2. Bioplastiques issus de ressources fossiles .....	2
I.2. Généralités sur les polysaccharides .....	3
I.3. Caroubier .....	4
I.3.1. Historique.....	4
I.3.2. Description botanique du caroubier.....	4
I.3.3. Production de la caroube à Bejaïa .....	5
I.3.4. Le fruit du caroubier (la gousse) .....	6
I.3.4.1. Composition chimique de la pulpe .....	6
I.3.4.2. Application de la pulpes .....	7
I.3.4.3. Les graines de caroube.....	13
I.3.5. Propriétés Rhéologiques.....	13
I.3.6. Technologie de production des galactomannanes à partir des graines de légumineuses .....	15
I.3.7. Obtention de la gomme brute .....	15
I.3.7.1. Procédé chimique .....	15
I.3.7.2. Procédé thermomécanique.....	15
I.3.8. Extraction et purification des galactomannanes .....	16
I.4. Généralités sur les matériaux composites.....	17
I.4.1. Les matériaux composites .....	17
I.4.2. Classification des matériaux composites .....	18



I.4.2.1. Matériaux composites de grandes diffusions (GD).....	18
I.4.2.2. Matériaux composites hautes performances (HP).....	18
I.4.3. Matrice .....	18
I.4.3.1. Les Elastomères .....	19
I.4.3.2. Les Thermodurcissables .....	19
I.4.3.3. Les Thermoplastiques.....	20
I.4.4. Domaines d'utilisation des composites .....	20
I.5. Notions sur le polychlorure de vinyle (PVC) .....	21
I.5.1. Définition du polychlorure de vinyle (PVC) .....	21
I.5.2. Propriétés de PVC .....	21
I.5.2.1. Propriétés physiques.....	21
I.5.2.2. Propriétés mécaniques.....	22
I.5.2.3. Propriétés chimiques .....	23
I.5.2.4. Propriétés thermiques.....	23
I.5.2.5. Propriétés électriques .....	23
I.5.3. Adjuvants du PVC.....	24
I.5.3.1. Stabilisants .....	24
I.5.3.2. Plastifiants .....	25
I.5.3.3. Lubrifiants .....	25
I.5.3.4. Charges .....	25
I.5.3.5. Colorants et pigments .....	26
I.5.4. Avantages et inconvénients du PVC .....	26
I.5.5. Domaines d'application du PVC .....	27
I.6. Renfort .....	27
I.6.1. Fibres végétales .....	28
Chapitre II :Matériels et méthodes	
I.1.Préparation de la matière végétale.....	31
I.2.Extraction et purification de la gomme de caroube .....	31
I.2.2.Extraction de la gomme de caroube .....	31

I.2.3 Rendement de l'endosperme .....	35
I.2.4 Purification de la gomme brute .....	35
I.2.5.Rendement en galactomannane (gomme purifié) .....	36
I.3.Analyse FTIR (analyse par infrarouge mode ATR) des gommes brutes et purifiées .....	37
I.4. Analyse thermogravimétrique des gommes brutes et purifiées.....	37
I.5. Fabrication des films a base de galactomannanne .....	38
 Chapitre III: Résultats et Discussions	
III.1. Rendement de l'endosperme.....	39
III.2. Rendement de la gomme purifiée .....	39
III.3. Etude de la structure des gommes de caroube par analyse infrarouge .....	40
III.4. Résultats de l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG.....	41
III.5. Détermination du taux d'humidité.....	45
Conclusion.....	46

---

---

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

---

## Introduction

Le caroubier est un arbre de type, légumineuse agro-sylvo-pastorale typiquement méditerranéen, qui pousse en Algérie naturellement dans beaucoup de régions notamment à l'est sous forme de peuplements spontanés.

Cet arbre ancestral offre à la société un double intérêt socio-économique et écologique. Son feuillage est utilisé comme aliment de bétail, ses branches et son bois peuvent servir à alimenter les chaudières de chauffage en hiver.

Par ailleurs, le fruit de cet arbre (le caroube) peut servir de matière première pour produire plusieurs produits : la pulpe et la gomme du caroube.

Dans cette présente étude nous nous sommes focalisés sur la préparation de la gomme du caroube à partir des graines. Ces graines contiennent un endosperme riche en galactomannanes très prisés, notamment par l'industrie agro-alimentaire, pour ses propriétés texturantes. Après récolte, les graines subissent une décultivation et une dégermination. Les endospermes ainsi nettoyés sont ensuite broyés et traités pour donner la gomme de caroube brute.

Beaucoup de travaux sont consacrés à cette gomme mucilagineuse très utilisée dans plusieurs domaines industriels (pharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires) du fait de ses propriétés techno- fonctionnelles (stabilisant, épaississant, agglomérant et gélifiant). [Dakia et al., Kawamura Y].

En revanche, peu de recherches qui traitent de la préparation des biopolymères à partir des dérivés du caroube pour servir dans l'emballage alimentaire.

L'idée de départ est de préparer un biopolymère et de l'utiliser comme additifs dans les polymères de grande diffusion comme le PVC, PE ou PP pour conférer au matériau final un caractère antibactérien et stabilisant aux aliments.

Autrement dit, le travail assigné au départ était :

- L'extraction de la gomme de caroube par deux méthodes (en utilisant l'acide et l'eau) à partir des graines et de la purifier ;
- Fabriquer des films biopolymères à partir de la gomme purifiés par la méthode en solution ;
- Préparation des films composites PVC plastifié/gomme de caroube.

Les deux premières parties ont été réalisées avec succès et malheureusement par manque de temps et de moyens la troisième partie reste inachevée.

CHAPITRE 1

---

---

**SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

---

## Chapitre I: Synthèse bibliographique

### I.1. Les biopolymères

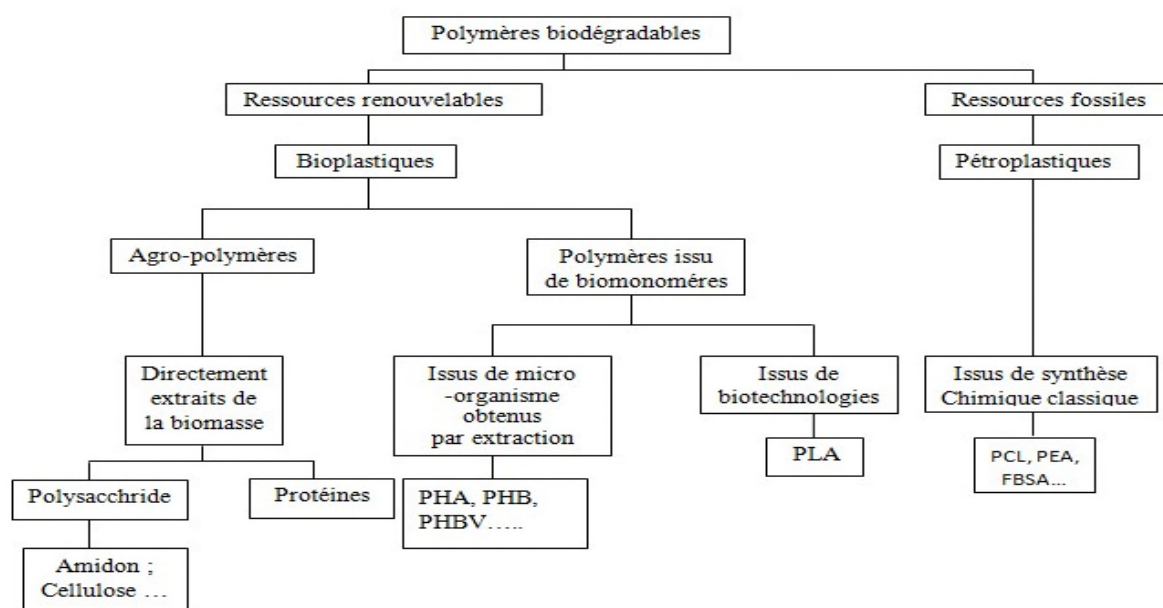
Un polymère biodégradable, comme tout polymère, est formé par un ensemble de macromolécules, constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (motifs) [1,2]. Il existe plusieurs familles de polymères biodégradables qui peuvent être classées selon divers critères. D'une manière générale, les polymères biodégradables peuvent être classés selon deux principales familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables [3].

#### I.1.1. Bioplastiques provenant de ressources renouvelables

Ces bioplastiques sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plantes) et grâce aux animaux, ou entièrement synthétisés à partir de ressources renouvelables. Cette classe comprend l'amidon, la cellulose, les protéines, la lignine, le poly acide lactique (PLA), PHA, PHB [4].

#### I.1.2. Bioplastiques issus de ressources fossiles

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité. Parmi ces polymères, on peut citer la polycaprolactone (PCL), PBAT [4].



**Figure.I.1:** Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production [4].

## I.2. Généralités sur les polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères biologiques constitués d'un ou plusieurs types de molécules monosaccharidiques. Les polysaccharides constitués de mêmes types d'oses sont nommés les glycanes. Chaque polysaccharide est caractérisé par un degré de polymérisation bien déterminé et un type de liaison entre les monomères. Le glucose, le fructose, le galactose sont parmi les monomères constitutifs. Il existe aussi du mannose, de l'arabinose, du xylose et du rhamnose [5,6].

Les polysaccharides sont présents chez tous les êtres vivants, dans les végétaux comme l'amidon, la cellulose, les hémicelluloses et les pectines; dans les animaux comme le glycogène et l'acide hyaluronique, la chitine existe aussi chez les insectes et les crustacés; et dans les microorganismes (bactéries, champignons, algues) comme le xanthane,  $\beta$ -glucanes, les carraghénanes [7].

Les sources de polysaccharides végétaux sont multiples. Ainsi, on distingue les polysaccharides de structure (cellulose, pectines), les polysaccharides de réserve (amidon), les gommés et les exsudats comme (gomme arabique), et enfin les mucilages. Ces deux dernières classes ou catégories, sont des mélanges de polysaccharides hétérogènes qui forment en contact de l'eau des gels. Elles sont très proches et difficilement dissociables[8, 9].

Les propriétés des polysaccharides, sont largement exploitées dans différents secteurs industriels, aussi bien en industrie agro-alimentaire (comme agents texturants) que dans le domaine pharmaceutique (substances biocompatibles, thérapeutiques). En effet, les interactions polysaccharides-protéines ont un rôle primordial dans de nombreux processus physiologiques et pathologiques (thrombose, inflammation, métastases, stérilité...) [10]. Parmi les propriétés rhéologiques, il existe des hydrogels et des cryogels obtenus à partir de mélanges entre une protéine et un polysaccharide, qui permettent leur manipulation dans des conditions de techniques de culture cellulaire. Les hydrogels et les cryogels ne présentent pas de cytotoxicité. Ils assurent la viabilité cellulaire dans des milieux de culture standards, le hyaluronate de sodium (NaHyal) et le gellane comme exemple [6].

L'analyse de la littérature met en lumière trois groupes principaux de polysaccharides naturels d'origine végétale biologiquement actifs [11 ;12].

- Les homoglycanes neutres, composés exclusivement d'enchaînement de glucose; sont essentiellement des  $\beta$ -1,3 glucanes linéaires.

- Les pectines et leurs dérivés tel que l'acide polygalacturonique constitué exclusivement d'acide galacturonique, du rhamnogalacturonane constitué principalement de rhamnose et d'acide galacturonique, des hétéroglycanes neutres tel que l'arabinogalactane formé exclusivement d'arabinose et de galactose et enfin des structures mixtes tels que les arabinogalactanes acides, composés de galactose, d'arabinose, de rhamnose et d'acide galacturonique.
- Les hémicelluloses et leurs dérivés: il s'agit essentiellement du 4-O-méthylglucurono arabinoxylane et des xyloglucanes [13].

### **I.3. Caroubier**

#### **I.3.1. Historique**

Le caroubier est un arbre apprécié depuis des milliers d'années par les habitants des pays méditerranéens pour son fruit dont la chair est farineuse et sucrée. [14 ,15 ,16]. Qui a été cultivé par les Égyptiens qui utilisaient la farine de caroube pour rigidifier les bandelettes de leurs momies. Il fut également utilisé par les berbères du Maroc pour ses vertus médicinales : grâce à sa teneur élevée en fibres, son fruit (la caroube) était dissout dans un liquide chaud pour stopper les diarrhées. Puis par les Arabes de l'Afrique du Nord, en Grèce et en Italie, en Espagne et au Portugal [17 ,15], ensuite il a été introduit en Amérique du Sud, du Nord et en Australie par les Espagnols. Actuellement le caroubier se trouve aussi aux Philippines, en Iran, en Afrique du sud et en Inde [16].

#### **I.3.2. Description botanique du caroubier**

Le nom scientifique du caroubier (*Ceratonia siliqua*) [18] dérive du grec *Keras* signifiant « petites cornes » en référence à ses gousses en forme de cornes à maturité et du latin *siliqua* désignant une siliqua ou gousse, faisant allusion à la dureté et à la forme du fruit [14].

Le genre *Ceratonia* appartient à la famille des légumineuses (Fabacées) de l'ordre des Rosales, de la sous-famille des Césalpiniciacées. Deux espèces du genre *Ceratonia* sont connues, *Ceratonia oreothauma* et *Ceratonia siliqua* [19].

Le caroubier est un arbre ou arbuste, qui peut atteindre 7 à 20 m de hauteur et une circonférence à la base du tronc de 2 à 3m. Il a une écorce lisse et grise lorsque la plante est jeune et brune, rugueuse à l'âge adulte, son bois de couleur rougeâtre est très dur, il peut vivre jusqu'à 200 ans [20,21]. Les feuilles ont de 10 à 20 cm de longueur, persistantes, coriaces, alternes et caractérisées par un pétiole sillonné. Elles sont composées de 4 à 10



folioles, de couleur vert luisant sur la face dorsale et vert pâle sur la face ventrale [20;14;21].

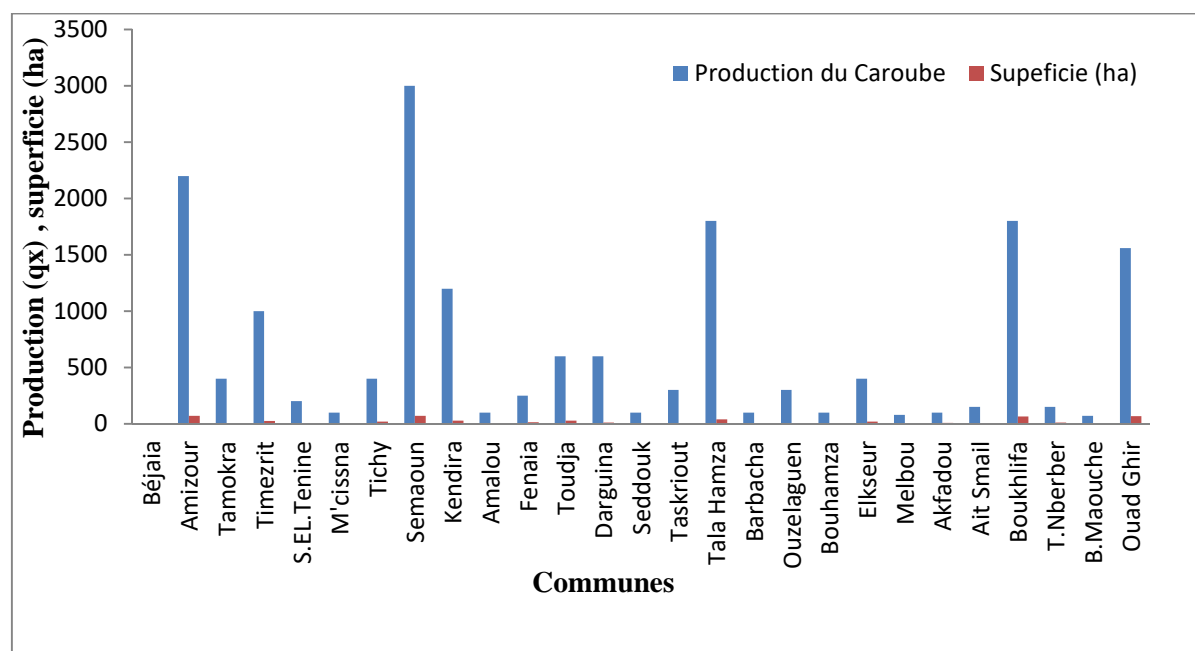
Il perd ses feuilles tous les deux ans, au mois de juillet. Cet arbre développe un système racinaire pivotant, qui peut atteindre 18m de profondeur [22;15].

Les fleurs sont verdâtres, de petite taille 6 à 16 mm de longueur, spiralées et réunies en un grand nombre pour former des grappes droites et axillaires, plus courtes que les feuilles à l'aisselle desquelles elles se sont développées [14].

Le fruit appelé caroube ou carouge, est une gousse indéhiscente à bords irréguliers, de forme allongée, rectiligne ou courbée, de 10 à 20 cm de longueur, 1,5 à 3 cm de largeur et de 1 à 2,5 cm d'épaisseur. La gousse est composée de trois parties : l'épicarpe, le mésocarpe et les graines, elle est séparée à l'intérieur par des cloisons pulpeuses transversales et renferme de 4 à 16 graines dont la longueur et la largeur sont respectivement de 8 à 10mm et de 7 à 8 mm. Sa couleur est d'abord verte, puis elle devient brune foncée à maturité[17;14 ;21].

### I.3.3. Production de la caroube à Bejaïa

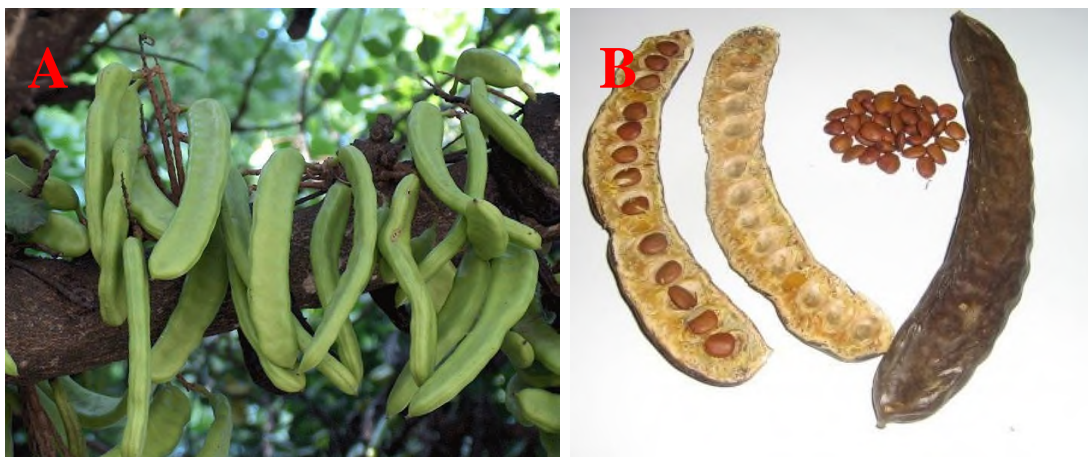
Selon les statistiques fournies par la Direction des services agricoles de la willaya de Bejaïa en 2017, la surface cultivée était de l'ordre de 70(ha) dans les communes d'Amizour et de Semaoun en premier lieux. La **figure.I.2** montre la production de la caroube et la superficie complantée à Bejaïa. Cette figure montre également que la commune de Semaoun produit en quantité importante de Caroube estimé à 3000 quintaux suivie par Amizour, Tala Hamza,..



**Figure .I.2:** Production de la caroube et sa superficie complantée[23].

### I.3.4. Le fruit du caroubier (la gousse)

La gousse de caroube est principalement composée de deux éléments: la pulpe et les graines qui représentent respectivement, 90% et 10% du poids de la gousse. L'arbre de caroubier commence à produire des gousses à partir de l'âge de 6 ans. Le fruit se développe très lentement nécessitant 9 à 10 mois pour atteindre la maturité [14].



**Figure.I.3:** **A:** Le fruit du caroubier avant maturité, **B:** après maturité: gousses montrant l'arrangement des graines dans celles-ci [24,25].

La couleur de la gousse de caroube est verte avant d'atteindre la maturité (**Figure.I.3**). A maturité, elle devient brune foncée à noire et parfumées. Les gousses sont comestibles et deviennent indéhiscentes après maturité. Elle est sinueuse sur les bords, aplatie, droite ou arquée et présente une surface ridée (péricarpe), luisante, comprimée, recourbée ou non suivant les espèces, épaissie aux sutures, de longueur allant de 10 à 30 cm, une largeur variant entre 1,5 et 3,5cm et une épaisseur moyenne de 1 cm .

Certains auteurs ont rapporté que la gousse du caroubier peut renfermer entre 12 à 16 graines . Ces graines se trouvent à l'intérieur de la gousse dans des petits compartiments du mésocarpe (tissu pulpeux sucré) et qui sont séparés par des cloisons pulpeuses.

Les graines se caractérisent par une texture très dure, comprimées, ayant la forme ovale oblongue, une couleur brunâtre et brillante, dont la longueur et la largeur varie de 8 à 10 mm et de 7 à 8 mm et de 3 à 5 mm d'épaisseur [14].

#### I.3.4.1. Composition chimique de la pulpe

La composition chimique de la pulpe de gousses dépend en général de la variété, du climat, des techniques de cultures, de l'origine et parfois de la période de récolte [26; 27]. La pulpe de gousses représente 90% de la masse du fruit, ses constituants chimiques majeurs sont l'eau, les hydrates de carbone, les protéines et acides aminés, les lipides et acides gras,

les minéraux, les vitamines, les polyphénols, les fibres solubles et insolubles et les cendres [28] (Tableau.I.1).

**Tableau.I.1:** Composition moyenne de la pulpe de la gousse. [29 ;30 ;31].

Constituant	Concentration (g/100 g)
Humidité	3.6-18.0
Cendres	2.0-3.0
Lipides	0.4-0.6
Protéines	2.0-6.0
Sucres totaux	48.0-56.0
Fibres	27.0-40.0
Polyphénols	18.0-20.0

La pulpe de gousses de caroubier est très riche en sucre (48 à 56%) en particulier, le sucrose (65 à 75%) [27], le fructose (3 à 8%) et le glucose (3 à 5%) [29], ce qui lui confère un goût très sucré [32]. Mais pauvre en protéines (2-6%) et en lipides (0.4- 0.6%) [29]. Selon [33], les acides aspartique, glutamique, l'alanine, la leucine et la valine représentent 57% des acides aminés totaux de la pulpe. La pulpe contient également une teneur très élevée en fibres (27-40%) et une quantité non négligeable en tanins et en polyphénols (18 à 20%) [30]. Par ailleurs, la pulpe est une bonne source de minéraux (K, Ca, Na, Fe et de Mg) [34] et de vitamines [30].

#### **I.3.4.2. Application de la pulpes**

On retrouve la pulpe de caroube dans diverses applications industrielles, comme aliment de bétail et dans le domaine pharmaceutique. Les détails de ces différentes applications sont résumés sur le **tableau I.2**.

**Tableau.I.2:** Les produits dérivés de la pulpe de caroube et leurs applications.

Applications	Dérivés	Actions	Références
<b>Industrielles</b>	<b>La pulpe de caroube</b>		
	Poudre de caroube non torréfié et torréfié	Edulcorant naturel, substitut du cacao.	[35 ;36 ;37 ;38]
	Farine de caroube (gousses broyées)	L'extraction du sucre	[27]
	Farine de caroube (gousses broyées) Fermentation de l'éthanol	Fabrication de l'alcool	[39 ;40]
	Farine de caroube	Production d'acide citrique	[41,42]
	La mélasse de caroube « Débés » (au Liban)	Obtenir un jus sucré	[43]
	L'extrait de gousses vertes de caroube coagulation du lait avec	La fabrication d'un produit laitier artisanal (Liban)	[44]
	Le tourteau de caroube (sousproduits de l'industrie du « débés»)	Substitut de la tourbe pour les plantes en pépinière	[43]
	-	Alimentation animale (chevaux, ruminants)	[14]
<b>Activité Médicinale et pharmacologique</b>	les extraits de caroube résultats prometteurs	<p>Résultats prometteurs :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Effets antiprolifératifs in vitro des lignes cellulaires de carcinome hépatocellulaire chez les souris</li> <li>• De l'adénocarcinome et les cellules d'adénome du côlon humain, dans les cellules cancérogènes cervicales (HeLa, et les cellules de neuroblastome (N1E-115) du rat</li> <li>• Dans le HeLa cervicales et le cancer (MCF-7) du sein humain</li> </ul>	[45 ;46 ;47,48]

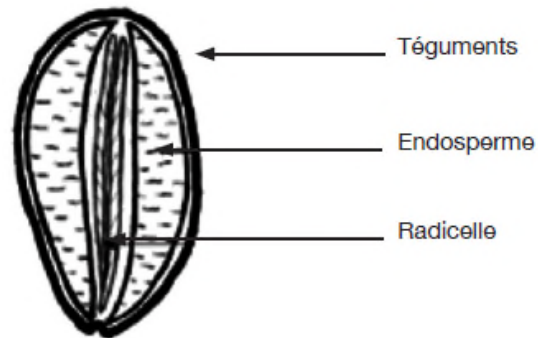
	fibres et farine de caroube (riche en composés phénoliques)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Activité antioxydante, traitement du syndrome métabolique, amélioration digestive.</li> <li>• grande activité de piégeage des radicaux DPPH.</li> <li>• Réduction du niveau de cholestérol total et du LDL dans le sang Régulation des niveaux de glucose dans le sang</li> </ul>	[49;50;51;52;53]
	dérivées de caroube particulièrement riches en tanin	Produits antidiarrhéiques chez les nourrissons (bloque l'adhérence d'Escherichia coli à l'épithélium intestinal lutter contre la diarrhée (produits antidiarrhéiques) et traiter le catarrhe.	[36 ;54 ;55]
diététique	La farine de germe de caroube	Utilisation dans l'alimentation diététique humaine ou comme ingrédient potentiel dans les aliments dérivés des céréales pour les personnes cœliaques	[56 ;57]

### I.3.4.3. Les graines de caroube

Les graines de caroube sont appréciées et recherchées pour leurs qualités et multiples usages industriels [30]. Elles sont de forme ovale, petite et aplaties, avec un pôle basal tronqué et écrasé en zone apicale, très dures et présentent une grande résistance.

Les graines de caroube sont constituées de trois parties : le tégument, l'endosperme et le germe. Son tégument (ou cuticule) est lisse, représente 30 à 35 % du poids sec de la graine, de couleur brun rougeâtre et brillant [56 ;58]. Il recouvre la graine et est constitué principalement de cellulose, de lignine et de tanin. La deuxième partie s'appelle endosperme

ou gomme de caroube, qui représente 40 à 50 % du poids de la graine, c'est la partie la plus intéressante. Il constitue le tissu de réserve enrobant un germe ou embryon et possède une teneur élevée en galactomannane, qui est brute. La troisième partie est le germe, qui représente 15 et 30% du poids sec de la graine. Il est soluble dans l'eau, constitue de lipides insaturés et possédant une valeur énergétique élevée due à son taux important de protéines [59].



**Figure.I.4:** Coupe transversale d'une graine de caroube [58]

#### a. Utilisation des graines de caroube

les dérivés de la graine du caroube à travers ses vertus thérapeutiques trouvent beaucoup d'applications notamment dans le cosmétique et la conservation des aliments. Un récapitulatif des différents usages des dérivés de la graine du caroube est dressé sur le **tableau I.3.**

**Tableau.I.3:** Les produits dérivés de la graine de caroube et leurs applications

Applications	Dérivés	Produits	Références
Alimentaire	<b>Endosperme</b>		
	Gomme de graines de caroube purifiée (GGC) (ou poudre d'endosperme purifié)	E410 : Additif alimentaire en industrie agroalimentaire (agent gélifiant, Liant, agent d'adhésion..)	[14]
Industrielles	GGC de moindre pureté	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pharmaceutiques (pommade, anticoagulant..)</li> <li>• Cosmétiques (Mousses, gels...)</li> <li>• Textiles (Épaississant de couleurs )</li> <li>• Papier (produits de flottaison, épaississant)</li> <li>• Chimiques (couleurs, pesticides)</li> <li>• Des explosifs (agent absorbant de l'humidité)</li> </ul>	[60 ;61]
Médicinales	<b>Germe</b>		
	Farine de germe	l'alimentation diététique humaine (couper la sensation de faim lors des régimes pour mincir en bonne santé)	[56]
	Farine de germe	Ingrédient potentiel dans les aliments dérivés des céréales pour les personnes cœliaques	[57]

### b. La gomme de caroube

La gomme de caroube est fabriquée à partir de l'endosperme de la graine après élimination de la cuticule et du germe [62]. Elle est composée de polysaccharides, qui ont pour fonction de servir de réserve de nourriture pour l'embryon lors de la germination et qui sont appelés galactomannanes. En anglais, la gomme de caroube est traduite par « Carob Bean Gum» ou plus couramment «Locust Bean Gum» (LBG), connue sous le sigle E410 dans les additifs alimentaires, commercialisée sous forme de poudre blanchâtre [63]. La structure chimique fine d'un galactomannane de caroube est fortement liée au comportement physique

qu'il développe en solution aqueuse. Grâce à ses propriétés stabilisantes, épaississantes, agglomérantes et gélifiantes, la gomme mucilagineuse de caroube a conquis des domaines de plus en plus pointus comme les industries alimentaire, pharmaceutique, textile et cosmétique [64]. La composition chimique de gomme de caroube commerciale comprend 1% de cellulose et de lignine, 1% de lipides et 1% de minéraux, 4% de protéines 10 à 13% d'humidité, et la quantité la plus grande est le galactomannane de 80 à 85 % (Tableau I.4) [65].

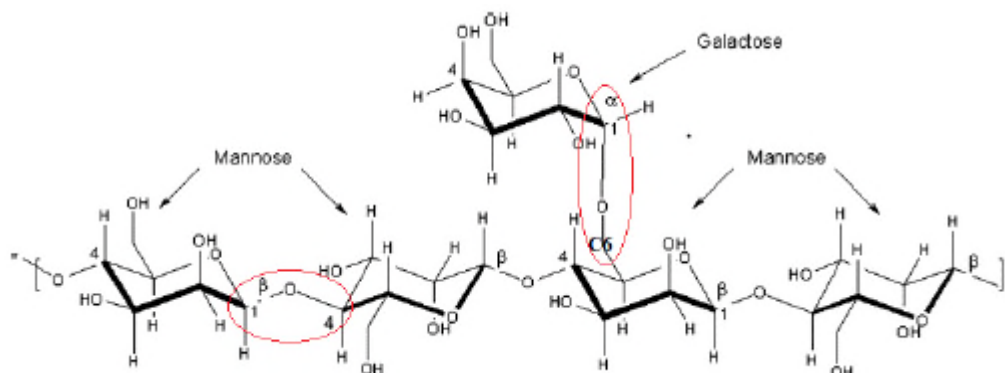
**Tableau.I.4:** Composition chimique de la gomme de caroube [66].

Constituants	Pourcentage % M.S.
Galactomannanes	80-85
Protéines	4
Celluloses et lignine	1-4
Cendres	1
Humidité	13
Lipides	1

### c. Structure chimique de la gomme de caroube

En général, les différents types de galactomannanes possèdent une structure similaire mais l'arrangement des substituant galactosyl sur la chaîne de mannose est très différent d'un galactomannane à l'autre, selon l'origine de l'espèce végétale [67].

Les galactomannanes sont des hémicelluloses présentant une haute masse moléculaire située entre 30.000 et 300.000 g/mol. Ils possèdent la même structure, formée par un enchaînement linéaire de  $\beta$ -D mannose avec des branchements constitués d'une seule unité  $\alpha$ -D galactose liée en  $\alpha$  (1-6). La caroube compte en moyenne une unité galactose pour quatre mannoses, [67].



**Figure.I.5:** Structure de la gomme de caroube rapport mannose ( $\alpha$  1,4) galactose ( $\beta$  1,6) [67].



Dans la littérature, trois éléments de caractérisation structurale sont principalement décrits pour établir une distinction entre les différents types de galactomannanes : leur teneur en unités galactose, exprimée par le rapport mannose sur galactose (M/G) ; la répartition des unités galactose le long de la chaîne de mannane ; et aussi leur masse molaire [68 ;69]. Les interactions moléculaires et les propriétés rhéologiques des solutions de galactomannanes sont influencées par cette différence au niveau de la microstructure. Par ailleurs, les galactomannanes sont des polysaccharides hydrosolubles et neutres.

#### **d. Masse moléculaire de la gomme de caroube**

Les galactomannanes présentent des associations intermoléculaires, qui persistent souvent même à faible concentration ( $C = 0,1\%$ ) et qui contribuent à des valeurs de masse moléculaire artificiellement élevées. Ils ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (Viscotek, Malvern, UK). La masse moléculaire moyenne était estimée à  $0,812 \cdot 10^6$  Da. La viscosité intrinsèque dépend de la longueur de la chaîne de mannose et non pas de la concentration en chaînes latérales de galactose.

#### **e. Propriétés physico-chimiques de la gomme de caroube**

Les propriétés d'un polysaccharide pour une application donnée dépendent essentiellement de son action sur l'eau, de ses pouvoirs épaississant, gélifiant, stabilisant, émulsifiant et texturant, de sa résistance aux traitements thermiques (congélation, chauffage...), de sa non-digestibilité, du pH et de la température [70].

### **I.3.5. Propriétés Rhéologiques**

#### **a. Viscosité et propriétés épaississantes**

Le facteur température exerce une forte influence sur la gomme pure, car elle peut induire une dégradation par rapport à la gomme non pure qui possède des matières protectrices qui évitent la dégradation des galactomannanes. Les composées protéiques semblent jouer ce rôle en raison d'une forte interaction des acides amines avec les petites chaînes libres qui sont impliquées dans la dégradation de la molécule sous haute température [71].

L'effet épaississant des gommes alimentaires est caractérisé par leur viscosité en solution. Le degré d'épaississement varie avec les types de gommes, et la majorité des gommes développe une grande viscosité à très faible concentration, habituellement inférieure à 1%, grâce à ses fortes capacités de rétention d'eau non assimilable par l'organisme[72].

La gomme de caroube est employée dans une large gamme de produits comme additif, dans les industries alimentaire et non alimentaire, en raison de sa capacité à fournir une viscosité élevée, même à de faibles concentrations (<1%) et à fonctionner comme liant de l'eau. Une augmentation de la concentration des molécules de galactomannanes en solution entraîne une interpénétration des chaînes macromoléculaires, qui sert à la création d'enchevêtrements plus ou moins denses, et favorisent donc l'établissement d'interactions interchaînes. Tous ces phénomènes aboutissent à une augmentation de la viscosité et expliquent la plus forte dépendance de la viscosité avec la concentration par rapport à d'autres polymères [70].

### **b. Solubilité de la gomme de caroube**

La solubilité des galactomannanes en milieu aqueux ne dépend pas d'une quelconque fusion de zones cristallines mais elle dépend principalement d'une extraction polymère – solvant. Cela implique que cette solubilité est liée aux dissolutions préalables, à l'équilibre entre les interactions molécules-molécules et molécules-solvant, à la nature physicochimique des molécules ainsi qu'à l'état physique de la matière [65].

La distribution des galactoses substitués influence la viscosité et la solubilité des galactomannanes. En effet, dans la structure chimique de galactomannane, les résidus galactopyranoses représentent les parties hydrophiles de gomme, et donc, lors de la mise en solution, plus le degré de substitution en galactose augmente, plus la solubilité dans l'eau des galactomannanes est importante et facile même si la solution est froide [67,71]. Les zones des galactomannanes non-substitués par des galactoses sont responsables des interactions intra- et intermoléculaires, par le biais de ponts hydrogènes.

L'élévation de la température a une influence sur la solubilité et induit une dissolution totale avec une grande viscosité, si elle est accompagnée d'une agitation forte. C'est le cas de la gomme de caroube qui atteint sa solubilité maximale, grâce à un chauffage de 80°C durant 30 min [58 ;73]. Par contre, les polysaccharides peu ou pas ramifiés par des galactopyranoses, sont difficilement solubles et seront instables, formant parfois des amas de polymères, pouvant cristalliser ou précipiter en solution [74].

En outre, la gomme de caroube possède une structure qui a des propriétés «rhéofluidifiantes», c'est-à-dire que sa viscosité diminue (exprimée en Pa.s) lorsque la vitesse de cisaillement augmente (exprime en s<sup>-1</sup>) et vice-versa. Par exemple, si nous exerçons une pression sur un tube de mayonnaise, cette dernière s'écoule plus facilement, il s'agit donc d'un produit rhéofluidifiant. D'après [75] quand le cisaillement augmente, les chaînes de

galactomannanes vont se séparer et s'orienter parallèlement. Cette réorganisation des molécules est responsable de la diminution de la viscosité. L'effet rhéofluidifiant est réversible.

### **c. Influence de galactomannane sur les propriétés émulsifiantes**

Une petite quantité de protéine présente dans les préparations des polysaccharides est responsable des propriétés émulsifiantes d'après **Iseki et al,[76]**. Les propriétés d'agent de surface des gommes de caroube sont des propriétés intrinsèques à ces polysaccharides et ne sont pas le fait d'une quelconque présence d'impuretés de nature protéique [77]. Ces gommes ont pour fonction de stabiliser les émulsions en formant un film liquide autour des gouttelettes grâce à leurs propriétés rhéologiques.

### **I.3.6. Technologie de production des galactomannanes à partir des graines de légumineuses**

La graine de légumineuses est composée d'enveloppes tégumentaires, d'endospermes et du germe. Le processus qui permet d'obtenir les galactomannanes des graines combine l'extraction et la purification des polysaccharides de l'endosperme [58].

### **I.3.7. Obtention de la gomme brute**

Le procédé de fabrication de ces gommes consiste à faire des traitements thermomécaniques et chimiques (séparation des enveloppes, dégermage et mouture) pour aboutir à des farines contenant plus de 95% de galactomannanes, qui peuvent être commercialisées telles quelles.

les chercheurs [58,78] exposent deux procédés permettant la séparation des endospermes des autres parties de la graine (enveloppes et radicules).

#### **I.3.7.1. Procédé chimique**

Ce procédé consiste à carboniser les enveloppes coriaces à l'aide d'un traitement à l'acide sulfurique. Un lavage et un brossage permettent l'élimination des fragments restants, ensuite les radicules sont éliminées. Il ne reste alors que les endospermes qui seront séchés, moulus en fine particules, et tamisés pour obtenir une poudre fine [58]

#### **I.3.7.2. Procédé thermomécanique**

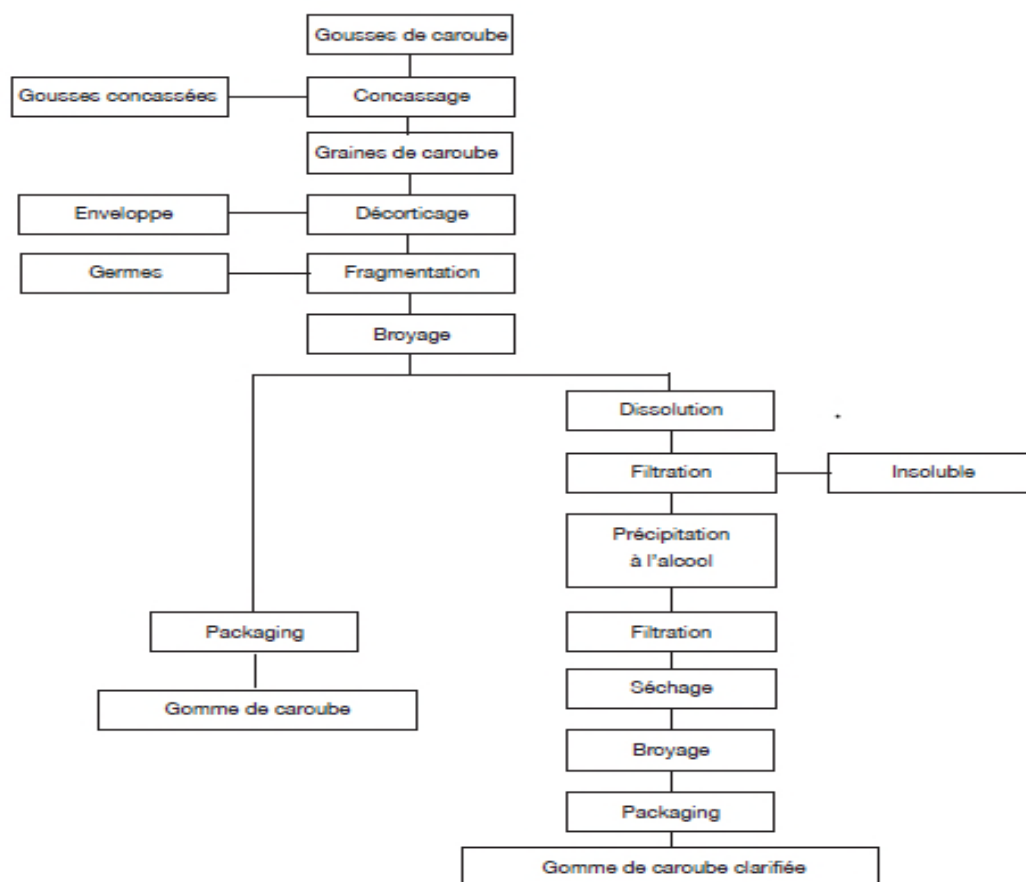
Le second procédé repose sur le trempage des graines à haute température, elles absorbent de l'eau et gonflent. Les enveloppes et le germe sont manuellement séparés, les endospermes sont séchés, broyés et tamisés pour obtenir une farine de gomme [58].

Un troisième procédé dit de torréfaction peut être utilisé pour les graines de **tara**. IL repose sur l'éclatement plus ou moins complet de l'enveloppe par rôtissage. Celle-ci se détache du reste de la graine, les radicules sont écrasées par broyage mécanique et éliminées par tamisage, et les endospermes seront broyés en fines particules. La poudre obtenue a cependant, une couleur légèrement plus foncée .

### I.3.8. Extraction et purification des galactomannanes

Certains fabricants produisant des gommes de grande pureté, on trouve, par ailleurs dans le commerce, des gommes de farines de guar aux pouvoirs épaississants très variables (Multon, 1992).

La gomme brute est solubilisée dans l'eau par augmentation de la température. Le matériel insoluble est ensuite éliminé à l'aide d'une étape de centrifugation et de filtration. Enfin, les galactomannanes sont précipités à l'aide d'éthanol ou d'isopropanol. Le coagulum obtenu qui constitue galactomannanes purs, est récupéré par filtration, lavé à l'acétone, pressé, séché, finement broyé, puis tamisé et conservé [79]. Ci-après l'organigramme des étapes pour la préparation de la gomme de caroube brute et purifiée.



**Figure.I.6:**Schéma du processus d'extraction et de purification de la gomme de caroube [80].

## I.4. Généralités sur les matériaux composites

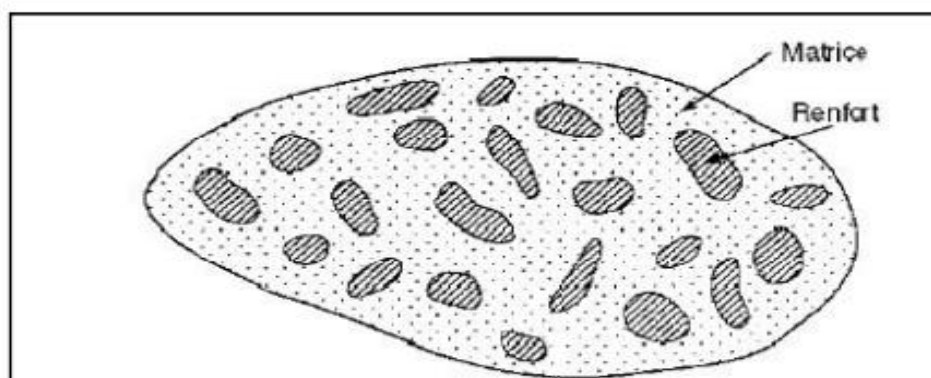
L'introduction de cette section sur les composites est justifiée par le fait que les des objectifs de notre étude est de préparer un biopolymère à partir d'une ressource naturelle, abondante et renouvelable d'une part et d'utiliser ce biopolymère comme additif dans les formulations de polymères de grande diffusion utilisés dans l'emballage alimentaire d'une autre part.

L'étude et la conception des matériaux composites suscitent depuis près d'un siècle un grand intérêt dans les domaines multiples et variés de la chimie moderne. Structures hétérogènes isotropes, ou anisotropes, ils présentent des performances souvent bien supérieures à celles des matériaux homogènes (propriétés chimiques, mécaniques, optiques, thermiques ou diélectriques) qui leurs offrent des perspectives d'utilisation fort prometteuses[81].

### I.4.1. Les matériaux composites

Le terme « matériau composite » désigne un matériau solide et hétérogène, formé de plusieurs composants distincts, dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants considéré ne possède séparément [82]. La réalisation d'un matériau composite nécessite donc l'association d'au moins deux composants : Le composé principal est appelé matrice. Le second, étant le renfort, qui doivent être compatibles entre eux et se solidariser. Pour cela, un agent de liaison, appelé interface, est nécessaire [83].

Des charges et des additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier une propriété de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu...) [84].



**Figure.I.7:** Matériau composite.

## **I.4.2. Classification des matériaux composites**

Il est possible de définir des classes de matériaux composites en se référant à leurs domaines d'applications et par rapport à leurs performances mécaniques ou thermiques.

### **I.4.2.1. Matériaux composites de grandes diffusions (GD)**

les caractéristiques mécaniques ou thermiques des matériaux de grandes diffusions sont relativement faibles. Ils font appel à des procédés de fabrication de coûts relativement peu élevés par rapport aux matériaux classiques, les rendant ainsi concurrentiels par rapport à ces derniers[85].

### **I.4.2.2. Matériaux composites hautes performances (HP)**

Ce sont des matériaux composites dont les caractéristiques mécaniques et/ou thermiques sont nettement supérieures à celles des alliages métalliques. Ces propriétés dépendent du type de renfort et de matrice utilisés, ainsi que de leur fraction volumique. Ils sont réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée: aéronautique, médical, sports et loisirs[86].

Les matériaux composites ont été utilisés depuis des décennies. Leurs avantages par rapport aux matériaux classiques résident dans leurs performances et leur légèreté. Ces atouts ont attiré de nombreuses industries comme l'aérospatial, l'automobile, les infrastructures, le sport...etc. notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et à leur faible masse volumique [87]. Le développement des matériaux composites s'est fait de façon évolutive mais aussi révolutionnaire.

## **I.4.3. Matrice**

Les polymères synthétiques sont à la base des matériaux polymères qui sont de plus en plus utilisés, et ce dans un nombre toujours croissant d'applications. Il existe une grande variété de polymères synthétiques et de nombreuses façons de les associer, chaque plastique répondant à des besoins spécifiques en terme de caractéristiques physiques, mécaniques ou même électriques.

Le principal avantage lié à l'emploi de tels matériaux réside dans leurs propriétés particulières. En effet, la matrice se caractérise par une déformabilité suffisante pour transmettre les sollicitations mécaniques vers le renfort tout en protégeant celui-ci des agressions chimiques externes. En outre, elle présente l'avantage d'être chimiquement réactive, ce qui permet l'établissement de liaisons fortes avec le renfort. Les plus grandes catégories de polymères les plus utilisées pour élaborer des composites WPC sont : les

élastomères, les matériaux polymères réticulés dits thermodurcissables (époxy, polyuréthane, colles phénoliques) et les thermoplastiques qui contrairement aux précédents ont la capacité d'être moulés, mis en forme une fois leurs températures suffisamment élevées (PP, PE, PVC) [88,89].

#### I.4.3.1. Les Elastomères

Les élastomères sont composés de macro-molécules linéaires de grande souplesse, avec des liaisons sporadiques entre elles. Ces liaisons chimiques forcent les molécules à revenir immédiatement à leur configuration originale après une déformation et on dit qu'ils ont un comportement caoutchouteux [90].

**Exemple :** Polybutadiène...etc.

#### I.4.3.2. Les Thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des solides infusibles et insolubles qui forment un réseau tridimensionnel à partir des segments moléculaires liés entre eux par une densité élevée de liaisons covalentes. Les thermodurcissables sont mis en forme de façon irréversible par des réactions chimiques entre la résine et le durcisseur, ce dernier assure la création de liaisons pontales entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Vu leur faible viscosité avant durcissement, les thermodurcissables sont largement employés comme matrice dans les matériaux composites [91].

**Exemples :** Polyesters non saturés, Résine époxyde...etc.

Le **tableau.I.5** représente quelque propriété de certains thermodurcissables [92].

**Tableau.I.5:** Caractéristiques de quelques thermodurcissables[92].

Résine	Densité	E(GPa)	$\sigma$ (MPa)	Tmax (°C)
Epoxyde	1.2	4.5	130	90-200
Polyuréthane	1.1	0.7-7	30	100
Polyester insaturé	1.2	4	80	60-200
Urée formaldéhyde	1.2-1.5	6-10	40-80	140

### I.4.3.3. Les Thermoplastiques

Les thermoplastiques sont dérivés de monomères linéaires ou légèrement ramifiés qui forment le motif de base d'une chaîne où ils sont maintes fois répétés. Sous l'action de la chaleur, le thermoplastique se ramollit conduisant à l'apparition de mouvements à longue portée dans les chaînes moléculaires. Le thermoplastique peut alors être solidifié par refroidissement en prenant la forme souhaitée. Ce processus de ramollissement par excitation thermique et de durcissement par refroidissement peut être répété indéfiniment car, contrairement aux résines thermodurcissables, quasiment aucune modification chimique ne vient altérer les thermoplastiques. Il s'agit plutôt d'une modification de l'agencement intermoléculaire. Cette aptitude confère aux déchets thermoplastiques des propriétés de recyclage très intéressantes [88].

**Exemple :** Polystyrène, Polyamide, Polypropylène, Polyéthylène...etc.

Quelques propriétés physico-chimiques des matrices les plus utilisées sont regroupé dans le **Tableau.I.6.** [92].

**Tableau.I.6:** Caractéristiques de quelques thermoplastiques [92].

Polymère	Tg (°C)	Tf (°C)	Densité	$\sigma$ (MPa)	E(GPa)
PP	5	165	0.92	30	1.2
PLA	50-60	150	-	40-60	3-4
PVC	75-105	160-220	1.39	58	2.9
PS	90-100	-	1.05	55	3.2

### I.4.4. Domaines d'utilisation des composites

- Transport routier (pièces de carrosseries, roues, calandres...);
- Transport ferroviaire (wagons, portes, siège, panneaux intérieurs...);
- Transport filaire (cabines de téléphériques,...);
- Transport maritime (bateaux de sauvetage, barques,...);
- Transport aérien "pièces d'avions",...);
- Transport spatiale (réservoirs, corps de rentrée dans l'atmosphère,...);
- Electricité et électronique (isolants de construction électrique, chemins de câbles,...);



- Génie civil (cheminées d'usines, murs, portes) ;
- Mécanique générale et divers (tuyauterie, élément de tables traçantes,...) ;
- Sport et loisirs (canne à pêche, skis, raquettes de tennis,...) ;
- Autres applications.

Les applications biomédicales des composites, sont émergentes aussi bien pour les nouvelles générations de prothèses et orthèses que pour les renforcements de systèmes dentaires ou pour les implants où des composites biocompatibles et biorésorbables sont actuellement développés.

Il est impossible de citer toutes les applications des matériaux composites vue son intégration dans tous les domaines [93].

## **I.5. Notions sur le polychlorure de vinyle (PVC)**

### **I.5.1. Définition du polychlorure de vinyle (PVC)**

Le PVC est un polymère synthétisé pour la première fois par le chimiste français **RENAULT** en 1835. Il appartient aux résines thermoplastiques amorphes et généralement on le retrouve sous forme d'une poudre blanche appelée résine. Le PVC est constitué par l'addition répétitive d'un même monomère qui est le chlorure de vinyle. Une molécule de PVC contient de 75 à 1500 monomères. le chlore représente 57% du poids de la résine pure du PVC ce qui lui confère la propriété d'être un bon ignifugeant [94, 95, 96, 97].

Il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle,  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  Le PVC est matériau organique de formule  $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$  [98].

En 1999, la production mondiale de PVC représentait plus de 20 millions de tonnes par an (alors qu'elle n'était que de 3 millions de tonnes pendant les années 60), cela correspond à environ un cinquième de la production totale de matière plastique.

En terme de tonnage et de production par année, le PVC occupe la deuxième place après le polyéthylène. C'est pour cette raison que le PVC a suscité la curiosité et l'intérêt de plusieurs auteurs depuis déjà plus d'un siècle [99].

### **I.5.2. Propriétés de PVC**

#### **I.5.2.1. Propriétés physiques**

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15% [100].

La masse volumique du PVC est de l'ordre de 1.38g/cm<sup>3</sup>. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau. Sa masse moléculaire moyenne est généralement donnée par la valeur «K». Lorsque la valeur K augmente, la résilience, la stabilité dimensionnelle à chaud et la résistance au fluage augmentent alors que la transformation devient plus difficile [100]

### I.5.2.2. Propriétés mécaniques

les propriétés mécaniques du PVC sont résumées dans le tableau suivant:

**Tableau.I.7:**Propriétés mécaniques du PVC [100].

Propriétés	Unité	PVC rigide	PVC souple
➤ Masse volumique	g/cm <sup>3</sup>	1.38	1.3-1.7
➤ Contrainte à la rupture	MPa	50	10-20
➤ Allongement à la rupture	%	10-50	200 à 500
➤ Résistance à la flexion	MPa	70-80	–
➤ Module de traction	MPa	2400	–
➤ Module de flexion	MPa	2000	–
➤ Résilience	J/m	50-200	–
➤ Dureté shore D	–	70-84	20-40

### I.5.2.3. Propriétés chimiques

Le PVC non plastifié possède une bonne résistance aux produits chimiques : acides, bases, huiles, alcools, hydrocarbures aliphatiques, par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés. Le PVC souple (plastifié) est beaucoup plus sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire, il peut poser des problèmes de migration de plastifiant [101].

### I.5.2.4. Propriétés thermiques

Le PVC présente une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) entre 75 et 80 °C ; à température ambiante il est donc rigide mais il devient caoutchouteux au-delà de la  $T_g$ .

L'addition de plastifiants diminue la  $T_g$  et permet d'obtenir un PVC souple à température ambiante. Le **tableau.I.8** résume les propriétés thermiques du PVC.

**Tableau.I.8:** Propriétés thermiques du PVC [102].

Type du PVC propriétés	PVC rigide	PVC souple
Température de fusion (°C)	160-170	140-170
Température de transition vitreuse (°C)	75-105	-40
Température de fragilisation (°C)	-	-30
Retrait (%)	0,1 à 0,5	0,8 à 3
Conductivité thermique W/ (m.K)	0,16	0,16

### I.5.2.5. Propriétés électriques

Le PVC présente de bonnes qualités d'isolation électrique. Le **tableau.I.9** résume les propriétés électriques du PVC.

**Tableau.I.9** : Propriétés électriques du PVC [102].

Type du PVC propriétés	PVC rigide	PVC souple
Résistivité transversale ( $\Omega \cdot \text{Cm}$ )	$10^{16}$	$10^{11}$
Permittivité relative (de 50 à 105 Hz)	3,4	3 à 5
Facteur de pertes diélectriques (de 50 à 104 Hz)	$70 \times 10^{-4}$	0,1 à 0,15

### I.5.3. Adjuvants du PVC

Les polymères de chlorure de vinyle se présentent sous forme de résines, elles ne sont en réalité jamais utilisées telles quelles. Pour faciliter leur mise en œuvre et obtenir des propriétés particulières de l'objet fini, il est nécessaire de leurs adjoindre certains adjuvants spécifiques.

Les adjuvants sont choisis en fonction :

- Des propriétés recherchées pour l'objet fini (cas des plastifiants, des charges, des pigments, ...).
- Du procédé de mise en œuvre et des contraintes thermiques qui en résultent (cas des stabilisants, des lubrifiants, ...) [103].

Les adjuvants se classent dans différentes familles :

#### I.5.3.1. Stabilisants

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la molécule du PVC [103], ils sont classés selon leurs modes d'actions en : antioxydants, anti UV ...

La stabilisation du PVC consiste à ralentir la propagation de la déshydrochloruration en chaînes et à éliminer l'acide chlorhydrique libéré (protection des outils de transformation et inhibition de l'effet autocatalytique du HCl) [104]. Les stabilisants primaires les plus fréquents sont des dérivés du plomb, du calcium, de l'étain ou du zinc. Les Co-stabilisants augmentent encore davantage la stabilité du PVC [105].

### I.5.3.2. Plastifiants

L'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est un plastifiant dont la définition donnée dans la norme **ISO 472 (1988)** Plastiques est la suivante: un plastifiant est une substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité.

Les plastifiants les plus utilisés dans le PVC sont des esters organiques à haut point d'ébullition comme les phtalates, les adipates et les organophosphates. Ceux qui sont de loin les plus utilisés sont : le DINP (di-iso-nonyl phtalate), le DIDP (di-iso-decyl phtalate) et le DEHP (di-éthylhexyl phtalate), mieux connu sous le nom de DOP (dioctylphtalate). En raison de son application étendue, il s'agit d'une des substances chimiques ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études. Les phtalates sont notamment utilisés dans le PVC destiné aux emballages alimentaires et au matériel médical. Les phtalates ne se dégagent du PVC qu'en faible quantité et se désagrègent facilement dans la nature [106].

### I.5.3.3. Lubrifiants

Les lubrifiants facilitent la transformation du PVC et contribuent à ce que ce dernier n'adhère pas aux surfaces de contact métalliques des machines. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters ou de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé et n'interviennent qu'à très faibles concentrations dans le PVC [107].

### I.5.3.4. Charges

Ce sont des adjuvants incorporés aux mélanges pour améliorer certaines propriétés (résistance électrique, résistance aux chocs, tenue à la chaleur, etc.). Les plus utilisés sont les charges minérales telles que :

- Carbonates de calcium
- Kaolin calciné
- Talc
- Sulfate de baryum

Les charges organiques telles que :

- Les charges lignocellulosiques [103].

### I.5.3.5. Colorants et pigments

Ces produits sont ajoutés à faibles doses, ils peuvent être:

- Des colorants organiques (azoïques, anthraquinoniques)
- Des pigments minéraux (oxydes métalliques, de titane, de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt, etc.)
- Des composés organométalliques.
- Des noirs de carbone [103].

### I.5.4. Avantages et inconvénients du PVC

Le PVC est aujourd'hui l'un des polymères les plus utilisés, grâce à ces multiples qualités, cependant, il montre quelques inconvénients[108 , 109].

**Tableau.I.10** : Avantages et inconvénients du PVC [108,109].

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilité de recyclage;               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Disponibilité;</li> </ul> </li> <li>• Facilité de mise en œuvre;</li> <li>• Résistance mécanique, chimique et thermique;</li> <li>• Légèreté et bon rapport qualité/prix;</li> <li>• Bonne isolation électrique, thermique et phonique;</li> <li>• Faible inflammabilité naturelle;               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Inertie chimique;</li> </ul> </li> <li>• possibilité de coloration;               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Imperméable;</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Toxicité du monomère CVM ;               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Non biodégradable;</li> </ul> </li> <li>• Basse stabilité à la chaleur et la lumière (PVC pur) ;</li> <li>• Incompatibilité avec la charge hydrophile .</li> </ul>

### I.5.5. Domaines d'application du PVC

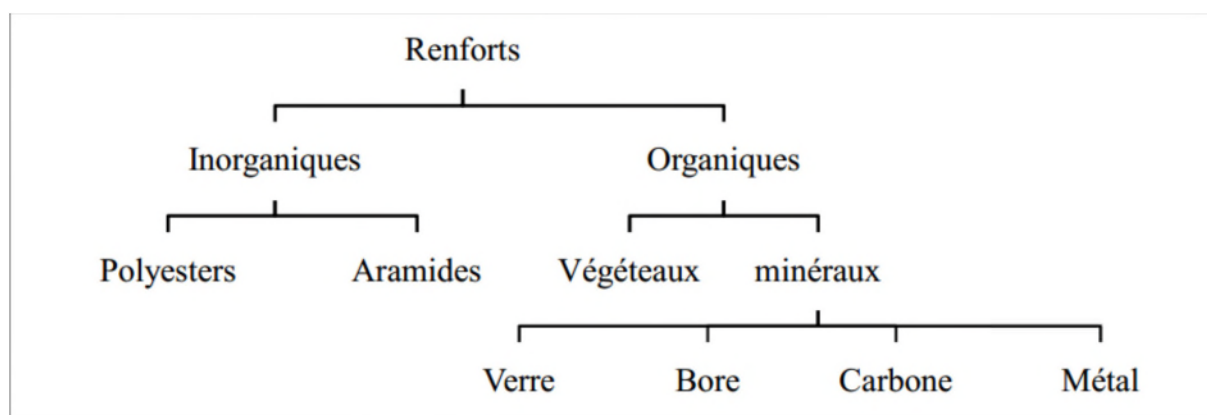
Le PVC se recycle facilement comme la plupart des polymères, il est utilisé dans la plupart des grands secteurs industriels suivants :

- ❖ **Emballage** : bouteilles, flacons, ...
- ❖ **Bâtiments** : profilés (encadrements des fenêtres et portes), canalisation, revêtements des sols, ...
- ❖ **Automobile** : tableaux de bord, revêtements de sièges.
- ❖ **Bagagerie, chaussures** : valises, sacs, talons de chaussures.
- ❖ **Câblerie** : isolation de câbles moyenne et basse tension.
- ❖ **Loisirs** : articles de camping et de plage.
- ❖ **Plasticulture** : films agroalimentaires, tuyaux d'irrigation [102].

### I.6. Renfort

Le renfort est le squelette supportant les efforts mécaniques. Il peut se présenter sous de nombreuses formes: fibres courtes ou fibres continues (tissus ou textures multidirectionnelles) en fonction de l'application envisagée [110]. Ils contribuent à améliorer la résistance mécanique et la rigidité des matériaux composites. Il y a plusieurs types de renforts tels que les fibres de verre, les fibres de carbone, les fibres aramides et les fibres naturelles (lin, coton, chanvre, farine de bois, jute, cellulose, ...). Les fibres naturelles peuvent constituer une alternative intéressante aux fibres de verre en raison de leur plus grande facilité de recyclage et leur caractère écologique [111], ainsi que leurs différents avantages tels que:

- ❖ Faible coût.
- ❖ Biodégradabilité.
- ❖ Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres.
- ❖ Ressource renouvelable.
- ❖ Demande peu d'énergie pour être produite.
- ❖ Propriétés mécaniques importantes.
- ❖ Non abrasif pour les outillages [112].



**Figure.I.8:** Types de renforts [113].

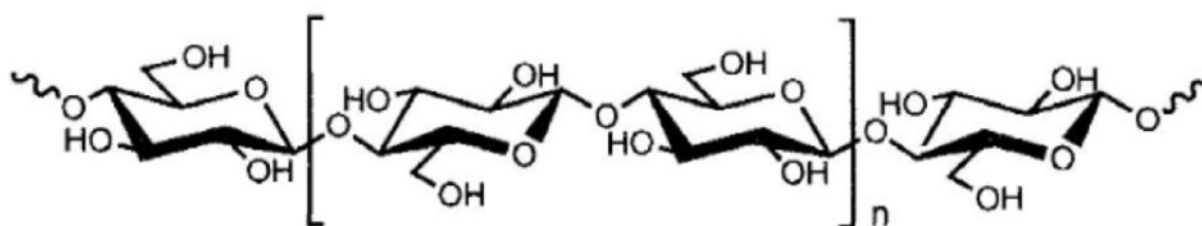
### I.6.1. Fibres végétales

Les fibres naturelles sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicellulose et de la lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques [113].

#### La cellulose

polymères naturels composés de sucres. Leurs fonctions principales dans la nature sont la structuration des plantes, du bois ou encore du squelette animal et le stockage d'énergie. Chaque année, la nature produit environ mille polysaccharides (par exemple de l'amidon dans les pommes de terre ou le maïs, de la cellulose via le bois et le coton). Les polysaccharides existent donc à l'état naturel et représentent une ressource quasi inépuisable de matière première et renouvelable. Ce polymère naturel a été utilisé depuis très longtemps notamment pour la fabrication de papier, fibres textiles, matières plastiques ...

En d'autres termes, la cellulose est un polymère formé d'une longue chaîne de molécules de glucose, que par l'arrangement des molécules de glucose. La nature fibreuse des cellules du bois résulte de la disposition linéaire, orientée, cristalline constituant le plus abondant, la cellulose . Chaque chaîne linéaire élémentaire contient environ 200 molécules monomères (glucoses). Le degré de polymérisation de la cellulose peut se situer entre 1000 et 3000 unités de glucoses [115].

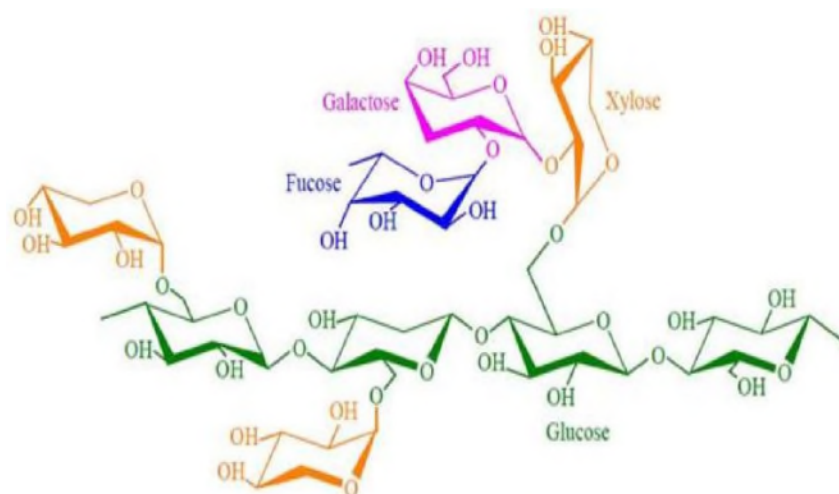


**Figure.I.9:** Structure de la cellulose [116].



## Les hémicelluloses

Ce sont également des polysaccharides, mais ramifiés et contenant des unités saccharidiques de structures moléculaires diverses. Les hémicelluloses sont, par définition, des polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose et d'acides uroniques. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale, la structure de l'hémicellulose est représentée sur la **figure.I.10** [117].

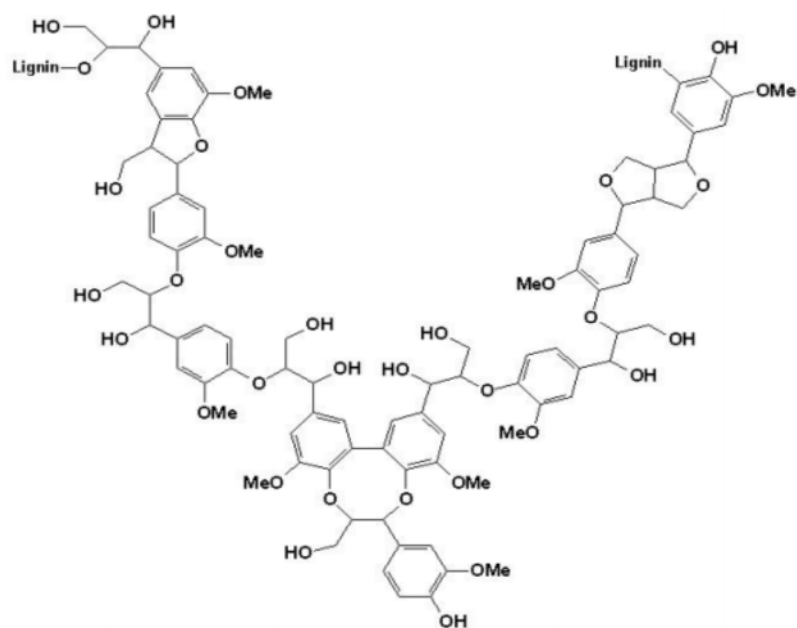


**Figure.I.10:** Structure moléculaire de l'hémicellulose[117].

## La lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante sur la surface de la terre. Les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropéniques dont la structure dépendant de l'espèce végétale est indiquée sur la **Figure.I.11** : l'alcool coumarylique, l'alcool coniferylique et l'alcool sinapylique. [114] .

La structure moléculaire de la lignine est représentée sur la **Figure.I.11**.



**Figure.I.11:** Structure de la lignine [118].

CHAPITRE II

---

---

**MATERIELS ET METHODES**

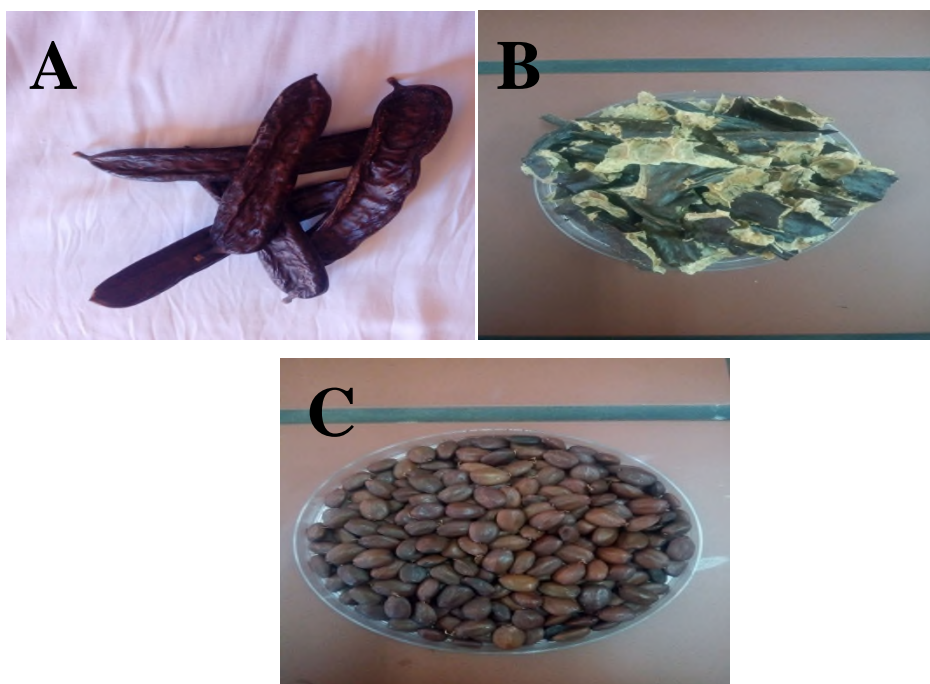
---

---

## Chapitre II :Matériels et méthodes

### I.1.Préparation de la matière végétale

Au cours de ce travail on a utilisé les gousses de caroube (fruit de *Ceratonia siliqua*) récolté des montagne de la commune de Feraoun (wilaya de Bejaia ) fin du mois d'aout 2018 . Ces dernières ont été écrasées mécaniquement et minutieusement avec un marteau pour séparer les graines manuellement. **La figure II.1** illustre les photographies des gousses de caroube, la pulpe et les graine après le traitement mécanique.



**Figure II.1:** (A: Photographie de la gousse du caroube, B: Photographie de la pulpe de la caroube, C: Photographie des graines de la caroube).

### I.2.Extraction et purification de la gomme de caroube :

#### I.2.2.Extraction de la gomme de caroube :

Dans la littérature la méthode la plus utilisée pour l'extraction de la gomme du caroube est la voie acide, autrement dit la macération des graines dans l'acide sulfurique dilué pour le décorticage des graines.

Pour apporter notre contribution, nous avons pensé d'utiliser une méthode écologique et verte qui consiste à décortiquer les graines par voie aqueuse.

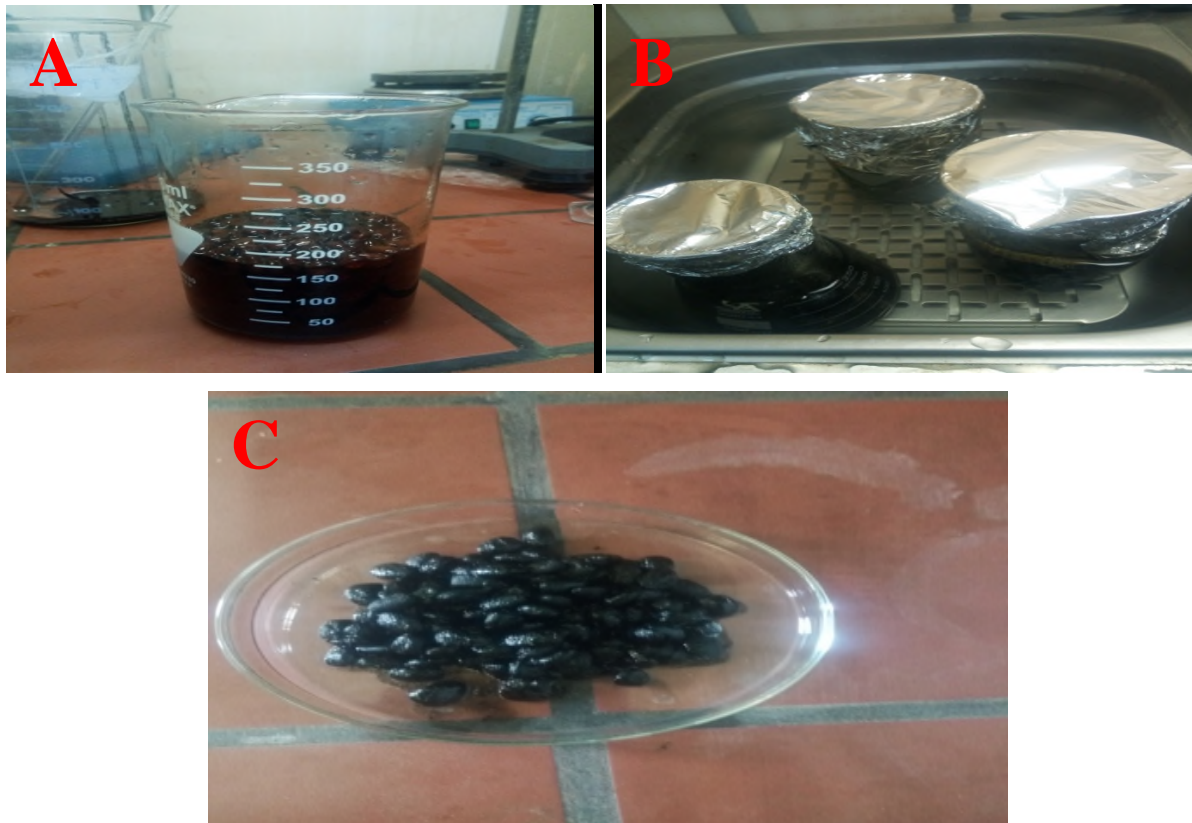
L'objectif de cette partie est de faire la comparaison des rendements obtenus par les deux méthodes et comparer les propriétés physico-chimiques des deux gommes préparées.

**a. Première méthode :**

Dans ce travail, la procédure suivie est inspirée du protocole utilisé et décrit par **Dakia et al, 2008[56]** pour l'extraction de la gomme brute. Cette expérience consiste à séparer la cuticule et le germe de l'endosperme des graines de caroube. Les étapes de la procédure sont décrites comme suit :

- **Décorticage par voie acide :**

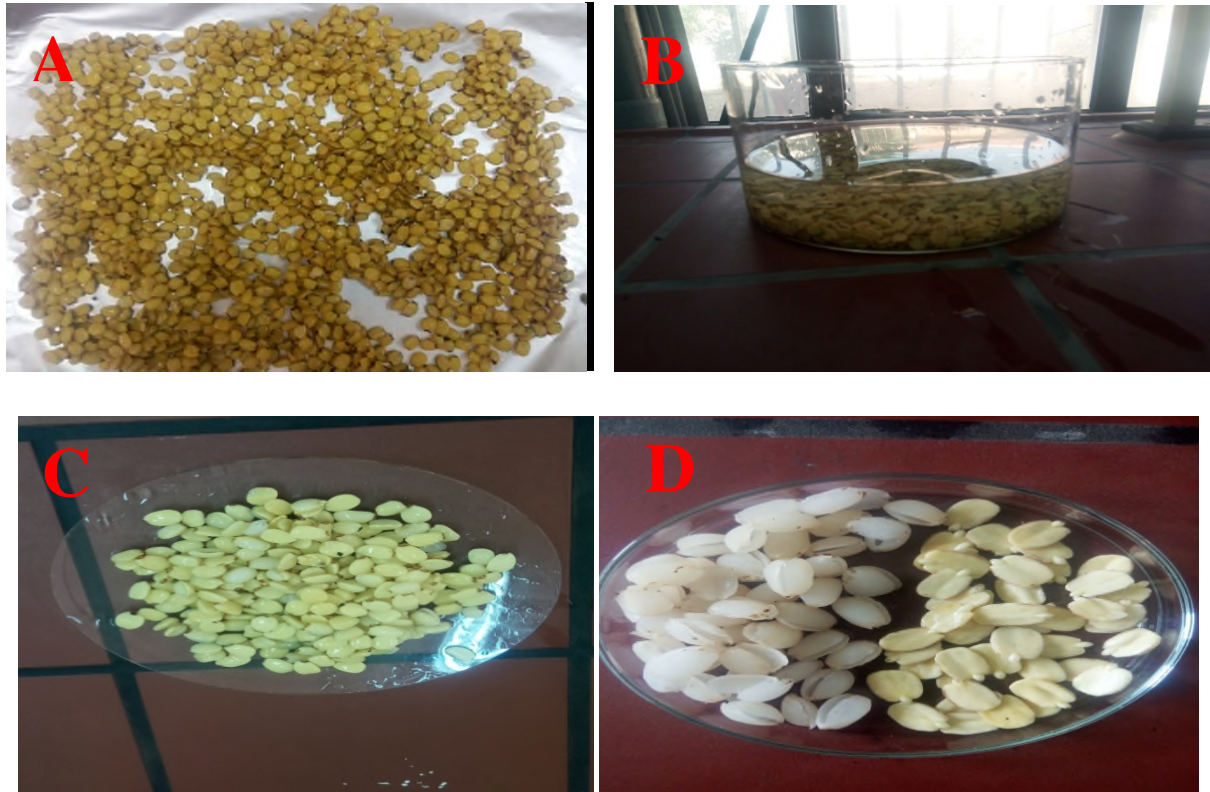
Pour obtenir une gomme de couleur blanchâtre de haute qualité, un traitement acide a été appliqué pour le décorticage, qui consiste à faire macérer 100 g de graines dans l'acide sulfurique dilué (60/40 ml)  $H_2SO_4 / H_2O$  pendant 60 minutes à  $60^\circ C$  dans un bain marie d'eau préchauffée tout en agitant périodiquement.



**Figure.II.2:** Photographies des différentes étapes de décorticage des graines( **A** : macération dans l'acide sulfurique , **B** :préchauffage ,**C** :carbonisation).

- **Lavage et trempage :**

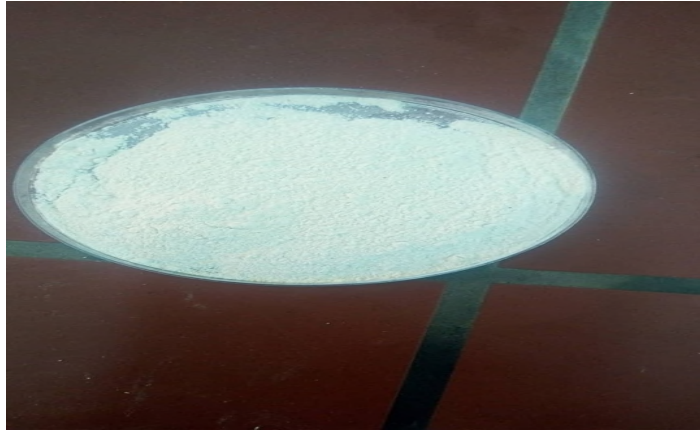
Un lavage intensif à l'eau est réalisé, suivi d'un frottement pour éliminer la cuticule carbonisée. Les graines décortiquées ont été trempées dans l'eau distillée pendant toute une nuit pour faire gonfler l'endosperme et faciliter sa séparation manuelle du germe.



**Figure.II.3:** Photographies des étapes expérimentales (A: Elimination de la cuticule, B: trempage, C: gonflement, D: séparation ).

- **Séchage et broyage :**

Les endospermes ont été lavés et séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à la stabilisation de la masse pendant ( 4-5 heures), broyés avec un broyeur de marque Retsch ZM200 pour obtenir ce qu'on appelle la gomme de caroube non purifiée (LBG brute).



**Figure.II.4:** Photographie de la Gomme de caroube brute (LBG).

Les étapes expérimentales de cette méthode sont illustrées sur les photographies des figures II.2, II.3 et II.4.

#### **b. Deuxième méthode : par voie aqueuse**

Selon le protocole décrit par **Dakia et al, 2008 [58]**

100 g de graines de caroubes sont immergées dans l'eau distillée chauffée dans un bain marie à 100°C pendant une heure, les graines absorbent de l'eau et gonflent sans destruction des enveloppes tégumentaires. Ensuite les graines sont récupérées, les enveloppes sont séparées manuellement et les radicules sont éliminées après fente des endospermes. Ces derniers seront séchés à 100°C pendant une à deux heures jusqu'à la stabilisation de la masse, broyées en fines particules et tamisés pour obtenir une farine de gomme brute. Le détail de cette procédure est parfaitement illustré sur les photographies de la **figure II.5**.



**Figure.II.5:** séparation des enveloppes tégumentaires de l'endosperme.

### I.2.3 Rendement de l'endosperme :

Le rendement de l'endosperme est exprimé par la formule suivante :

$$R\% = (P1/P2)*100$$

R : Le rendement en % de l'endosperme.

P1 : Le poids en (g) de l'endosperme après séchage.

P2 : Le poids en (g) des graines entières.

### I.2.4 Purification de la gomme brute

Plusieurs protocoles sont proposés par la littérature pour purifier la gomme brute. Le protocole suivi consiste à mettre 5g de la gomme brute dans un volume de 250 ml d'eau distillée. Chauffer à 80°C pendant 30 minutes. Le mélange est versé dans des tubes et laisser toute une nuit à température ambiante, ensuite centrifugé pendant 30 minutes à 4500 tours par minute. Le surnageant est ensuite récupéré, précipité avec l'isopropanol qu'on laisse décanter toute une nuit, ce dernier est ainsi récupéré et séché à une température de 40°C jusqu'à la stabilisation de la masse. L'opération se termine par un broyage avec un broyeur électrique de marque **Retsch ZM200**.

Les détails de la procédure expérimentale sont schématisés sur les photographies de la **figure II.6**.





**Figure.II.6:** Photographies des étapes de purification de la Gomme brute (**A:** Solubilisation dans l'eau, **B:** Centrifugation, **C,D:** Précipitation, **E:** Gomme purifiée).

### **I.2.5.Rendement en galactomannane (gomme purifié)**

Le rendement en galactomannane est calculé par le rapport entre le poids de la gomme purifiée et le poids initial d'endosperme des graines de caroube (gomme brute)

$$R = P2/P1 * 100$$

R : Rendement en galactomannane.

P1 : Poids en (g) de l'endosperme (gomme brute).

P2 : Poids en (g) de la gomme purifiée.

### **I.3. Analyse FTIR (analyse par infrarouge mode ATR) des gommages brutes et purifiées**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par mode ATR à été faite au sein de laboratoire du département des sciences exacte, elle se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentent dans le matériau.

Les spectres d'absorption Infrarouge (IR) en phase solide ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) type **Agilent Technologies Cary 630 FTIR**. Le domaine d'absorption des rayonnements de nombres d'ondes comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui permet de révéler la présence de certains groupements fonctionnels caractéristiques.



**Figure.II.7:** Photographie du spectrophotomètre FTIR (mode ATR).

### **I.4. Analyse thermogravimétrique des gommages brutes et purifiées**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) par mode (ATR) à été réalisée au sein de laboratoire du département des sciences exactes pour étudié la stabilité thermique des matériaux. Elle mesure l'évolution de la masse d'un échantillon (quelques mg) enregistrés au cours du chauffage .Les changements de masse sont liés aux transitions induites par la chaleur impliquante, par exemple, les processus de déshydratation ou de décomposition.

L'évaporation des composants volatils ou la formation de produit de réaction peuvent également donner lieu à des changements de poids.

L'échantillon (15 à 20mg) est mis dans un creuset inerte, réfractaire. Le creuset est fixé à une micro balance. L'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 600°C

avec une vitesse de 10°C/min. Un thermocouple mesure la température de l'échantillon. Le poids est mesuré en fonction de la température. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (azote) afin d'éviter l'oxydation. Le résultat de ce test est la réduction du poids par évaporation ou désintégration. Les changements en poids donnent une idée du taux présent et la température donne idée de la nature du produit. L'appareillage thermogravimétrique utilisé est de type **LINSEIS**, modèle **ST PT 1600**.

### **I.5. Fabrication des films a base de galactomannane**

La solution filmogène à 1% (p/v) à base de galactomannane pur a été préparée en dispersant 1g de poudre de gomme purifiée dans 100ml d'eau à une température de 80°C pendant 1h avec un agitateur magnétique. Après dispersion complète, la solution a été coulée dans une boîte de Pétri. Laisser à l'air libre pendant 48 heures.

Les films du biopolymère obtenus sont fins et transparents et la photographie de la figure II. 8 le montre clairement.



**Figure.II.8:** Photographie des films à base de la gomme du caroube.

CHAPITRE III

---

---

**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

---

## Chapitre III: Résultats et Discussions

Ce chapitre est consacré à l'interprétation et à la discussion des résultats de caractérisation de la Gomme du caroube (purifiée et non purifiée).

Les méthodes de caractérisation de la gomme purifiée et non purifiée sont les suivantes :

- Caractérisation spectroscopique IRTF.
- Analyse thermogravimétrique (ATG et DTG).
- Test du taux d'humidité.

### III.1. Rendement de l'endosperme

- Le rendement de l'endosperme de la première méthode (par voie acide) :  $R= 36.38\%$
- Le rendement de l'endosperme de la deuxième méthode (par voie aqueuse) :  
 $R=49.50\%$

La méthode par voie aqueuse proposée dans cette présente étude s'avère intéressante du point de vue rendement qui se trouve augmenté de 26%. Par ailleurs, cette méthode est écologique dans la mesure où on évite de manipuler avec les acides qui sont toxiques, corrosifs aux équipements et polluants pour l'environnement.

### III.2. Rendement de la gomme purifiée

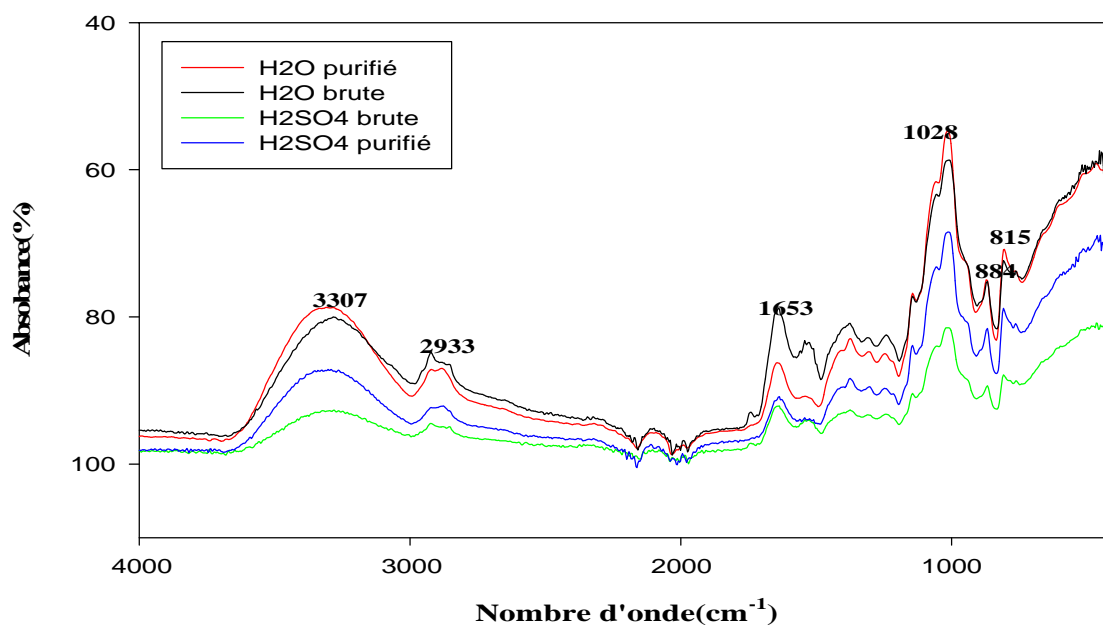
Le rendement de la gomme purifiée de la première méthode (par voie acide) :  
 $R=12,37\%$

Le rendement de la gomme purifiée de la deuxième méthode (par voie aqueuse) :  
 $R=13,17\%$

Ces résultats montrent que les deux gommes purifiées ont presque le même rendement ce qui signifie qu'elles sont riches en polysaccharide (galactomannane).

### III.3. Etude de la structure des gommés de caroube par analyse infrarouge (FTIR)

D'après les résultats des Spectres FTIR de la **figure III.1** et du **tableau.III.1** présenté si dessous. On peut voir clairement que : les quatre poudres (LBG) ont les mêmes bandes caractéristiques, ce qui permet de confirmer que le composé majoritaire des quatre poudres de caroube est le galactommanane.



**Figure.III.1:** Spectres IRTF par mode (ATR) de la Gomme du caroube brute et purifiée traitée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O

Le **tableau.III.1** montre les principales bandes d'absorption de la gomme du caroube tiré du spectre IRTF.

**Tableau.III.1:** Principales bandes d'absorptions de la Gomme du caroube.

Nombre d'onde Cm-1	Groupe ment	Intensité et forme
3307	O-H	Forte et large
2933	C-H	Moyenne
1653	C=C	Forte
1028	C-C	Forte
884	$\alpha$ -D.galactopyranose	Faible
815	$\alpha$ -D.galactopyranose	Faible

Les spectres présentent :

- une bande large et forte aux environs  $3307\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements OH correspond a la vibration d'élongation des liaisons OH
- une bande moyenne vers  $2933\text{ cm}^{-1}$  correspondante des vibrations d'élongations des C-H aliphatiques.
- une bande forte à  $1653\text{ cm}^{-1}$  correspondante à la vibration d'élongation des liaisons C=C.
- une bande forte vers  $1028\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements C-C
- Des faibles bandes à  $884\text{ cm}^{-1}$  et  $815\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de  $\alpha$  Dgalactopyranose.

Ces résultats sont identiques pour les quatre poudres qui ont donnés des nombres d'ondes proches de celles données par **Boual et al., (2015) [119]**, dans leurs travaux sur les Galactomannanes d'*astragalus armatus*.

#### III.4. Résultats de l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG des différents échantillons de biopolymères préparés sont illustrés sur les thermogrammes ATG et DTG représentés sur

les **figure.III.3** et **figure.III.4** respectivement. Différents paramètres thermiques tirés de ces thermogrammes sont regroupés sur le **tableau.III.2**.

Nous pouvons remarquer que l'allure des différents thermogrammes ATG et DTG sont similaires pour tous les échantillons, cela dénote la nature chimique identique de tous les biopolymères préparés (même mécanisme de dégradation thermique).

Les thermogrammes TG montrent clairement que les échantillons sont stables de la température ambiante jusqu'au voisinage de la température d'évaporation d'eau ou on enregistre une perte de masse de 5 à 8% puis de nouveau les échantillons sont stables de 100°C à 220°C. A partir de cette température les échantillons se dégradent avec une vitesse plus importante. Cette phase correspond bien à la dégradation thermique de l'hémicellulose et ces résultats corroborent parfaitement avec les résultats de **Yang et al, 2007[120?]** qui montrent que:

- les hémicelluloses se dégradent entre 220 et 315°C avec un pic à 268°C
- la cellulose se dégrade entre 315 et 400°C avec un pic à 355°C,
- la lignine se dégrade entre 100 et 900°C avec une zone importante de dégradation entre 200 et 600°C et un pic à 400°C.

A partir de 320°C les échantillons enregistrent un dernier palier de stabilité et correspond au résidu.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces thermogrammes et du tableau de paramètres :

- Les biopolymères brutes absorbent une quantité plus importante d'eau par rapport aux biopolymères purifiés car la gomme brute du caroube contient des impuretés et la purification permet d'obtenir un produit plus standardisé. Elle élimine également une majorité de composés. La purification par précipitation à l'alcool permet d'éliminer les fibres (cellulose et lignine) et les lipides et de diminuer considérablement les quantités de minéraux et de protéines et ces derniers sont les responsables de la différence de quantité d'absorption d'eau des deux gomme.

- Une meilleure stabilité thermique est enregistrée pour les échantillons purifiés. En effet, un gain de 17°C sur la température de début de décomposition.

- Les échantillons purifiés se dégradent plus vite, notamment pour l'échantillon purifié dans l'eau. La vitesse passe de 0.87%/min pour le LBG brute à 1.38 %/min pour le LBG purifié.

- Le maximum de la courbe de la vitesse de décomposition se déplace vers les plus hautes températures pour les échantillons purifiés.



- Les résidus enregistrés sont moins importants pour les échantillons purifiés par **Andrade et al, 1999[65]**, rapportent que le taux de galactomannanes rencontrés dans les gommés purifiées est de l'ordre de 98%, ce qui indique que la purification a permis d'éliminer une série de composés comme les protéines, les lipides, les minéraux, la lignine et la cellulose. Ainsi, la purification améliore la qualité des polysaccharides et élimine les saveurs indésirables. La gomme purifiée est plus claire et les solutions sont plus stables; ceci est dû selon **Bouzouita et al. 2007[79]**, à l'élimination des impuretés et des enzymes endogènes.
- Pas de différence notable entre le taux de résidu de l'échantillon LBG brute (par vois acide) et LBG purifié (vois acide) cela revient à l'élimination de l'acide sulfurique de quelques composants et une perte lors du trempage dans l'eau pendant une nuit lors de l'extraction de la gomme brute (par vois acide) , en revanche une différence est enregistrée entre le LBG Brute (par vois aqueuse) et LBG purifié (par vois aqueuse) parce qu'on a pas eu de perte lors de l'extraction de la gomme brute ( par vois aqueuse) que après la purification.et cette dernière élimine certains composés.

**Tableau.III.2:** Paramètres thermiques déterminés par ATG/DTG

	Température (°C) d'évaporation des produits volatils.	Taux de perte de masse à 100°C (%)	Td (°C)	T (50%)	Vitesse max de décomposition (%/min)	T vitesse max	Taux de résidu (%)
LBG brute d'eau	100	6,19	220	275	0.87	275.5	26.5
LBG brute de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	5,14	224	289	1.14	289.5	22.69
LBG purifié d'eau	100	7,22	237	284	1.38	286	16.7
LBG purifié de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	7,65	242	288	1.27	291	21.6

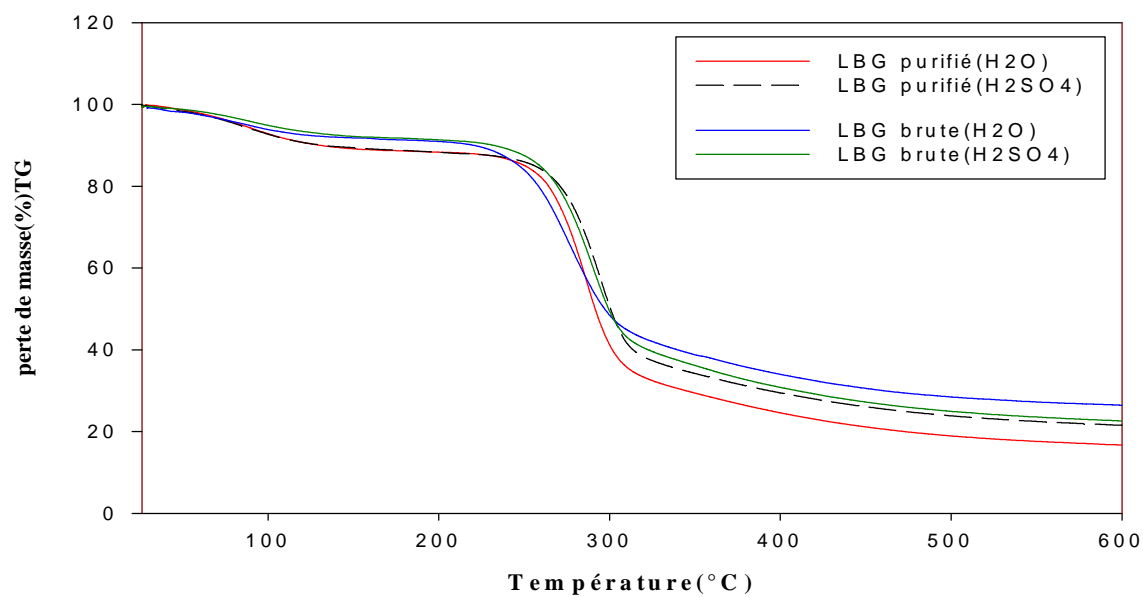


Figure.III.2: Thermogrammes ATG de la Gomme du caroube purifiée et brute.

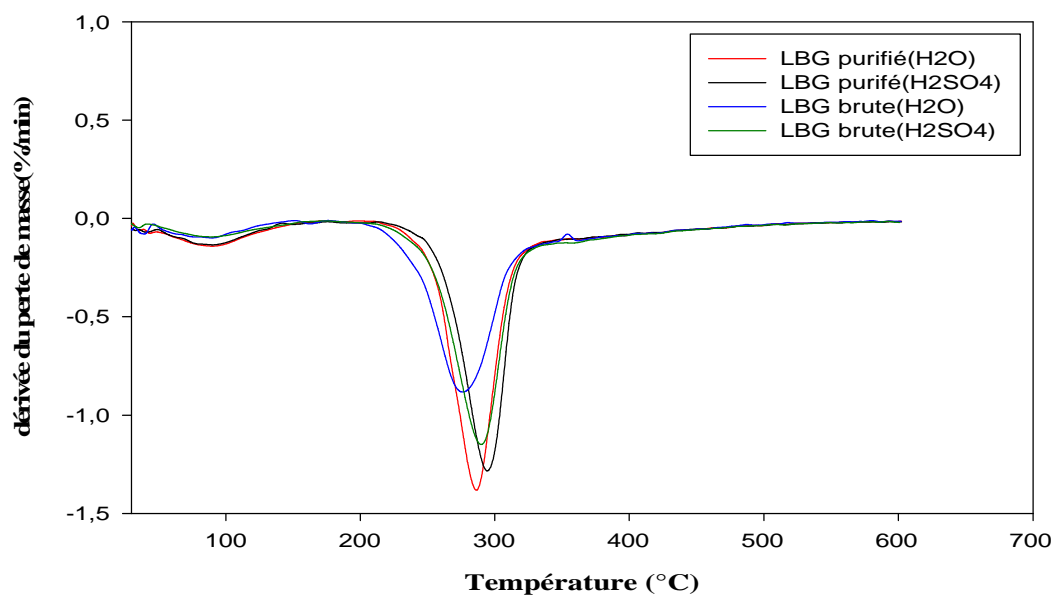


Figure.III.3: Thermogrammes DTG de la Gomme purifiée et brute.

### III.5. Détermination du taux d'humidité

Les résultats du test du taux d'humidité des différents échantillons de la gomme de caroube (LBG brute, LBG purifiée acide et purifiée dans l'eau) sont illustrés sur le **tableau III.3**

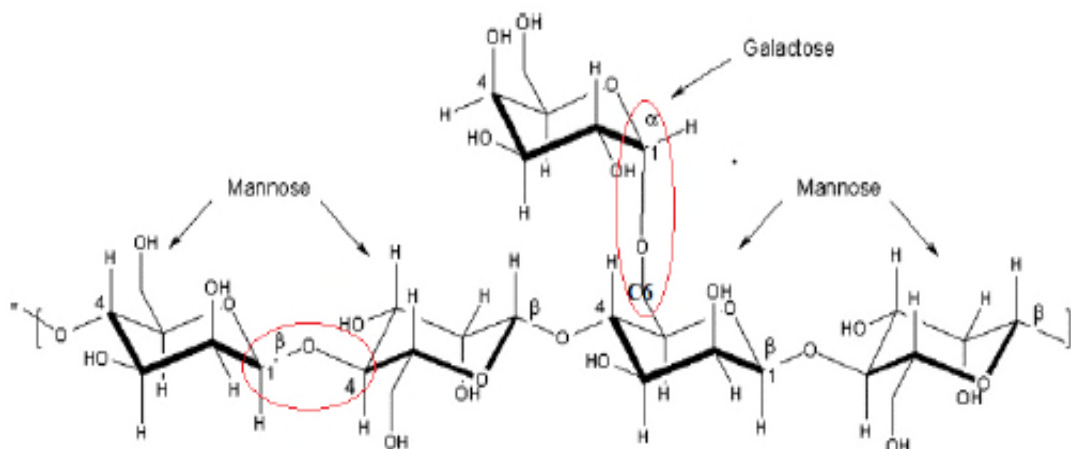
**Tableau.III.3** Résultats du test du taux d'humidité des différents échantillons de la gomme de caroube.

Echantillons	LBG brute (acide).	LBG brute (eau).	LBG purifiée (eau).	LBG purifiée (acide)
Taux d'humidité (%)	10	12,91	10	12,73

Nous pouvons constater que les taux d'humidité varient entre 10 à 13%. Ceci montre que les biopolymères préparés sont hautement hydrophiles. En effet, ces derniers sont riches en groupements hydroxyles favorisant ainsi l'affinité avec les molécules d'eau à travers les liaisons de type hydrogène.

Ces résultats sont en corrélation parfaite avec ceux obtenus par l'analyse thermogravimétrique qui enregistre au voisinage de 100°C un taux de perte de masse variant de 5 à 8%. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues par cette méthode de séchage dans une étuve.

Le taux d'humidité LBG brute eau est supérieur parce qu'il contient des composants comme cellulose, lignine, protéines.. et ces derniers absorbent aussi de l'humidité.



**Figure.III.4.** Structure de la gomme de caroube rapport mannose ( $\alpha$  1,4) galactose ( $\beta$  1,6) [67].

---

---

## **CONCLUSION GENERALE**

---

---

### CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette présente étude porte sur l'extraction et caractérisation physico-chimique de la gomme de caroube.

Une étude bibliographique riche et récente nous a permis de cerner la problématique et nous a facilité de dégager un protocole expérimental pour extraire, purifier et caractériser la gomme de caroube.

Deux méthodes d'extraction ont été proposées:

Par voie acide  $H_2SO_4$  et par voie aqueuse et il s'avère que celle-ci donne un meilleur rendement.

Le choix de la méthode par voie aqueuse est recommandé dans la mesure où cette méthode est plus économique et plus écologique.

Des films minces, lisses et transparents de biopolymère à base de la gomme préparée ont été fabriqués par casting (en solution aqueuse).

Les méthodes de caractérisation utilisées (FTIR, ATG, DTG) sont pertinentes et montrent clairement que l'extraction et la purification a bien eu lieu.

En guise de perspectives, nous recommandons dans un premier temps d'étudier le caractère antibactérien et conservateur de la gomme préparée puis, de l'utiliser comme additif dans les formulations de polymère de grand usage utilisées dans l'emballage des produits alimentaires.

## Références bibliographique

- [1] L. Belard, Thèse de Doctorat, Université de Reims, 2007.
- [2] V. Berthe, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale n° 364 Paris Technique, 2010.
- [3] M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », Edition DUNOD, Paris, 2002.
- [4] M. R. Murali, V. Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar, Progress in Polymer Science, 38,1653, 2013.
- [5] G. G. Ayala, M. Malinconico, et P. Laurienzo, Marine derived polysaccharides for biomedical applications: chemical modification of roaches. *Molecules*, vol.13: 2069-2106, 2008
- [6] C. M. Ignat, Compatibilité et co-structuration dans des systèmes contenant des scléroprotéines et des polysaccharides. Thèse de doctorat en Chimie des polymères de l'université de PAU et des Pays de l'Adour. 79 p, 2012.
- [7] Y. Ruff, Biopolymères dynamiques: oligo-et polysaccharides. Thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg, 308 p, 2008.
- [8] J. Warrand, Etude structurale et propriétés en solution des polysaccharides constitutifs de mucilage de lin (*Linum usitatissimum*). Thèse de Doctorat, Université de Picardie Jules Verne, 238 p, 2004.
- [9] A. M., Stephen, S. C., Churmus, Food polysaccharides and their applications. In *Food Science and Technology*, vol. 67: 377-440, 1995.
- [10] O. Roger, Etude d'oligosaccharides bioactifs issus d'exopolysaccharides bactériens: obtention, caractérisation et relation structure/fonction. Thèse de Doctorat, université de Paris 13. 195p, 2002.
- [11] E. Bonin, C. Renard, J.F. Thibault, P. Ducroo, Les enzymes de dégradation des parois végétales : mode d'action et utilisations alimentaires. Dans : *Enzymes en agro-alimentaire*, V. Larreta-Garde. Editions Lavoisier: 168-193, 1997.
- [12] M. C. Ralet, E. Bonin, J. F. Thibault, Chromatographic study of highly methoxylated lime pectins deesterified by different pectin methyl-esterases. *Journal of Chromatography B*, vol 753: 157–166, 2001.

- [13] V. Brudieux, Extraction, modification enzymatique et caractérisation chimique de nouvelles structures pectiques. A l'occasion de la relation structure/activité à la dermocosmétique. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 220p, 2007.
- [14] I. Batlle, J. Tous, Carob tree (*Ceratonia siliqua* L.), Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. 17. Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research, Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute, Rome, 1–79, 1997.
- [15] N. Gharnit, Caractérisation et essai de régénération in vivo du caoubier (*Ceratonia siliqua* L.) originaire de la province de chefchaouen (Nord-ouest du Maroc). Thèse de Doctorat en science. Université Abdelmalek Essaadi. Tanger, 2003.
- [16] H. Berrougui, Le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.), une richesse nationale aux vertus médicinales. Maghreb Canada Express (<http://www.maghreb-canada.ca>) Vol. N° 9 (SEPTEMBRE 2007). P.20, 2007.
- [17] M. N. Rejeb, Le caroubier en Tunisie: Situations et perspectives d'amélioration, in Quel avenir pour l'amélioration des plantes? Edit. AUPELF-UREF. John Libbey Eurotext, Paris, pp. 79-85, 1995.
- [18] P. Barracosa, J. Osorio, et A. Cravador, Evaluation of fruit and seed diversity and characterization of carob (*Ceratonia siliqua* L.) cultivars in Algarve region. *Scientia Horticulturae*, 114, pp: 250–257, 2007.
- [19] Tucker, S.C, The developmental basis for sexual expression in *Ceratonia siliqua* (Leguminosae: Caesalpinioideae: Cassieae). *American Journal Botanic*, 79(3), pp: 318-327, 1992.
- [20] MN. Rejeb, D. Laffray, P. Louguet, Physiologie du caroubier (*Ceratonia siliqua* L.) en Tunisie. In : Physiologie des arbres et arbustes en zones arides et semi-arides. Groupe d'Etude de l'Arbre, Paris, pp 417-426, 1991.
- [21] M. Ait Chitt, M. Belmir, et A. Lazrak, Production des plantes sélectionnées et greffées du caroubier. Transfert de technologie en Agriculture, N°153, IAV Rabat, pp.1-4, 2007.
- [22] A. Aafi, Note technique sur le caroubier (*Ceratonia siliqua* L.). Centre Nationale de la recherche Forestière, Rabat (Maroc), pp. 10, 1996.
- [23] Direction des services agricoles de la wilaya de Bejaia, statistiques sur le caroubier, 2017.
- [24] R. Prat, et J. P. Rubinstein, Arbres et Arbustes: Caroubier (*Ceratonia siliqua*, Fabacées), 2012.

- [25] I. Lucas, Compositional analysis of locally cultivated carob (*Ceratonia siliqua*) cultivars and development of nutritional food product for a range of market sectors. Master of Science in food science. Stellenbotch university, 2008.
- [26] E. Albanell, G. Caja, et J. Plaixats, Characterization of Spanish carob pod and nutritive value of carob kibbles. *Options Méditerranéennes* 16, pp : 135- 136, 1991.
- [27] M. D, Petit, et J. M, Pinila, Production and purification of a sugar syrup from carob pods. *Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie*, 28, pp: 145-152, 1995.
- [28] A. K, Yousif, et H. M, Alghzawi, Processing and characterization of carob powder. *Journal of Food and Chemistry*, Volume 69 (5), N° 3, pp : 283-287, 2000.
- [29] R. Avallone, M. Plessi, M. Baraldi, et A. Monzani, Determination of chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): protein, fat, carbohydrates, and tannins. *Journal of food composition and analysis*, 10, pp: 166-172, 1997.
- [30] D. P, Makris, et P. Kefalas, Carob pods (*Ceratonia siliqua* L.) as a source of polyphenolic antioxidant. *Food Technology Biotechnology* 42, pp: 105- 108, 2004.
- [31] P. A, Dakia, Carob (*Ceratonia siliqua* L.) Seeds, Endosperm and Germ Composition, and Application to Health (Chapitre 35), in: *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*. Université d'Abobo-Adjame (UAA), Abidjan, Cote d'Ivoire. Elsevier, 2001.
- [32] Biner B., Gubbuk H., Karhan M., Aksu M. et Pekmezci M, Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua*L.) in Turkey. *Food Chemistry* 100, pp : 1453–1455, 2007.
- [33] Ayaz F.A., Torun H., Ayaz S., Correia P.J., Alaiz M., Sanz C., Gruz J.I. and Strand M, Determination of Chemical Composition of Anatolian Carob Pod (*Ceratonia siliqua* L.): Sugars, Amino and Organic Acids, Minerals and Phenolic Compounds, *Food Qual.* 30, 1040-1055, 2007.
- [34] Matthausa B. et Özcan M, Lipid evaluation of cultivated and wild carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed oil growing in Turkey. *Scientia Horticulturae* 130, pp: 181–184, 2001.
- [35] Plowright, T. R, The use of carob flour (Arobon) in a controlled series of infant diarrhoea. *J. Pediatr.*, 39, 16, 1951.



- [36] Loeb H., Vandenplas Y., Würsch P., Guesry P, Tannin-rich carob pod for the treatment of acute onset diarrhea. *J Pediatr Gastroenterol Nutr* 8, 480-485, 1989.
- [37] Marakis, S., Kalaitzakis J.& Mitrakos K, Criteria for recognizing carob tree varieties. In: Fito, P., Mulet, A. (Eds.), *Proceedings of the II International Carob Symposium Valencia, Spain*, pp. 558-566, 1988.
- [38] Bengoechea, C., Romero, A., Villanueva, A., Moreno, G., Alaiz, M., Milla´ n, F., Guerrero, A., Puppo, M.C, Composition and structure of carob (*Ceratonia siliqua* L) germ proteins. *Food Chemistry* 107, 675–683, 2008.
- [39] Roukas T, Ethanol production from carob pods by *Saccharomyces cerevisiae*, *Food Biotechnology* 7,159–176, 1993.
- [40] Roukas T, Continuous ethanol production from nonsterilized carob pod extract by immobilized *Saccharomyces cerevisiae* on mineral kissiris using a two-reactor system, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 59, 299–307, 1996.
- [41] Roukas T, Citric acid production from carob pod extract by cell recycle of *Aspergillus niger*, *Food Biotechnology* 12, 91–104, 1998.
- [42] Roukas T, Citric acid production from carob pod by solid-state fermentation, *Enzyme and Microbial Technology* 24, 54–59, 1999.
- [43] Rishani et Rice, 1988
- [44] Abi Azar R, Complexations des protéines lactières par les extraits de gousses vertes de caroubier. Propriétés technologiques des coagulums obtenus, *Agroparistech Ecole Doctorale Abies, Thèse de doctorat*, 2007.
- [45] Corsi L., R. Avallone, F. Cosenza, F. Farina, C. Baraldi, M. Baraldi, Antiproliferative effects of *Ceratonia siliqua* L. on mouse hepatocellular carcinoma cell line, *Fitoterapia* 73674–684, 2002.
- [46] Klenow S., M. Gleib, B. Haber, R. Owen, Pool-Zobel L, Carob fibre compounds modulate parameters of cell growth differently in human HT29 colon adenocarcinoma cells than in LT97 colon adenoma cells, *Food and Chemical Toxicology* 461389–1397, 2008.

- [47] Klenow S., Jahns F., Pool-Zobel L., M. Gleis, Does an extract of carob (*Ceratonia siliqua* L.) have chemopreventive potential related to oxidative stress and drug metabolism in human colon cells? *J. Agriculture and Food Chemistry* 57 2999–3004, 2009.
- [48] Custódio L., A.L. Escapa, E. Fernandes, A. Fajardo, A. Rosa, F. Albericio, N. Neng, J.M.F. Nogueira, A. Romano, (2011). Phytochemical profile antioxidant cytotoxic activities of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) germ flour extracts, *Plant Foods Human Nutrition* 66 78–84, 2001.
- [49] Owen R.W., Haubner R., Hull W.E., Erben G., Spiegelhalder B., Bartsch H., Haber B., (2003). Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carob fibre. *Food Chem Toxicol.* 41, 1727–1738, 2003.
- [50] Gruendel S, A.L. Garcia, B. Otto, C. Mueller, J. Steiniger, M.O. Weickert, M. Speth, N. Katz, C. Koebnick, (2006). Carob pulp preparation rich in insoluble fiber and polyphenols enhances lipid oxidation and lowers postprandial acylated ghrelin, *British J. Nutrition* 136 1533–1538, 2006.
- [51] Gruendel S, B. Otto, A.L. Garcia, K. Wagner, C. Mueller, M.O. Weickert, W. Heldwein, C. Koebnick, (2007). Carob pulp preparation rich in insoluble dietary fibre and polyphenols increases plasma glucose and serum insulin responses in combination with a glucose load in humans, *British J. Nutrition* 98 101–105, 2007.
- [52] Zunft H.J.F, Luder W., A. Harde, B. Haber, H.J. Graubaum, J. Grunwald, Carob pulp preparation for treatment of hypercholesterolemia, *Advances in Therapy* 18, 230–236, 2001.
- [53] Papagiannopoulos M., H.R. Wollseifen, A. Mellenthin, B. Haber and R. Galensa, Identification and quantification of polyphenols in carob fruits (*Ceratonia siliqua* L.) and derived products by HPLC-UV-ESI/ MSn, *J. Agric. Food Chem.* 52, 3784-3791, 2004.
- [54] Guggenbichler J.P, Adherence of enterobacteria in infantile diarrhea and its prevention. *Infection*, 11, 239-242, 1983.
- [55] ( Alsit, 1998)
- [56] P. A., Wathelet, B. & Paquot, M, Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ. *Food Chemistry*, 102, 1368-1374, 2007.

- [57] Feillet, P., & Roulland, T. M, Caroubin: A gluten-like protein isolate from carob bean germ. *Cereal Chemistry*, 75, 488–492, 1998.
- [58] Dakia, P.A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B., and Paquot, M, Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocoll.* 22, 807–818, 2008.
- [59] Fernandes, L., Pereira, J.A.C., Lopez-Cortes, I., Salazar, D.M., and Ramalhosa, E.C.D, Physicochemical Changes and Antioxidant Activity of Juice, Skin, Pellicle and Seed of Pomegranate (cv.Mollar de Elche) at Different Stages of Ripening. *Food Technol. Biotechnol.* 53, 397–406, 2015.
- [60] Calixto, F.S., Canellas, J, Components of nutritional interest in carob pods *Ceratonia siliqua*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 33, 1319–1323, 1982.
- [61] Sandolo et al., 2007
- [62] BUREŠ, P., PAVLIČEK, T., HOROVA, L., and NEVO, E, Microgeographic Genome Size Differentiation of the Carob Tree, *Ceratonia siliqua*, at ‘Evolution Canyon’, Israel. *Ann. Bot.* 93, 529–535, 2004.
- [63] Dakia, P, Extraction et caracterisation de la gomme de caroube (*Ceratonia siliqua* L.). *Mem. Fac. Univ. Sci. Agron. Gembloux Belg*, 2003.
- [64] KONATE, I., FILALI-MALTOUF, A., and BERRAHO, E.B. DIVERSITY ANALYSIS OF MOROCCAN CAROB (*CERATONIA SILIQUA* L.) ACCESSIONS USING PHENOTYPIC TRAITS AND RAPD MARKERS. 12.
- [65] Andrade, C.T., Azero, E.G., Luciano, L., and Goncalves, M.P, Solution properties of the galactomannans extracted from the seeds of *Caesalpinia pulcherrima* and *Cassia javanica* : comparison with locust bean gum. *Int. J. Biol. Macromol.* 26, 181–185, 1999.
- [66] Lopes da Silva, J.A., and Goncalves, M.P, Studies on a purification method for locust bean gum by precipitation with isopropanol. *Food Hydrocoll.* 4, 277–287, 1990.
- [67] Moreira, L.R.S., and Filho, E.X.F, An overview of mannan structure and mannan-degrading enzyme systems. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 79, 165, 2008.
- [68] Azero, E.G., and Andrade, C.T, Testing procedures for galactomannan purification. *Polym. Test.* 21, 551–556, 2002.
- [69] Mahmoud, R.I, Preparation and Characterization of Poly Acrylic Acid-Locust Bean Gum. *J. Reinf.Plast. Compos.* 28, 2413–2427, 2009.

- [70] Aubin Dakia, P., Wathelet, B., and Paquot, M, Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution. *BASE*, 2010.
- [71] Kok, M.S., Hill, S., and Mitchell, J, A comparison of the rheological behaviour of crude and refined locust bean gum preparations during thermal processing. *Carbohydr. Polym.* 38, 261–265, 1999.
- [72] Batal, H.E., Hasib, A., Ouatmane, A., Boulli, A., Dehbi, F., and Jaouad, A, Yield and composition of carob bean gum produced from different Moroccan populations of carob (*Ceratonia siliqua* L.). 6, 2013.
- [73] Dakia, P.A., Wathelet, B., and Paquot, M, Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution. *Biotechnol Agron Soc Env.* 11, 2010.
- [74] Pollard, M., Kelly, R., Wahl, C., Fischer, P., Windhab, E., Eder, B., and Amado, R, Investigation of equilibrium solubility of a carob galactomannan. *Food Hydrocoll.* 21, 683–692, 2007.
- [75] Gillet, S., Simon, M., Paquot, M., and Richel, A, Synthèse bibliographique de l'influence du procédé d'extraction et de purification sur les caractéristiques et les propriétés d'une gomme de caroube. *BASE*, 2014.
- [76] Iseki, T., Takahashi, M., Hattori, H., Hatakeyama, T., and Hatakeyama, H, Viscoelastic properties of xanthan gum hydrogels annealed in the sol state. *Food Hydrocoll.* 15, 503–506, 2001.
- [77] Garti, N., and Reichman, D. *Hydrocolloids as Food Emulsifiers and Stabilizers.* 17.
- [78] Prajapati V.D., Jani G. K. et Moradiya N.G, Locust bean gum: A versatile biopolymer, *Carbohydrate Polymers* 94, pp :814-821, 2013.
- [79] Bouzouita N., Khaldi A., Zgoulli S., Chebil L., Chekki R., Chaabounia M.M. et Thonart P, The analysis of crude and purified locust bean gum: A comparison of samples from different carob tree populations in Tunisia. *Food Chemistry* 101, pp: 1508–1515, 2007.
- [80] Kawamura Y, Carob bean gum. Chemical and Technical Assessment for the 69th.JECFA,[http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/69/Carob\\_bean\\_gum.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/69/Carob_bean_gum.pdf), (08/05/12), 2008.
- [81] I. Naghmouchi, F.X. Espinach, P. Mutjé, S. Boufi, Polypropylene composites based on lignocellulosic fillers: How the filler morphology affects the composite properties, *Materials & Design*; 65: 454–461, 2015.

- [82] Gharbi. A, R.B. Hassen, S. Boufi, Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment, *Industrial Crops and Products*; 62: 491–498, 2014.
- [83] I. Naghmouchi, P. Mutjé, S. Boufi, Olive stones flour as reinforcement in polypropylene composites: A step forward in the valorization of the solid waste from the olive oil industry, *Industrial Crops and Products*; 72: 183–191, 2015.
- [84] V. Tserki, P. Matzinos, S. Kokkou, C. Panayiotou, Novel biodegradable composites based on treated lignocellulosic waste flour as filler. Part I. Surface chemical modification and characterization of waste flour, *Composites. Part A*; 36: 965-974, 2005.
- [85] Maurice Reye, (solution composites thermodurcissables et thermoplastiques), 2006.
- [86] A.Negrier, J.C.Rigal, (Présentation des matériaux composites), *Technique de l'ingénieur, traité généralités*, A7790, 1993.
- [87] M. Kazayawoko, J.J. Balatinez, L.M. Matuana, Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites, *Journal of Materials Science*; 34: 6189-6199, 1999.
- [88] FRANCK MICHAUD, rhéologie de panneaux composites Bois/thermoplastiques Sous chargement thermomécanique : Aptitude au postformage, Thèse de doctorat, université laval Québec, Canada et université Bordeaux, France, 2003.
- [89] Stéphane HUGUET, Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002.
- [90] Gilles OLIVE, *Chimie des Matériaux*, Ecole Industrielle et Commerciale de la ville de NAMUR, 3ème Edition, 2005.
- [91] Hans-Henning Kausch, Nicole Heymans, Christopher John Plummer, Pierre Decroly, *Matériaux polymères : Propriétés mécaniques et physiques*, *Traité des Matériaux*, Presses Polytechniques et Université ROMANDES, 2001.
- [92] Mohamed Ragoubi, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles / matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I, 2010.

- [93] M.Kneveler, « mise en œuvre des matériaux composites » cours, Institut Cathodique d'Arts et Métiers, Mars 2006.
- [94] D.Ausseur, « POLYCHLORURE DE VINYLE », Technique de l'ingénieur, A3325, 1993.
- [95] Commission des communautés européennes « Livre vert: problèmes environnementaux du PVC », Bruxelles, 1999.
- [96] M.Belbachir, H.Mekki «Preparation of vinyl chlorid-vinyl ether copolymers via partial etherification from PVC », Juin 2007.
- [97] Daniel Ausseur, «Poly (chlorure de vinyle) », Technique de l'ingénieur, vol A3 325.
- [98] Encyclopédie des sciences industrielle, toute nouvelle, encyclopédie pratique de mécanique/mécanique Généralités, application, 1980.
- [99] D.C.Milles et J.H.Briston, «Technologie des polymères », édition, Dunod, Paris 1968.
- [100] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, «Evaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme, Groupe 3 : Inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme» sur <http://monographs.iarc.fr>, CIRC, 16 janvier 2009. Consulté le 22 août 2009.
- [101] G. Chretien, D. Hatat, « Initiation aux matières plastiques », Lavoisier Paris (1986).
- [102] M. Carrega et Coll, « Matériaux polymère », 2ème édition. DUNOD, Paris (2007).
- [103] D. Ausseur, « Poly (chlorure de vinyle), Techniques d'ingénieur. A 3325a, 1977.
- [104] L. Carette, « Stabilisants », Techniques d'ingénieur. A 3232.
- [105] Wilkes, Charles E. ; Summers, James W. ; Daniels, Charles Anthony; Berard, Mark T., PVC Handbook, Hanser Verlag, (2005).
- [106] P. Verrier, « Plastifiant » Technique de l'ingénieur Doc. A 3 231, (2000).
- [107] J. G. Speight, Norbert Adolph Lange, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, (2005).
- [108] Philippe Macquart, «Informer sur la fenetre PVC », l'UF PVC Composites 2006.

- [109] Mingcai Chen, Peng Liu, Lunyu Zhu, Yan Fang, Huaiping Zhang, Dehong Chen, KAI XU, «Hydroxylbenzylthioethers as novel organic thermal stabilizers for rigid PVC», *J.Polymer Degradation and Stability*, Vol 92, 503-508, 2005.
- [110] Renard J, « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », collection Lavoisier, Paris (2005).
- [111] L. Berreur, B. Maillard, S. Nösperger, « L'industrie française des matériaux composites », Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, France (2002).
- [112] C.A.R.M.A, « Glossaire des matériaux composites renforcés de fibres d'origine renouvelable », décembre 2006.
- [113] L.GORNET, Généralités sur les matériaux composites. cel-00470296, version 1-6 Apr 2010.
- [114] S.KRIM, Etude et caractérisation des matériaux composites à base de polypropylène chargé avec la farine de grignon d'olive. Mémoire de Magister. Université A.MIRA BEJAIA, 2009.
- [115] R.A.GARCIA, Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitement physicochimique. Faculté de foresterie et de géomatique. Université LAVAL QUEBEC, 2005.
- [116] J.F.KENNEDY, GO.PHILLIPS, D.J.WEDLOCK and P.A. WILLIAMS, Cellulose and its derivatives, NEW YORK ELLIS HORWOOD, 1985.
- [117] D.SEDAN, Etude des interactions physicochimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE LIMOGES, 2007.
- [118] ([www.pluscomposites.eu](http://www.pluscomposites.eu)) Les composites des matériaux d'avenir, p.1-10.
- [119] Z. Boual, Guillaume Pierre, Cedric Delattre, fatima Benaoun, Emmanuel Petit, Christine Gardarin, Philippe Michaud, Mohamed Didi Ould El Hadja (2014): Mediterranean semi-arid plant *Astragalus armatus* as a source of bioactive galactomannan, *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre* 5 10-18. (2015).
- [120] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. Ho Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86 1781-1788. (2007).

## **Résumé**

Le caroubier est une essence cultivée pour ses graines dans le bassin méditerranéen. Ces graines contiennent un endosperme riche en galactomannanes très prisé, notamment par l'industrie agro-alimentaire, pour ses propriétés texturantes. Après récolte, les graines subissent une décutilation et une dégermination. Les endospermes ainsi nettoyés sont ensuite broyés pour donner la gomme de caroube brute. L'étape de purification consiste en une solubilisation de la farine et une précipitation des galactomannanes. Cette étape influence particulièrement les caractéristiques de la gomme obtenue. La température de solubilisation est le paramètre qui impacte le plus sur les caractéristiques finales du produit. Elle permet, selon qu'elle soit faible ou élevée, de sélectionner des galactomannanes de caractéristiques structurales différentes, qui présenteront de ce fait des propriétés physiques fort différentes en solutions aqueuses.

## **Abstract**

The carob tree is a species cultivated for its seeds in Mediterranean countries. These seeds contain an endosperm rich in galactomannans, which are used by the food industry for their texturing properties. After harvesting, the seeds pass through a decutilation and a degermination process. Cleaned endosperms are then milled to give crude locust bean gum. The purification step consists of solubilization of the flour followed by precipitation of the galactomannans. Purification influences the characteristics of the resulting gum. The solubilization temperature is the parameter that has the greatest effect on the final characteristics of the product. Depending on whether the solubilization temperature is hot or cold, galactomannans with different structural characteristics (and thus with very different physical properties in aqueous solutions) will be selected.