



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Nature et de la Vie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : **Biologie**

Spécialité : **Biochimie appliquée**

Présentée par : **SAHLI Karima**

MARIF Souad

Thème

***Préparation et caractérisation d'un biofilm
comestible à base de gomme de caroube***

Soutenu le,

Devant le Jury :

M. Bekkada Ahmed	Président	Prof.	Univ-Tissemsilt
M. MOUSSAOUI Badreddine	Encadrant	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
M. Guemou Laid	Examineur	M.A.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

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

Nous tenons à remercier M. MOUSSAOUI Badr Eddine, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de nous encadrer et de nous diriger et pour le temps qu'il nous a consacré.

Nous adressons également toute notre gratitude au Pr. Bekkada Ahmed et M. Guemou Laid pour l'honneur qui nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier tout le personnel du laboratoire pour leur aide dans la réalisation de ce travail, et plus particulièrement à M. AFAR Mohammed, ainsi que ceux et celles qui, de loin ou de près ont contribué à l'élaboration de ce travail.

Nous voudrions remercier également M. MAIRIF Mohamed qui a contribué à l'enrichissement de nos connaissances pour pouvoir finalement réaliser ce modeste travail.

Toute notre gratitude va à nos familles, et spécialement à nos parents qui nous ont soutenus tout au long de nos études.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, pour leur amour, leur soutien et leur sacrifice.

À Billel qui m'a aidé quand j'en avais besoin.

À mon cher frère Mohamed qui m'a aidé au cours de réalisation de notre mémoire.

À mes chers frères et ma chère sœur.

À ma chère tante.

À mon binôme Karima.

À tous ceux qui me sont cher(e)s.

Souad

Dédicace

Tout d'abord, je remercie Allah le tout puissant qui m'a donné le courage, la patience, et la persévérance pour atteindre mes Objectifs.

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,

A mes frères Farid, Youcef, Zakaria.

A mon grand-père rabi yarhmo.

A toute la famille SAHLI, la famille MOUAZ.

A mes enseignants.

A mon binôme Souad.

A tous mes amies.

Karima

Résumé

Cette étude a pour objectif d'élaborer des biofilms comestibles à base de la gomme de caroube de Tissemsilt, et de mettre en solution d'enrobage à fonction d'emballage alimentaire. Le rendement d'extraction de la gomme brute et pure a été 53.88 ± 1.84 et $41.80 \pm 1.52\%$, respectivement, tandis que l'apparence des biofilms élaborés varie en fonctions des formes et concentrations de la gomme. La caractérisation de ces biofilms montre une épaisseur, une humidité et une hydrosolubilité qui s'étalent successivement de 0.023 ± 0.003 à 0.059 ± 0.014 mm, de 12.69 ± 0.45 à $15.31 \pm 1.11\%$ et de 32.20 ± 1.36 à 99.7 ± 1.1 . Le biofilm pure 1% est le plus hydrophobe avec un angle de contact de $74.38 \pm 1.98^\circ$, alors que le brut 4% est le plus perméable à l'eau avec une WVP de $0.1 \pm 0.008 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ et le plus transparent $21.91 \pm 0.54\%$. L'application des solutions filmogènes comme solutions d'enrobage sur les fraises a prouvé que la solution de gomme pure 1% allonge efficacement la durée de vie de ces fruits et protège mieux leurs aspects sensoriels comparée aux autres solutions.

Mots clés : caroube, gomme, biofilm, comestible, conservation.

Abstract

This study is to develop edible biofilms based on locust bean gum extracted from Tissemsilt's trees, followed by testing their coating capacity for food packaging. The extraction yield of the crude and pure gum was 53.88 ± 1.84 and $41.80 \pm 1.52\%$, respectively. Hence, the appearance of the biofilms produced varied depending on the forms and concentrations of the gum. The characterization of these biofilms shows a thickness, humidity and water solubility ranged successively from 0.023 ± 0.003 to 0.059 ± 0.014 mm, from 12.69 ± 0.45 to $15.31 \pm 1.11\%$ and from 32.20 ± 1.36 to 99.7 ± 1.1 . The pure biofilm 1% is the most hydrophobic with a contact angle of $74.38 \pm 1.98^\circ$, while the crude biofilm 4% is the most water permeable with a WVP of $0.1 \pm 0.008 \times 10^{-5}$ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$), and the most transparent $21.91 \pm 0.54\%$. The application of film-forming solutions as coating solutions on strawberries has proven that the 1% pure gum solution extends effectively the shelf life of these fruits, and protects their sensory aspects better than other solutions.

Keywords: carob, gum, biofilm, edible, conservation.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تطوير أغشية حيوية صالحة للأكل من صمغ الخروب المتواجد في ولاية تيسمسيلت ، بالإضافة إلى استغلالها كمحلول تغليف للمواد الغذائية. كان حاصل استخلاص الصمغ الخام والنقي 53.88 ± 1.84 و 41.80 ± 1.52 % على التوالي ، بينما اختلف المظهر الخارجي للأغلفة الحيوية المنتجة باختلاف أشكال وتركيزات الصمغ. اضافة الى ذلك، فقد اظهرت دراسة الخصائص ان سماكة ورطوبة وقابلية الذوبان في الماء لهذه الأغشية تتراوح على التوالي من 0.003 ± 0.023 إلى 0.014 ± 0.059 مم ، من 0.45 ± 12.69 إلى 1.11 ± 15.31 % ومن 1.36 ± 32.20 إلى 99.7 ± 1.1 . الجدير بالذكر ايضا ان الغشاء الحيوي النقي 1% هو الأكثر كرها للماء بزواوية تلامس تقدر ب $74.38 \pm 1.98^\circ$ ، بينما كان الغشاء الخام 4% هو الأكثر نفاذاً للماء ب $0.1 \pm 0.008 \times 10^{-5}$ (غ. م⁻¹. ثا⁻¹- باسكال⁻¹)، والأكثر شفافية ب 21.91 ± 0.54 % . في الاخير، بينت نتائج استعمال الصمغ لتغليف الفراولة أن محلول الصمغ النقي بنسبة 1% هو الاحسن من حيث اطالة مدة حفظ هذه الفاكهة وحماية خواصها الحسية مقارنة بالمحاليل الأخرى.

الكلمات المفتاحية: الخروب ، الصمغ ، الغلاف ، صالح للأكل ، الحفظ.

Liste des tableaux

Tableau 1. Matériels et réactifs utilisés	14
Tableau 2. Le rendement d'extraction de gomme de caroube brute et pure.....	21
Tableau 3. Les propriétés physicochimiques et mécaniques des biofilms de caroube .	22
Tableau 4. La viscosité des solutions d'enrobage	27
Tableau 5. Valeurs de pH des fraises avant et après 14 jours de stockage.....	28

Liste des figures

Figure 1. Photos du A) Caroubier et de B) la gousse, la pulpe et les graines de caroube (Haddarah, 2013)	2
Figure 2. Photos des A) graines et B) de l'endosperme de caroube	4
Figure 3. Structure des galactomannanes (Haddarah, 2013).....	4
Figure 4. Photos de biofilms à base de A) Chitosan, B) Caroube et C) <i>Gleditsia Triacanthos</i> (Benabbou, 2009 ; Guemmane & Kerfal, 2016	6
Figure 5. Représentation schématique du mécanisme de formation des films et enrobages comestibles (Peroval, 2002).....	7
Figure 6. Diagramme du protocole expérimental adopté.....	15
Figure 7. La farine de A) LBG brute et de B) LBG purifiée.....	21
Figure 8. Les films de A) LBG pure 1% ; B) pure 4% et C) brute 4%	22
Figure 9. Mesure de l'épaisseur des films par le comparateur	23
Figure 10. Mesure de l'angle de contact A) pure 4% ; B) pure 1% et C) brute 4% ...	25
Figure 11. Histogramme de la perte de poids des fraises après 14 jours de stockage..	27
Figure 12. Radar représentant l'analyse sensoriel des fraises enrobées ou non enrobées dans la gomme de caroube.....	29
Figure 13. Les fraises tester après 14 jour de stockage A) Témoin ; B) dans la solution pure 1% ; C) dans la solution pure 4% ; D) dans la solution brute 4%.....	30

Liste des abréviations

%	Pourcentage
A600	Absorbance à 600
C°	Degré Celsius
Ca	Calcium
CaCl₂	Chlorure de calcium
cm	Centimètre
CO₂	Dioxyde de carbone
Fe	Fer
g	Gramme
h	Heure
HR	L'humidité relative
K	Potassium
Kg	Kilogramme
LBG	Locust Bean Gum «gomme de caroube»
mg	Milligramme
Mg(NO₃)₆H₂O	Magnésium nitrate hexahydrate
min	Minute
Na	Sodium
nm	Nanomètre
p	Poids
Pa	Pascale
PCL	Poly-caprolactone
PEC	Carbonate de polyester PEC
PET	Polyéthylène téréphtalate
PGA	Acide poly-glucolique
pH	Potentiel hydrogène
s	Second
Trs	Tours
v	Volume
WS	Water solubility « Solubilité dans l'eau »
WVP	Water Vapor Permiability « Perméabilité à la vapeur d'eau »
µL	Micro litre

Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Résumé	
Abstract	
ملخص	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste d'abréviation	

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

Partie Bibliographique

Chapitre I : La gomme de caroube

I.1. Le caroubier :Origine et étymologie	2
I.2. Les Caractéristiques morphologiques.....	2
I.3. Composition chimique et valeur nutritionnelle de caroube	3
I.4. La molécule d'intérêt : gomme de caroube	3
I.4.1. Structuredes galactomannanes	4
I.4.2. Utilisations de la gomme de caroube.....	5

Chapitre II : Les biofilms

II.1. Les emballages comestibles	6
II.2. Fabrication des biofilms comestibles	7
II.2.1. Les films à base de polysaccharides.....	8
II.2.2. Les films à base de lipides et de cires.....	8
II.2.3. Les films à base de protéines	8
II.2.4. Les films composites.....	9
II.2.5. Les agents plastifiants	10
II.2.6. Additifs pour améliorer la fonctionnalité.....	10
II.3. Les propriétés des films comestibles.....	11
II.3.1. La biodégradabilitédes biopolymères.....	11
II.3.2. Perméabilité à la vapeur d'eau.....	12
II.3.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	12
II.3.4. La solubilité.....	13
II.3.5. La couleur et la transparence.....	13
II.4. Utilisations des biofilms.....	13

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Objectif 14

III.2. Matériel..... 14

III.2.1. Matériel végétal..... 14

III.2.2. Matériels du laboratoire..... 14

III.3. Protocole expérimental..... 15

III.3.1. Extraction de la gomme de caroube brute..... 16

III.3.2. Purification de la gomme de caroube..... 16

III.3.3. Rendement d'extraction de LBG..... 16

III.3.4. Préparation des films..... 17

III.3.5. Caractérisation des films élaborés 17

III.3.6. Application des solutions filmogènes comme bioemballages.....19

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Rendement d'extraction de LBG..... 21

IV.2. Caractérisation des biofilms..... 22

IV.2.1. Épaisseur du film 23

IV.2.2. Teneur en humidité..... 23

IV.2.3. Solubilité dans l'eau 24

IV.2.4. L'angle de contact avec l'eau (Test d'hydrophobie) 24

IV.2.5. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) 25

IV.2.6. Taux de transmission de la lumière et transparence du film 26

IV.3. Application des solutions filmogènes comme bioemballages 26

IV.3.1. La viscosité des solutions filmogènes 26

IV.3.2. Effet de l'enrobage sur le poids et le pH des fraises..... 27

IV.3.3. Analyse sensorielle 28

Conclusion générale 31

Références bibliographiques 32

Introduction

Introduction

L'Homme cherche toujours à développer les modes de conservation des aliments afin d'assurer leur disponibilité, et de maintenir le plus longtemps possible leurs qualités nutritionnelle, hygiénique et sensorielle en agissant sur les diverses sources d'altération **(Multon, 1984 ; Al mahdi, 2006)**.

Le plastique occupe le premier rang des matériaux d'emballage et son utilisation ne cesse d'augmentation continue. Cependant, cette augmentation d'utilisation d'emballages pétrochimiques s'heurte d'une part à une action polluante inévitable, dont la conscience publique et gouvernementale cherche à se méfier fermement. D'autre part, la hausse durable du prix du pétrole et sa forte demande mondiale incompensée par l'augmentation de l'offre.

Par conséquence, un intérêt croissant pour les films comestibles naturels est apparu au cours de la dernière décennie. Ces films biocompatibles, biodégradables, tout en étant non toxiques se caractérisent parfois par leurs activités antimicrobiennes et antifongiques permettant d'améliorer la conservation des aliments et de réduire l'utilisation de conservateurs chimiques **(Cerqueira et al., 2011)**.

Le but de notre étude s'installe dans le cadre de la conception d'un biofilm comestible biodégradable à base de la gomme des graines de caroube locale, tout en analysant ses propriétés mécaniques et aptitudes technologiques en tant qu'emballage biologique substituant ceux d'ordre synthétique.

Ce manuscrit comporte une partie bibliographique partagée en deux chapitres réunissant l'état de connaissances actuelles sur la gomme de caroube et les biofilms. La partie expérimentale quant à elle, rassemble la méthodologie appliquée pour atteindre nos objectifs, les résultats obtenus pour chaque paramètre étudié ainsi que leur discussion et interprétation.

Finalement, une conclusion générale expose une synthèse globale de notre travail et sera suivie par les perspectives à prendre dans les recherches ultérieures.

Partie bibliographique

Chapitre I :
La gomme de caroube

I.1. Le caroubier : Origine et étymologie

Le caroubier (*Ceratonia siliqua*) ; du grec « Keras » ou corne et du latin « siliqua » qui désigne une silique ou une gousse, est une plante vivace des Caesalpiniodeae appartenant à la famille des Légumineuse (Figure 1). Avec sa période de vie productive de plus de cent ans, le caroubier est cultivé dans les zones douces et même sèches à l'exemple des pays méditerranéens, pour offrir une production mondiale de caroube de 160 000 tonnes par an (**Barak & Mudgil, 2014 ; Goulas et al., 2016**).

I.2. Les Caractéristiques morphologiques

Le caroubier est un arbre mesurant de cinq à sept mètres de hauteur, exceptionnellement plus, qui peut vivre plusieurs centaines d'années. Son tronc est tordu, avec une lisse et grise lorsque la plante est jeune, brune et rugueuse à l'âge adulte (**Tucker, 1992 ; Ait Chitt et al., 2007**).

Le caroubier est considéré comme l'un des arbres fruitiers et forestiers puisque toutes ses parties (feuilles, fleurs, fruits, bois, écorces et racines) sont utilisables. Il est aussi utilisé pour la reforestation des zones abimées par l'érosion ou la désertification, vu sa faible exigence en culture et sa tolérance vis-à-vis des sols pauvres (**Battle et al., 1997**).

Les feuilles de caroubier sont persistantes, partiellement renouvelables au printemps tous les deux ans. Elles sont résistantes à la sécheresse, mais ne tolèrent pas le froid (**Biner et al., 2007**).



Figure 1. Photos du A) Caroubier et de B) la gousse, la pulpe et les graines de caroube (Haddarah, 2013).

Les fruits, appelées caroubes, sont des gousses brun foncé à maturité de 10 à 30 cm de long pour 1 à 3 cm de large et 1 cm d'épaisseur et contiennent 90% de pulpe et 10% de graines (Figure 1). La fructification commence à partir de l'âge de 6 ans et donne un fruit à développement très lent nécessitant 9 à 10 mois pour atteindre la maturité (**Batlle et al., 1997**).

Les graines ont été utilisées pendant longtemps comme unité de poids pour peser les diamants à cause de leur uniformité quasi-parfaite, d'où le nom de « carat » ; soit 1 carat égal à 205,3 mg (**Rejeb, 1995 ; Srou et al., 2016**).

I.3. Composition chimique et valeur nutritionnelle de caroube

La caroube est reconnue par son taux élevé de glucides (>45%) dont les fibres alimentaires, appréciables quantités de protéines (3-4 %) incluant des acides aminés importants (aspartique et acide glutamique, alanine, leucine, etc...), faible teneur en matières grasses (0,6 %) et un niveau élevé de tanins (3-4%) (**Ayaz, 2007 ; Papagiannopoulos et al., 2004 ; Karabulut et al., 2006 ; Gasmi-Boubaker et al., 2008**).

La pulpe de caroube est plus riche en sucre que la betterave sucrière (environ 500 g/kg), avec le saccharose comme sucre majoritaire suivi par le glucose et le fructose (**Haankuku et al., 2015 ; Calixto et al., 1982**). En plus, la gousse est une bonne source de Potassium (802 mg/100 g), de Calcium (440 mg/100 g), de Magnésium (66,9 mg/100 g) et de Phosphore (31,58 mg/100 g) (**Petit & Pinilla, 1995**).

Au-delà, la caroube contient également les vitamines B3, B6, B9, C, D et E, et entre 16 à 20 % de polyphénols avec l'acide gallique comme constituant principal (**Papagiannopoulos et al., 2004 ; Custodio et al., 2011**). Ont corrélé ces molécules aux actions pharmacologiques de caroube tout en attribuant la plupart de ces dernières à l'activité antioxydante qui élimine les radicaux libres et/ou inhibe la peroxydation lipidique.

La poudre de caroube est utilisée comme substitut de cacao en raison de son arôme et le fait qu'elle ne contient ni caféine ni théobromine. Elle peut ainsi être utilisée dans le développement de produits sans gluten (**Yousif & Alghzawi, 2000 ; Capriles et al., 2016 ; Srou et al., 2016 ; Tsatsaragkou et al., 2014**).

I.4. La molécule d'intérêt : gomme de caroube

Les graines sont constituées de trois parties : une enveloppe (cuticule marron, 30-33%), un endosperme (blanc et translucide, 42-46%) et un embryon ou un germe (23-25%) (Figure 2) (**Ndir et al., 2000**).

L'endosperme contient un mucus hydrosoluble appelé gomme de caroube (LBG). La gomme LBG de haute pureté est de 10 à 13% d'humidité, 5% de protéine, 1% de cendres, 1% des fibres et une fraction principale de 80 à 85% de galactomannane répartie en 16 à 20 % de D-galactose et de 80 à 84 % de D mannose (Maier et al., 1993 ; Salinas et al., 2015).

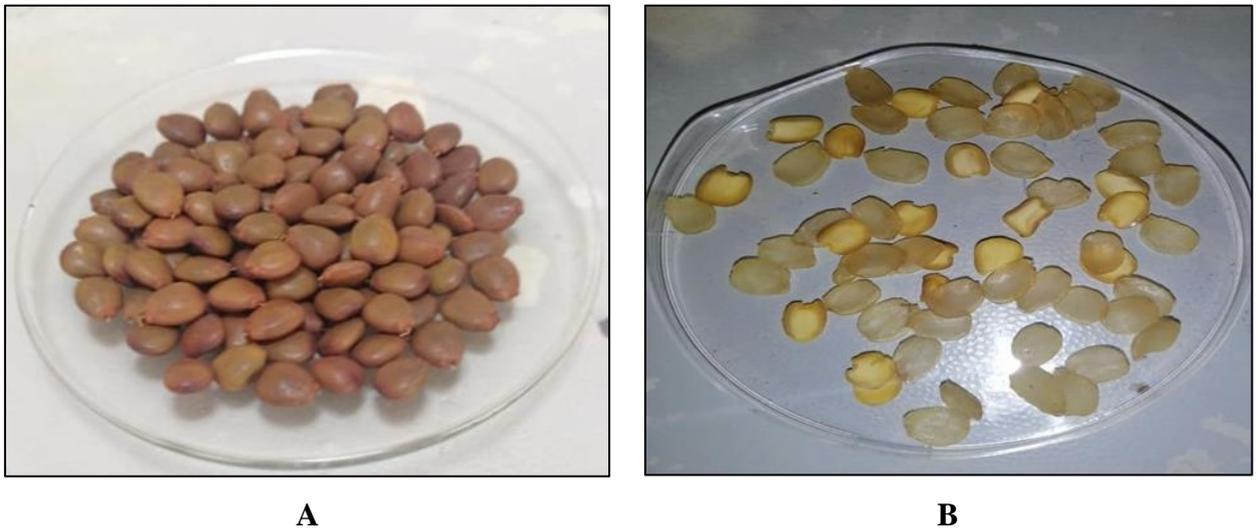


Figure 2. Photos des A) graines et B) de l'endosperme de caroube.

I.4.1. Structure des galactomannanes

Ces polysaccharides hydrosolubles et neutres ayant la propriété de liaison, consistent en une chaîne principale d'unités de β -D-mannose liées en (1 \rightarrow 4) avec des ramifications d'unités α -D-galactose liées en (1 \rightarrow 6) à la chaîne principale de mannane (Figure 3) (Dakia et al., 2010).

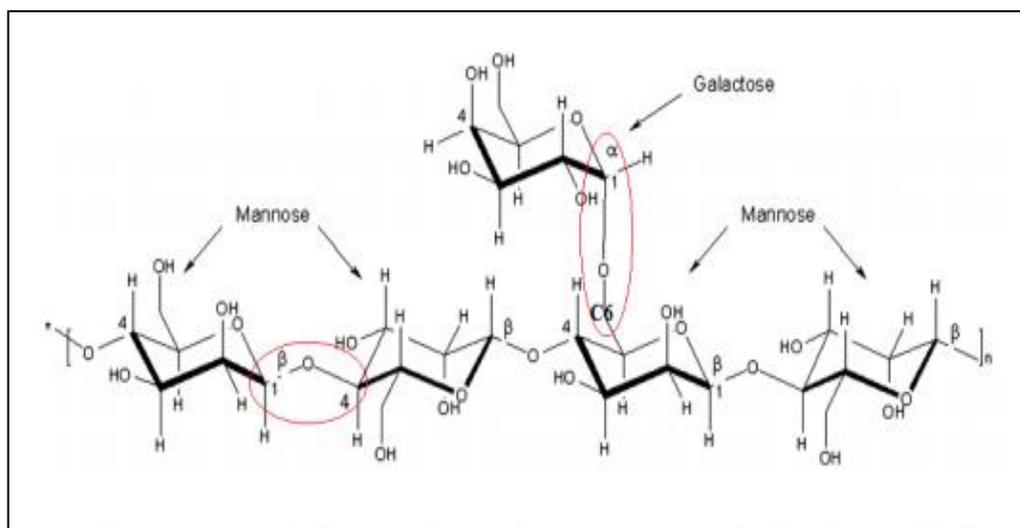


Figure 3. Structure des galactomannanes (Haddarah, 2013).

I.4.2. Utilisations de la gomme de caroube

I.4.2.1. Utilisation alimentaire

La gomme de caroube absorbe facilement de grandes quantités d'eau, produisant des dispersions à haute viscosité. Cette fonctionnalité viscosifiante explique alors l'exploitation de LBG dans l'industrie alimentaire comme additif naturel (E410) stabilisant et gélifiant (Gonçalves et al., 2005 ; Kumazawa et al., 2002 ; Salinas et al., 2015 ; Meyer et al., 2001).

I.4.2.2. Utilisations pharmaceutique et cosmétique

La LBG est utilisée en capsulation de principes actifs thérapeutiques ou cosmétiques grâce à ses propriétés épaississantes et gonflantes et son caractère d'agent de libération. Elle est prescrite également en cas de traitement de l'obésité et d'insuffisance rénale chronique, elle retiendra dans le tube digestif, l'urée, la créatinine, l'acide urique, l'ammoniaque et les phosphates provoquant un abaissement important et bénéfique du taux d'urée dans le sang (Multon, 1984 ; Gillet et al., 2018 ; Berrougui, 2007).

Chapitre II :
Les biofilms

II.1. Les emballages comestibles

Un emballage comestible est un film, un enrobage ou une couche mince protectrice fabriqués à partir d'ingrédients consommables humains et qui possède des propriétés sélectives (vis-à-vis des transferts) ou bien actives. Il fait partie intégrante de l'aliment et est consommé tel quel, où il se dégrade plus rapidement par rapport aux ceux synthétiques s'il n'est pas consommé ; le problème d'élimination des déchets est presque nul (Gontard & Guilbert, 1992 ; Guilbert et al., 1995 ; Shit & Shah, 2014).

Ces emballages sont des biopolymères qui forment généralement des films cassants en raison de fortes interactions entre les chaînes polymères par le biais de liaisons hydrophobes et hydrogène, de forces électrostatiques et de réticulation. L'ajout de quelques petites molécules des composés alourdisant, appelés plastifiants, réduisent ces interactions qui se traduisent par la formation d'un film souple et flexible (Laohakunjit & Noomhorm, 2004).

En plus d'être propres à la consommation humaine, l'objectif principal des biofilms comestibles est de prolonger la durée de conservation des produits en agissant comme une barrière contre les agents de détérioration tels la respiration, l'oxydation, les échanges gazeux, microbiens (Park & Chinnan, 1990 ; Yimenu et al., 2017).

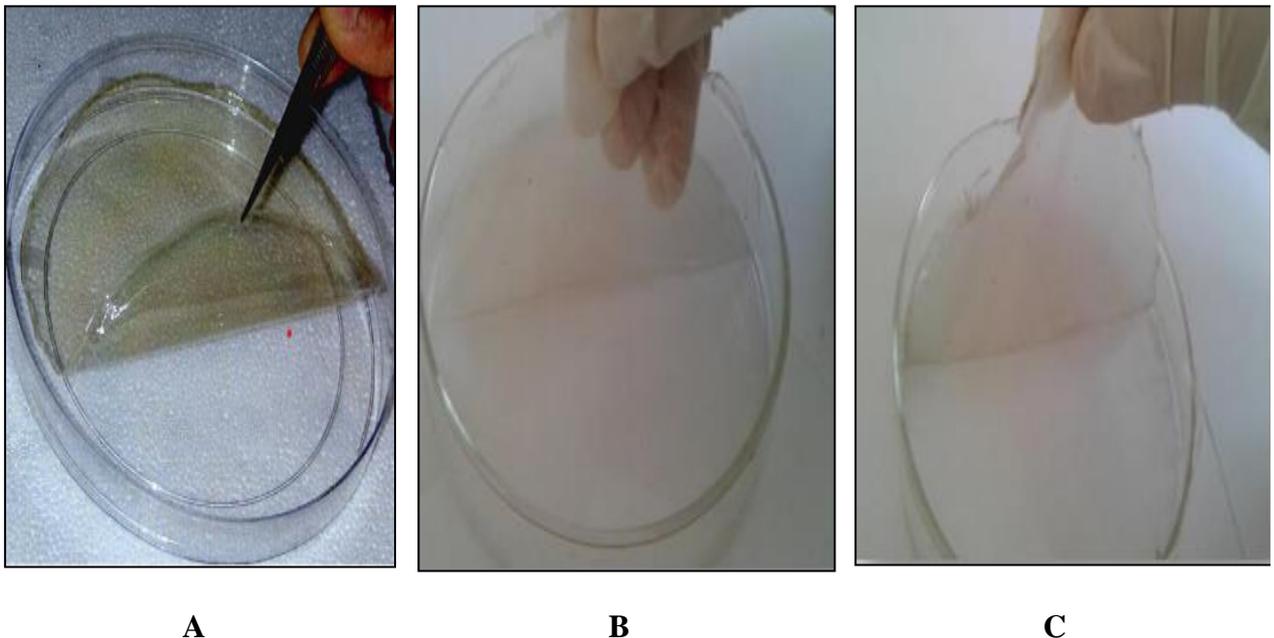


Figure 4. Photos de biofilms à base de A) Chitosan, B) Caroube et C) *Gleditsia Triacanthos* (Benabbou, 2009 ; Guemmane & Kerfal, 2016).

II.2. Fabrication des biofilms comestibles

La formulation de biofilms comestibles implique l'utilisation d'au moins d'un constituant capable de former une matrice à cohésion et continuité suffisante. Ils'agit généralement de polymères qui dans les conditions de préparation ont la propriété de former des structures continues cristallines ou amorphes. Les matières premières sont généralement classées en trois catégories : les polysides, les protéines et les composés lipidiques (**Guilbert, 1986 ; Kester & Fennema, 1986**).

Les conditions environnementales influencent la formation du film. Des températures excessives lors de l'étape de séchage se traduisent par une évaporation prématurée du solvant et peuvent immobiliser prématurément les chaînes polymériques (**Banker, 1966**).

Globalement, les films comestibles produits de polysaccharides sont de bonnes barrières aux gaz mais ils présentent une faible résistance aux vapeurs d'eau et une faible résistance mécanique. Les films produits à partir de protéines présentent également une faible résistance aux vapeurs d'eau, mais ils montrent une bonne résistance mécanique (**Jeevahan & Chandrasekaran, 2019A ; Jeevahan et al., 2017**).

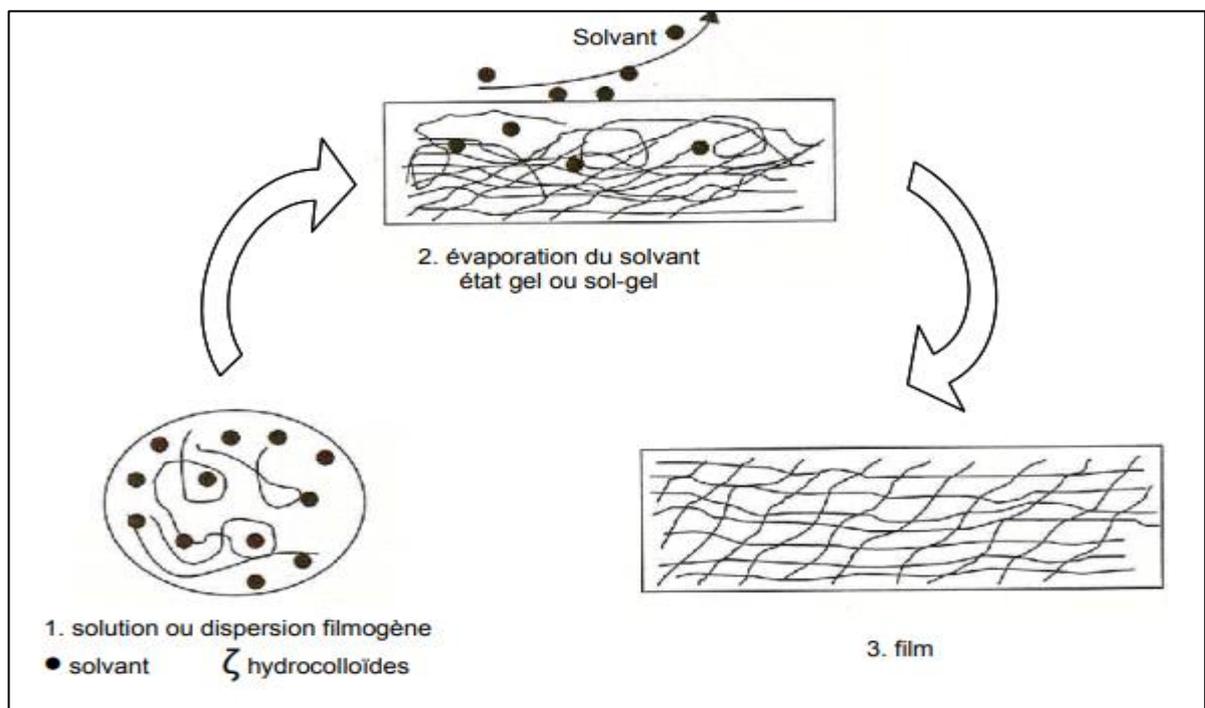


Figure 5. Représentation schématique du mécanisme de formation des films et enrobages comestibles (Peroval, 2002).

Les lipides, par contre, présentent une bonne résistance aux vapeurs d'eau, mais ne sont pas capables de former des structures autoporteuses, et ils ne peuvent pas être utilisés pour faire des films comestibles. Ils sont donc utilisés pour des applications d'enrobage comestible ou comme additif avec des films polysaccharidiques et/ou protéiques afin de fabriquer les films composites comestibles (**Jeevahan & Chandrasekaran, 2019B ; Jeevahan et al., 2017**).

II.2.1. Les films à base de polysaccharides

Un groupe de polysaccharides ont la capacité à former des films. Tel que l'alginate, à la pectine, aux carraghénanes, à l'amidon et aux dérivés cellulosiques. Les polymères de polysaccharides démontrent une excellente imperméabilité, cependant ils offrent une barrière minimale à l'humidité dû à leur caractère hydrophile. Seuls les films à base de dérivés cellulosiques, présentent une imperméabilité remarquable à l'eau (**Kanig & Goodman, 1962 ; Kester & Fennema, 1986 ; Peyron, 1991**).

Les films à base de polysaccharides sont relativement hydrophiles et rigides. Les polyols ont été largement utilisés comme plastifiants pour surmonter la fragilité et la flexibilité des films (**Talja et al., 2007**).

En contrepartie, les enrobages comestibles à base de polysaccharides ont récemment gagné plus d'intérêts pour les industries des emballages alimentaires en raison de leurs propriétés bioactives en tant qu'antimicrobiens et agent antioxydant (**Cazon et al., 2017**).

II.2.2. Les films à base de lipides et de cires

Les films à base de lipides ont une excellente imperméabilité à l'humidité grâce à leur faible polarité. Des barrières comestibles à base de lipides ont été développées spécifiquement pour limiter la migration de l'humidité dans les aliments (**Morillon et al., 2002**).

Les cires naturelles sont plus résistantes au transport de l'humidité que tous autres films. Par contre, les cires n'adhèrent pas très bien aux surfaces très humides dues à leur caractère très hydrophobe (**Kester & Fennema, 1986**).

II.2.3. Les films à base de protéines

Les films à base protéine sont des propriétés très intéressantes. De nombreuses matières protéiques ont été testées : collagène, zéine, gluten de blé, ovalbumine, soja, caséine, etc. (**Guilbert & Biquet, 1989**).

Les films protéiques offrent de meilleures propriétés mécaniques mais leurs perméabilités aux gaz et à l'humidité sont variables. Un traitement acide vers le point isoélectrique améliore la résistance au transport de l'humidité car il diminue la mobilité des chaînes de polymères (**Kester & Fennema, 1986 ; Peyron, 1991**).

II.2.3.1. Les protéines du lactosérum

Le lactosérum (L α -lactalbumine et la β -lactoglobuline, principalement), forme un gel thermoréversible, pH dépendant et sensible à la chaleur. Par exemple, le chauffage des protéines du lactosérum à des températures entre 70 et 85°C et à une concentration supérieure à 5%, forme un gel thermoréversible (**Vuillemand et al., 1989**).

II.2.3.2. Le gluten

Les protéines du gluten (la gliadine et la gluténine) sont originaires de la farine de blé. La gliadine est essentiellement hydrophobe et visqueuse alors que la gluténine est hydrophile et élastique. Les caractères élastiques et cohésifs du gluten sont dus, en grande partie, à la présence de ponts disulfures (**Gennadios & Weiler, 1990**).

Les films à base de gluten demeurent une voie très prometteuse mais la perméabilité à l'eau est sa limite (**Gennadios & Weiler, 1990 ; Gontard et al., 1992**).

II.2.3.3. La zéine

La zéine est une protéine soluble dans l'éthanol isolée du maïs. Elle forme des films avec de très bonnes propriétés de barrière à la vapeur d'eau mais son étude demeure encore limitée (**Kanig & Goodman, 1962 ; Kester & Fennema, 1986**).

II.2.3.4. La caséine

La caséine bovine est une protéine abondante, les films de caséine produisent une barrière moins efficace à l'humidité. Par contre, elle peut agir comme agent émulsifiant et créer une émulsion caséine-lipide stable (**Avena-Bustillos & Krochta, 1993**).

II.2.4. Les films composites

Les films comestibles peuvent être préparés à partir de protéines, de polysaccharides, de lipides ou de la combinaison de ces composants (**Gontard et al., 1994**).

Les lipides purs peuvent être associés à des hydrocolloïdes, tels que des protéines, des amidons ou les celluloses, et leurs dérivés, soit en incorporant des lipides dans la solution

filmogène hydrocolloïde par la technique de l'émulsion, ou par dépôt de couches lipidiques sur la surface du film hydrocolloïde préformé pour obtenir une bicouche (**Kamper & Fennema, 1985 ; Krochta et al., 1997**).

La dispersion du matériel hydrophobe par émulsification aboutit à un film à faibles propriétés de barrière à la vapeur d'eau, comparativement aux films avec une couche continue (**Martin-Polo et al., 1992**).

II.2.5. Les agents plastifiants

Les agents plastifiants, par ex. glycérol, et le polyéthylène glycol est hydrophile et attire l'eau dans la matrice polymère améliore ainsi encore l'activité de plastification (**Zhang & Han, 2006**).

Les agents plastifiants sont regroupés dans la famille des polyols comme le glycérol, sorbitol, sucrose et autres. Ils peuvent être introduits afin de donner de la flexibilité aux films, donc d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Le caractère plastifiant est obtenu par une réduction des forces intermoléculaires atténuant ainsi la structure du film et augmentant la mobilité des chaînes du polymère. Toutefois, le relâchement de la structure du film réduit l'habilité du film à agir comme barrière à la diffusion de plusieurs gaz et vapeurs (**Gennadios & Weiler, 1990 ; Peyron, 1991**).

Le glycérol résultant une stabilisation protéique en minimisant la tension de surface de l'eau entourant les protéines. L'interaction d'une protéine dans une solution aqueuse de glycérol est due aux forces de répulsion entre le glycérol (composé à caractère 26(hydrophile) et les régions non-polaires situées en surface de la protéine (**Gekko & Timasheff, 1981**).

II.2.6. Additifs pour améliorer la fonctionnalité

Certaines substances ont souvent été ajoutées aux formulations de films pour améliorer leurs caractéristiques fonctionnelles, telles que l'amélioration de la capacité filmogène ; favorisation de l'adhérence du revêtement au support ; ou le contrôle des propriétés d'écoulement et d'étalement des solutions de revêtement.

Des émulsifiants et des agents texturants ont été utilisés pour stabiliser les systèmes dispersés ; des substances acides et alcalines ont été utilisées pour améliorer la solubilisation des protéines ; et les agents tannants tels que les sulfites, les aldéhydes et l'acide ascorbique ont été utilisés pour augmenter la réticulation ou le greffage de biopolymères, tels que des protéines.

De plus, l'addition de certains antioxydants à l'exemple de l'acide ascorbique, des huiles essentielles (HE) et des extraits de plantes à ces films peuvent améliorer leur fonctionnalité et les rendre potentiellement applicables dans la conservation des aliments. Les extraits et les huiles essentielles de plantes médicinales et leurs les éléments constitutifs ont des effets antibactériens connus (**Barati & Sani, 2017**).

Il est préférable d'utiliser des antimicrobiens dans les emballages alimentaires que l'ajout direct dans les systèmes alimentaires puisque la dose requise est plus faible (**Sung et al., 2013**).

L'intégration des enzymes à l'image de la transglutaminase peut favoriser les liaisons intra-ou intermoléculaires. Les enzymes sont également utilisées pour augmenter la solubilisation des biopolymères, alors que certains sels sont utilisés pour induire la gélification des polymères comme les alginates ou les pectinites (**Guilbert & Gontard, 1992**).

II.3. Les propriétés des films comestibles

Un bon film comestible doit répondre à certaines exigences, telles que d'excellentes qualités sensorielles, des propriétés de barrière élevées, une résistance mécanique élevée, haute stabilité microbienne, non toxique, sans danger pour la santé, simple à produire, non polluant et à faible coût (**Debeaufort, 1998 ; Otoni et al., 2017**).

Les avantages des films à base de biopolymères naturels sur les matériaux plastiques conventionnels sont nombreux. On peut citer entre autres leur comestibilité, biodégradabilité ; amélioration des propriétés organoleptiques des aliments telles que l'apparence, l'odeur, la saveur; faible coût ; abondance et renouvelabilité (**Rhim & Perry, 2007**).

II.3.1. La biodégradabilité des biopolymères

La biodégradation est une opération par lequel les microorganismes et leurs enzymes consomment une substance comme source de nourriture de telle sorte que la forme originale de cette substance disparaît (**El Hadji Babacar, 2008**).

Le taux de biodégradation dépend de nombreux facteurs dont la population microbienne, l'environnement, la température mais également des propriétés du polymère à se dégrader. En aérobie, les produits finaux de la dégradation sont du CO₂ et de l'eau. En conditions anaérobies, du méthane est également produit (**Grousseau, 2012**).

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules

simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O (Gu, 2003).

II.3.2. Perméabilité à la vapeur d'eau

La majorité des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces caractères sont dus notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes (Auras et al., 2004).

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être avantageuse ou présenter un inconvénient selon l'aliment à conserver (Quelenis, 2008). La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient pour les emballages alimentaires de produits qui ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, cette propriété est avantageuse pour les emballages des produits frais (fruits et légumes) car, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est prolongée (Petersen et al., 1999).

Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport (Quelenis, 2008).

II.3.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend des propriétés de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau (Middleton & Tipton, 1998 ; Liu et al., 2001).

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle (Middleton & Tipton, 1998 ; Liu et al., 2001).

En plus de la biocompatibilité, on recherche aussi pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse enzymatique et libèrent des molécules assimilables et non toxiques (Quelenis, 2008).

II.3.4. La solubilité

La solubilité dans l'eau ou dans les matières grasses des films comestibles est une propriété importante. Pour certaines applications, il peut être intéressant de disposer de films solubles dans l'eau ou dans l'huile pour la préparation de l'aliment, des sachets et des capsules comestibles peuvent être utilisés pour le conditionnement de portions préposées d'ingrédients ou d'additifs destinés à être dispersés dans des mélanges alimentaires (e.g. des agents émulsifiants pour la préparation de pâtes pâtisseries ou boulangères) (**Al mahdi, 2006**).

II.3.5. La couleur et la transparence

Les films comestibles interagissent avec le spectre électromagnétique dans les régions visible et ultraviolette (UV). Cela se reflète dans deux propriétés optiques importantes, la couleur et la transparence. La transmission de la lumière visible à travers le film pour révéler la couleur des produits est une caractéristique que le consommateur apprécie (**Yang & Paulson, 2000**).

II.4. Utilisations des biofilms

La recherche de nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables est toujours de rigueur pour être utilisé en textile, pharmaceutique, biomédicale, cosmétique et industrie alimentaires (**Cerqueira et al., 2011**).

Les films alimentaires peuvent offrir une haute protection pour les aliments, comme ils améliorent encore la stabilité, la qualité, et la sécurité de ces produits en portant des ingrédients fonctionnels tels que, les antimicrobiens ou les antioxydants (**Cerqueira et al., 2010**).

Partie expérimentale

Chapitre III :
Matériels et méthodes

III.1. Objectif

Notre travail vise à :

- Extraire la gomme de caroube à ses états brute et pure.
- La formulation et la caractérisation des films comestibles à base de la gomme de caroube.
- L'application de ces biofilms sur des fraises comme enrobage et évaluation de leur effet de conservation.

III.2. Matériel

III.2.1. Matériel végétal

Les caroubes utilisées dans cette étude étaient des gousses en pleine maturité achetées du marché local de la Wilaya de Tissemsilt le moi de février 2021. Après récupération des graines par concassage des gousses, elles étaient conservées dans des sacs de polyéthylène sombres à température ambiante dans un milieu sec jusqu'à leur utilisation.

III.2.2. Matériels du laboratoire

Le Tableau 1 réunit les appareils, les produits chimiques et la verrerie utilisés durant cette étude.

Tableau 1. Matériels et réactifs utilisés.

Appareillages	Produits	Verrerie et autres
Agitateur magnétique	Glycérol	Boîtes de pétri
Etuve ventilé (Memmert)	Mg (NO ₃) ₂ /6H ₂ O	Sacs hermétiques
Dessiccateur	CaCl ₂	Tubes à essai
Comparateur	Eau distillée	Béchers
Spectrophotomètre UV-VIS (JENWAY 7305)	Isopropanol	Micropipette réglable
Plaque chauffante	Acétone	Entonnoirs
Balance analytique		Eprouvettes
Broyeur électrique		Barreaux magnétiques
Bain-marie		Billes
Centrifugeuse (Sigma 3-18ks)		
Pompe sous vide (KNF LABOPORT)		
Réfrigérateur		
PH mètre (HANNA instruments)		

III.3. Protocole expérimental

Le diagramme ci-dessous récapitule les différentes étapes suivies lors de l'élaboration de la partie pratique de cette étude. Chaque analyse est répétée au moins trois fois.

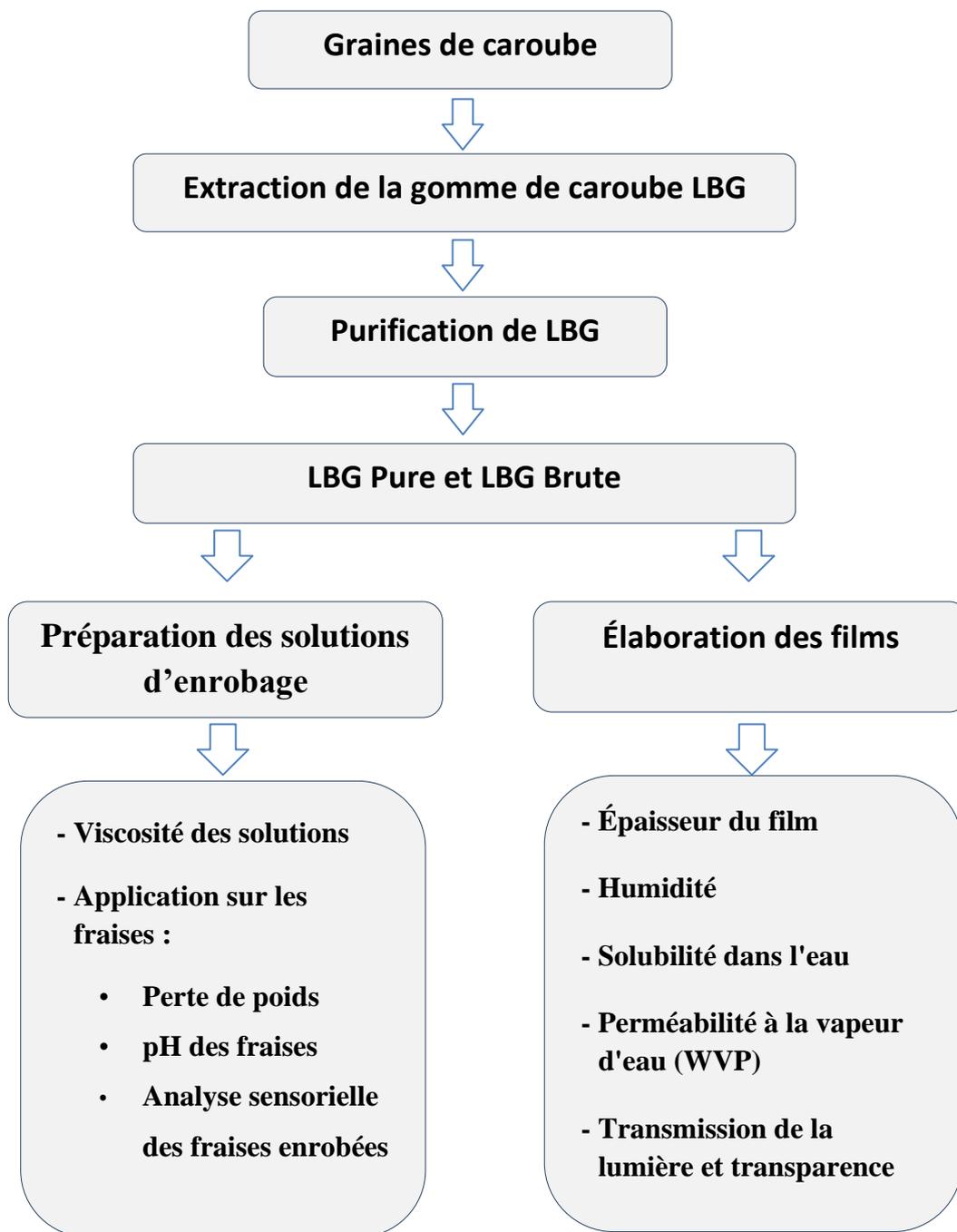


Figure 6. Diagramme du protocole expérimental adopté.

III.3.1. Extraction de la gomme de caroube brute

La gomme de caroube brut a été extraite selon la méthode de **Dakia et al. (2008)**. 100 g des graines ont été immergées dans 800ml d'eau distillée bouillante à 100 °C pendant 1 h sur une plaque chauffante. Les graines gonflées ont été retirées de l'eau et les téguments cassés sont séparés manuellement de l'endosperme. Ensuite, les endospermes débarrassés de germe ont été séchés dans une étuve à 100 °C pendant 1 à 2 h, jusqu'à poids constant, puis broyés et tamisés pour obtenir de la farine LBG.

La poudre qui représente la gomme de caroube brut a été stockée dans un tube à essai hermétique à température ambiante (**Farahnaky et al., 2014**).

III.3.2. Purification de la gomme de caroube

Le LBG brut a été purifié par la méthode de **Bouzouita et al. (2007)** avec quelques modifications. 2.3g de poudre a été progressivement ajoutée à 100 ml d'eau distillée fortement agitée. La dispersion a été modérément agitée pendant 1 h, à température ambiante, puis chauffée à 80 °C dans un bain-marie pendant 30 min, sous agitation continue. La solution résultante a été refroidie puis centrifugée pendant 1h à 21875 trs/min pour donner un surnageant correspondant à la solution de LBG brute. L'isopropanol a été versé sur la solution de LBG brute (2 :1) et le mélange a été laissé reposer pendant 30 min.

Le précipité fibreux blanc formé a été recueilli par filtration avec tamis (53 µm), et lavé deux fois avec de l'isopropanol et avec de l'acétone. Après séchage sous vide pendant une nuit à 30° C, le précipité a été broyé en une poudre fine.

III.3.3. Rendement d'extraction de LBG

Le rendement de l'extraction de LBG est le rapport entre le poids de l'extrait final par rapport à la matière initiale a été exprimé en pourcentage et calculé selon la formule suivante (**Zhang & Han, 2006**) :

$$R = \frac{P_1}{P_0} \times 100$$

R : Rendement d'extraction

P₁ : Poids final

P₀ : Poids initial

III.3.4. Préparation des films

Des dispersions ont été préparées en utilisant la méthode décrite par **Cerqueira et al. (2011)** avec des modifications mineures. Brièvement, la gomme brute (4% p/p) ou purifiée (4% et 1% p/p) a été mise en suspension dans de l'eau distillée sous agitation pendant 1 h à 25 °C. Après l'ajout de 40% de glycérol (% p/p de la teneur totale en LBG), les solutions filmogènes ont été homogénéisées sous agitation à 70 °C / 30 min jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Les solutions filmogènes ont ensuite été dégazées sous vide pour éliminer autant que possible les bulles d'air et l'air dissous. 28 ml de la solution filmogène ont été coulés dans des boîtes de Pétri en polystyrène à 70°C pour éviter la gélification prématurée à des températures plus basses, avant d'être séchés à 35 °C pendant 16 h.

Les films formés ont été conditionnés dans des sacs hermétiques à 54±1% d'humidité relative (HR) et 20°C en les plaçant dans un dessiccateur contenant une solution saturée de Mg (NO₃)₂ 6H₂O (**Martins et al., 2012**).

III.3.5. Caractérisation des films élaborés

III.3.5.1. Épaisseur du film

Les mesures ont été effectuées à cinq points choisis aléatoirement dans chaque film à l'aide d'un comparateur (**Gheribi et al., 2018**).

III.3.5.2. Teneur en humidité

La teneur en humidité des différents films a été déterminée selon la méthode de **Jouki et al. (2013)**. Des échantillons de 2 cm x 2 cm ont été pesés (*m_i*), séchés au four pendant 24 h à 90°C puis repesés (*m_f*). La teneur en humidité a été calculée par l'équation de **Gheribi et al. (2018)** :

$$MC = \frac{m_i - m_F}{m_i} \times 100$$

III.3.5.3. Solubilité dans l'eau

La solubilité des films dans l'eau a été testée selon le protocole de **Jouki et al. (2013)**. Des échantillons de film de 2 cm x 2 cm ont été séchés au four à 90 °C pendant 24 h, refroidis à température ambiante dans un dessiccateur, pesés (*m_i*) puis immergés dans 50 ml d'eau distillée à 25 °C pendant 30 min. Les morceaux non dissous ont été séchés au four à 90 °C pendant 24 h

puis pesés (mf) après refroidissement à température ambiante. La solubilité dans l'eau des films a été calculée selon l'équation de **Gheribi et al. (2018)** :

$$WS = \frac{m_i - m_F}{m_i} \times 100$$

III.3.5.4. L'angle de contact avec l'eau

Ce test a été réalisé en suivant la méthode de **Gheribi et al. (2018)**. 4µL d'eau distillée ont été déposés sur la surface du film. L'angle de contact avec l'eau, exprimé en degrés, a été fourni par le goniomètre et est défini comme l'angle entre la ligne de base et la ligne tangente au point de contact entre la goutte d'eau et la surface du film. Cinq mesures à différentes positions sur la surface de chaque film ont été prises.

III.3.5.5. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)

La WVP ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) a été calculée en utilisant la méthode gravimétrique selon **Zhang et Han (2006)**. Le film a été placé et scellé sur une coupelle en acrylique contenant du CaCl_2 . L'ensemble a été pesé et placé dans une chambre contenant 500 ml d'eau distillée, dont l'humidité relative à l'intérieur a été maintenue à environ 99% et la température à 20 ° C pendant l'expérience.

Le gain de poids des coupelles au cours du temps a été mesuré chaque heure pendant 6 h pour obtenir le taux de transmission de vapeur d'eau (WVTR) des films.

La perméabilité à la vapeur d'eau WVP a été calculé selon l'équation cité par **González et al. (2019)** :

$$WVP = \frac{WVTR}{A} \frac{e}{\Delta p v}$$

Où :

WVTR : le taux de transmission de la vapeur d'eau ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) obtenu comme la pente de la régression linéaire gain de poids = f (temps). Plus précisément, WVTR est la pente obtenue en traçant le poids final moins le poids initial de l'échantillon ($W_f - W_0$) en fonction du temps (t)

e : la moyenne de l'épaisseur du film (m); A : l'aire de transfert (m^2); $\Delta P v$: la différence de pression de vapeur d'eau entre l'atmosphère de CaCl_2 et celle de la chambre (2337 Pa).

III.3.5.6. Taux de transmission de la lumière et transparence du film

Le taux de transmission de la lumière et la transparence du film ont été mesurés selon les méthodes de **Zhang et Han (2006)**. Les longueurs d'onde sélectionnées étaient de 600 nm. Chaque film comestible (0.5 cm x 4.0 cm) a été placé dans une cellule de quartz pour mesurer l'absorbance et la transmittance à 600 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-visible. La transparence a été calculée en utilisant l'équation de **Han et Floros (1997)** :

$$\text{Transparence} = \frac{A_{600}}{s} = \frac{-\log T_{600}}{s}$$

Où : A₆₀₀ et T₆₀₀ sont l'absorbance et la transmittance à 600 nm, respectivement, et s est l'épaisseur du film (**González et al., 2019**).

III.3.6. Application des solutions filmogènes comme bioemballages

III.3.6.1. Préparation des solutions d'enrobage

Les solutions de gomme brute et pure ont été préparées en mélangeant les deux poudres dans de l'eau distillée à des concentrations respectives de (4% p/p) et (4% et 1% p/p) sous agitation pendant 1 h à 25 °C.

III.3.6.2. La viscosité des solutions d'enrobage

La viscosité dynamique des solutions d'enrobage a été déterminée par un viscosimètre à chute de bille. Le concept de base est de chronométrer le temps de chute d'une bille soumise à son propre poids dans un tube rempli de l'échantillon à tester et mesure la viscosité par l'équation suivante :

$$\mu = \frac{(\rho_{bille} - \rho_{Fluide}) \times V_{bille} \times g}{6\pi \times r \times v}$$

ρ_{bille} : la masse volumique de la bille

ρ_{fluid} : la masse volumique du fluide

V_{bille} : le volume de la bille

g : l'accélération de la pesanteur

r : le rayon de la bille

v : la vitesse limite de chute de la bille dans le fluide

III.3.6.3. Enrobage des fraises

Les fraises fraîches ayant le même calibre sans détérioration ou blessure, ont été apportées du marché local. Les fruits ont été trempés dans les solutions filmogènes d'enrobage à raison de 3 fruits/solution pendant 30 s, l'excès d'enrobage a été égoutté et les fraises enrobées ont été séchées à 20 °C pendant 30 min. le témoin est composé de 3 fraises enrobées dans de l'eau distillée. Les fruits ont été par la suite conservés dans un réfrigérateur à 5 ± 0.5 °C et 75% HR pendant 14 jours.

III.3.6.4. Effet de l'enrobage sur le poids et le pH des fraises

Les poids et les pH initiaux et finaux ; après la période de conservation, ont été mesurés pour chaque groupe représentant les solutions filmogènes ou le témoin La mesure du pH a été réalisée en plongeant l'électrode du pH-mètre dans une solution de fraises fraîches à 10% (P/V) préparée en laissant tremper des morceaux frais dans de l'eau distillée pendant 5 min (AOAC, 2000).

III.3.6.5. Analyse sensorielle des fraises enrobées

Les fruits ont été analysées après la période de stockage pour l'aspect visuel, la texture (intégrité structurelle visible), la couleur et la brillance. Ces qualités sensorielles ont été évaluées en utilisant une échelle de notation à 5 points, selon **Colelli et al. (1991)**, où 5 = très bon, 4 = bon, 3 = passable (limite de commercialisation), 2 = médiocre (limite d'utilisation) et 1 = très faible (non comestible).

Chapitre IV :
Résultats et discussion

IV.1. Rendement d'extraction de LBG

Le rendement d'extraction de LBG brute et pure (Figure 7) est représenté dans le Tableau 2.

Tableau 2. Le rendement d'extraction de gomme de caroube brute et pure.

Gomme de caroube	Brute	Pure
Rendement d'extraction (%)	53.88 ± 1.84	41.80 ± 1.52

Il est clair et logique que la quantité de LBG brute était plus importante que la quantité de LBG pure, en prenant en compte que la première est la précurseuse de la deuxième par une étape de purification et de raffinage, impliquant l'élimination d'une fraction considérée comme impureté.

Notre résultat pour le LBG brute est dans la marge (51-61%) rapportée par **Dakia et al. (2008)**, pour l'endosperme. En contrepartie, le rendement d'extraction de LBG pure de nos graines de caroube est supérieur à celui rapporté par **Guemmane et Kerfal (2016)**, où elles ont affiché un taux de 13.36%.

L'extraction de la gomme de caroube peut être affectée par les conditions d'extraction à l'exemple de la température, le temps et le rapport eau/endosperme des graines (**El Batal & Hasib, 2013**).



Figure 7. La farine de A) LBG brute et de B) LBG purifiée.

IV.2. Caractérisation des biofilms

La comparaison visuelle des films de gomme de caroube obtenus a permis de déceler des différences au niveau de la texture superficielle, de l'homogénéité et de la couleur, en fonction de la concentration utilisée (1 et 4%), et selon le degré de purification (brut ou pur) (Figure 8).

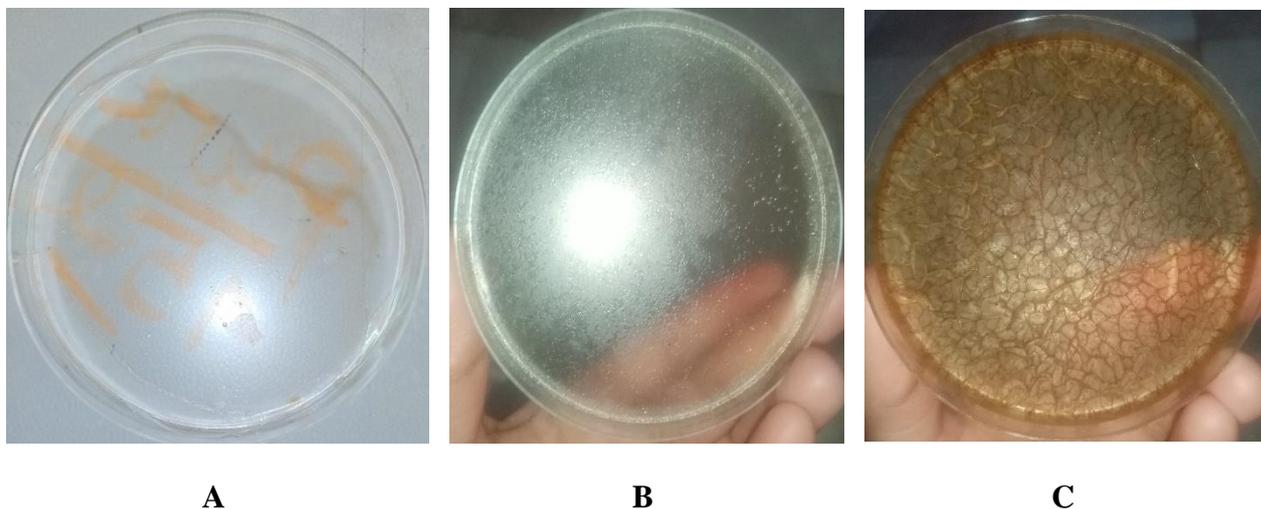


Figure 8. Les films de A) LBG pure 1% ; B) pure 4% et C) brute 4%.

Le Tableau 3 rassemble les résultats enregistrés pour la caractérisation des propriétés physicochimique et mécaniques des biofilms de caroube.

Tableau 3. Les propriétés physicochimiques et mécaniques des biofilms de caroube.

Propriété	Biofilm		
	Pur 1%	Pur 4%	Brut 4 %
Epaisseur Biofilm (mm)	0.023±0.003	0.059± 0.014	0.048± 0.016
Humidité (%)	15.31±1.11	12.69±0.45	14.58±0.32
Solubilité (%)	32.20±1.36	99.7±1.1	80.36±1.49
Angle de contact (°)	74.38±1.98	44.54±1.41	31.31±1.5
Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) (g·m⁻¹·s⁻¹·Pa⁻¹)	0.53±0.03 x 10 ⁻⁶	0.50±0.02 x 10 ⁻⁶	0.1±0.008 x 10 ⁻⁵
Transmission de la lumière et transparence (%)	12.93±0.27	7.5±0.08	21.91±0.54

IV.2.1. Épaisseur du film

Le Tableau 3 montre clairement que l'épaisseur varie d'un film à l'autre selon le type et la concentration de chaque film. L'épaisseur augmente avec l'élévation de la dose de LBG pour se doubler 2.56 fois en passant de 1 à 4%. Pour la même concentration, le biofilm pur était 1.22 fois plus épais que le biofilm brut (Figure 9).

Nos résultats sont inférieurs à ceux rapportés par **Martins et al. (2012)**, où ils ont affiché une épaisseur de 0.061 ± 0.003 mm pour le film 1% LBG pure (Genu gum type RL-200, Norvège). Les mêmes auteurs ont trouvé une proportionnalité entre la concentration en LBG et l'épaisseur du film formé, similairement à ce qui a été remarqué dans notre étude.



Figure 9. Mesure de l'épaisseur des films par le comparateur.

L'effet de la nature de la molécule filmogène sur l'épaisseur est un autre argument compatible avec nos résultats sur la différence d'épaisseur entre LBG pur et brut. Dans ce sens, **Kumar et al. (2020)** ont trouvé 0.021 ± 0.0005 mm pour un film d'amidon de maïs modifié, alors que **Gheribi et al. (2018)** ont noté une épaisseur de 0.18 ± 0.006 mm pour un film de mucilage de cladodes d'*Opuntia*.

IV.2.2. Teneur en humidité

D'après le Tableau 3, on peut observer que le contenu des films en eau est inversement proportionnel à la concentration en LBG et passe de $15.31 \pm 1.11\%$ pour 1% LBG à $12.69 \pm 0.45\%$ pour 4% LBG. **Arda et al. (2009)** confirment que l'ajout de galactomannanes augmente la capacité de liaison à l'eau, mais la diminue ensuite en cas de nouvelle addition de ces polysaccharides

Conformément à notre résultat, **Martins et al. (2012)** qui ont donné une humidité de $13.69 \pm 0.63\%$ pour le film LBG pur 1%, montrent que l'ajout de petites quantités de LBG aux films de k-carrageenan hausse le taux d'humidité de 19.28% à 26.77%. Ces chercheurs expliquent ce phénomène par l'apport supplémentaire des groupements OH à caractère hydrophile à la structure du polymère.

L'augmentation subséquente de la concentration en LBG réduit paradoxalement l'humidité par formation de réticulation entre les chaînes de polymère. La réticulation induit une diminution de la disponibilité des groupes hydroxyles, limitant ainsi les interactions polysaccharide-eau par les liaisons hydrogènes (**Watanabe et al., 1996**).

Par ailleurs, la supériorité de la teneur d'humidité pour le film brut ($14,58 \pm 0.32\%$) comparé au film pur peut être justifié par la baisse de la fraction réelle de gomme dans le film brute, d'où l'absence de réticulation gênante et la disponibilité d'hydroxyles à affinité à l'eau.

IV.2.3. Solubilité dans l'eau

La solubilité des films comestibles dans l'eau est l'un des paramètres les plus importants affectant leur application finale. En fait, certaines applications nécessitent des propriétés hydrosolubles élevées pour être facilement dissoutes avant consommation, tandis que d'autres applications nécessitent une faible solubilité dans l'eau pour garantir la résistance à l'eau pendant le traitement et le stockage (**Ghasemlou et al., 2011**).

On peut remarquer que la solubilité des films de gomme de caroube est aussi affectée par sa concentration. La solubilité était $32.20 \pm 1.36\%$, $80.36 \pm 1.49\%$ et $99.7 \pm 1.1\%$ pour les films LBG pure 1%, LBG brute 4% et LBG pure 4%, respectivement.

Gheribi et al. (2018) attribuent l'accentuation de solubilité des biofilms à la présence de glycérol. En fait, un plastifiant peut augmenter la solubilité du film et l'affinité pour l'eau en diminuant les interactions entre les chaînes de biopolymères au profit des interactions plastifiant-polymère. Étant donné que le glycérol a le poids moléculaire le plus faible et la nature hydrophile la plus élevée par rapport aux autres polyols utilisés, il peut être facilement inséré entre les chaînes polymères et ainsi agir comme agent de rétention d'eau (**Gheribi et al., 2018**).

IV.2.4. L'angle de contact avec l'eau (Test d'hydrophobie)

L'hydrophobie de surface peut être évaluée en mesurant l'angle de contact avec l'eau sur la face supérieure des films plastifiés (Figure 10). En effet, l'hydrophobie de surface augmente

avec l'augmentation de l'angle de contact. Autrement dit, plus la forme est arrondie plus l'angle est élevé ce qui signifie une grande hydrophobicité (Jouki et al., 2013).

Les résultats de l'angle de contact sur le Tableau 3 nous mènent à classer les biofilms en termes d'hydrophobicité décroissante en LBG pure 1%, LBG pure 4% et LBG brute 4%. Il est aussi possible de voir que les biofilms les moins solubles (LBG pure 1%) sont les plus hydrophobes et donc les moins mouillables.

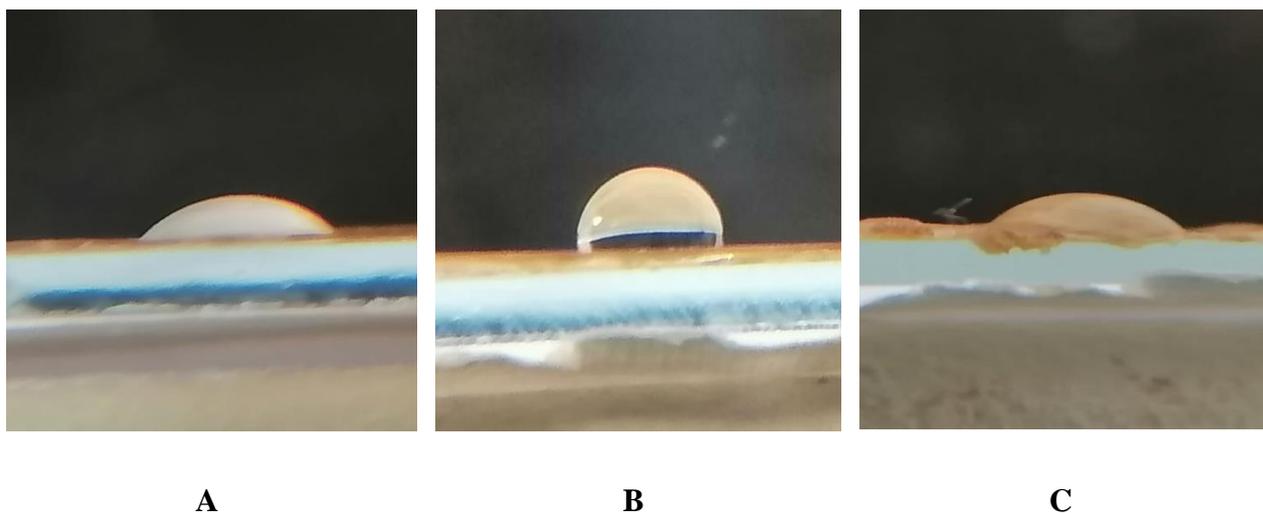


Figure 10. Mesure de l'angle de contact A) pure 4% ; B) pure 1% et C) brute 4%.

IV.2.5. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)

L'un des principaux objectifs des films comestibles est de bloquer le transfert d'humidité entre les aliments et l'atmosphère environnante. Par conséquent, la WVP doit être aussi faible que possible (Martins et al., 2012).

La perméabilité à la vapeur d'eau des films comestibles dépend de nombreux facteurs, tels que l'intégrité du film, le rapport hydrophile/hydrophobe, le rapport entre les zones cristallines et amorphes et la mobilité de la chaîne polymère (Souza et al., 2010).

Dans cette étude, les films LBG pure 1% sont les plus imperméables à l'eau ($0.53 \pm 0.03 \times 10^{-6} \text{ g/s.m.Pa}$), suivis des LBG pure 4% ($0.50 \pm 0.02 \times 10^{-6} \text{ g/s.m.Pa}$) et des LBG brute 4% ($0.1 \pm 0.008 \times 10^{-5} \text{ g/s.m.Pa}$). Nos résultats sont moins meilleurs que les résultats de Martins et al. (2012) avec une WVP de $8.01 \pm 0.40 \times 10^{-11} \text{ g/s.m.Pa}$.

Cette différence du comportement des biofilms envers la perméabilité de la vapeur d'eau peut s'expliquer par la différence de composition des films (LBG pure et LBG purifiée). Les

films purses 1% et 4% ont sensiblement la même valeur de perméabilité, ce qui exclut l'influence de la concentration à l'intervalle testé sur la perméabilité

Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau de nos films ne sont pas loin à des valeurs de film à base de la cellophane ($0,45 \times 10^{-10}$ g/s.m.Pa), à base du polyéthylène ($0,84 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa) et le blé de gluten plastifié par le glycérol ($7,00 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa) rapportées dans la littérature (**Ghasemlou et al., 2011**).

IV.2.6. Taux de transmission de la lumière et transparence du film

La transparence est une propriété précieuse des films une fois qu'ils font partie du système d'emballage et interfèrent donc avec le choix des consommateurs. Les résultats sont en accord avec l'observation visuelle des films, qui présentent un aspect clair et lisse pour toutes les formulations de films (**Martins et al., 2012**).

Les résultats du Tableau 3 indiquent que le film brut avait le maximum de transparence ($21,91 \pm 0,54\%$). Le film pure 1% est en deuxième position ($12,93 \pm 0,27\%$) devant le film pure 4% ($7,5 \pm 0,08\%$). La nature du polymère est un facteur déterminant dans la transparence du biofilm (**González et al., 2019**). Les plastifiants comme le glycérol sont supposés capables de moduler les propriétés de barrière à la lumière et déterminent la transparence des films (**Zhang & Han, 2006**).

Les valeurs de transparence de certains films synthétiques couramment utilisés ont été polyéthylène à basse densité (3,05), polypropylène orienté (1,67) et polychlorure de vinyle (4,58). (**Shiku et al., 2003**). Par conséquent, les valeurs obtenues suggèrent que les biofilms de caroube peuvent assurer une meilleure représentation visuelle des aliments, sauf que leur efficacité aux produits sensibles à l'exposition à la lumière reste à vérifier.

IV.3. Application des solutions filmogènes comme bioemballages

IV.3.1. La viscosité des solutions filmogènes

Le grand avantage des galactomannanes est leur capacité à former des solutions très visqueuses à des concentrations relativement faibles qui ne sont que légèrement affectées par le pH, la force ionique et le traitement thermique (**Sittikijyothin et al., 2005**). La viscosité des différentes solutions d'enrobage est résumée détaillé dans le Tableau 4.

Tableau 4. La viscosité des solutions d'enrobage.

Solution d'enrobage	Pure 1%	Pure 4%	Brute 4%
Viscosité (pa.s ⁻¹)	4.11± 0.50	11.08± 1.02	7.26± 0.94

La solution pure 4% est la plus visqueuse succédée par la solution brute et la solution pure 1%. Donc la concentration joue un rôle très important sur la viscosité des solutions.

La viscosité conditionne la stabilité des solutions de galactomannane, et par conséquent ses films, au stockage. Elle est dépendante du temps et de la température utilisés lors de la préparation de la solution filmogène. La température la plus appropriée dépend de la source de galactomannane ; elle doit être 80 °C pendant 20-30 min dans le cas de la gomme de caroube pour garantir sa pleine dispersion (Cerqueira et al., 2011).

IV.3.2. Effet de l'enrobage sur le poids et le pH des fraises

IV.3.2.1. Perte de poids

La perte du poids des fraises enrobées dans les solutions filmogènes de gomme de caroube brute et pure après 14 jours de conservation à 5°C est démontrée dans la Figure 11. Le ramollissement et la perte de poids augmentent pendant le stockage et réduisent la durée de conservation des aliments.

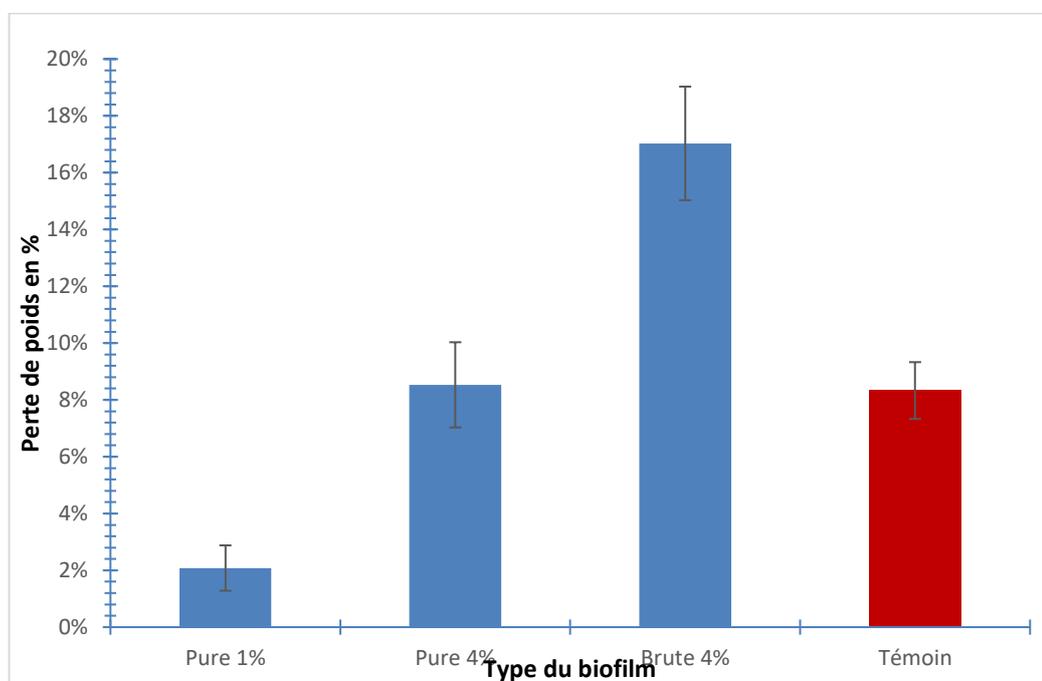


Figure 11. Histogramme de la perte de poids des fraises après 14 jours de stockage.

On observe que la solution de LBG pure à 1% était la seule à action protectrice efficace, en affichant une perte de 2.8% par rapport au témoin ($8.33\pm 0.01\%$). Les solutions de LBG pure 4% et brute 4% sont inefficaces avec des pertes respectives allant à $8.53\pm 0.015\%$ et $17.3\pm 0.02\%$. Cette dernière solution conduit vers une double perte du poids du témoin.

Nous concluons que le revêtement pure 1% a réduit la transpiration et la perte de poids des fraises contrairement aux autres types de revêtement. Ce constat est aussi présenté par **Allegra et al. (2017)**.

La solution d'enrobage forme une couche semi-perméable autour de l'aliment pour crée une atmosphère modifiée qui ralentit la transpiration, mais qui permis le passage de gaz spécifiques (**Allegra et al., 2017**).

IV.3.2.2. Evolution de pH

La progression du pH des fraises avec et sans enrobage est donnée dans le Tableau 5.

Tableau 5. Valeurs de pH des fraises avant et après 14 jours de stockage.

Avant stockage		Après 14 jours de stockage			
pH	Témoin	LBG pure 1%	LBG Pure 4%	LBG Brute 4%	Témoin
		4.25 ± 0.76	3.30 ± 0.42	3.26 ± 0.69	3.16 ± 0.34
Différence	/	0.95 ± 0.34	0.99 ± 0.07	1.09 ± 0.42	1.03 ± 0.21

Notre résultat révèle que le pH des fraises diminue après 14 jours de stockage par rapport au pH du départ, reflétant donc une augmentation d'acidité durant la période de stockage.

En accord avec les résultats de la perte du poids, la solution pure 1% a été la meilleure barrière. La solution pure 4% a joué le même rôle de préservation mais à un moindre degré que la précédente. Seule la solution brute a donné une régression de pH inférieur à celle du témoin.

On présume que la solution pure 1% abaisse le taux d'échange gazeux, la respiration, le métabolisme et les processus enzymatiques qui conduisent à une perte de la qualité du fruit impliquant, entre autres la dégradation organoleptique. Cette proposition est en accord avec les travaux de **Kumar et al. (2020)**.

IV.3.3. Analyse sensorielle

La Figure 12 montre les résultats de l'évaluation sensorielle des fruits enrobés ou non enrobés par la gomme de caroube brute ou purifiée après 14 jours de stockage à 5°C. Les

images de la Figure 13 ont révélé des différences dans l'apparence, la texture, la brillance, la couleur et l'acceptabilité globale.

Les fraises trempées dans la solution d'enrobage brute 4% avaient une très mauvaise appréciation de la part des panélistes. Les fraises enrobées dans la solution pure 4% ont gardées une texture excellente et ferme. Cependant elles étaient mal notées pour leur couleur et leur apparence visuelle.

Finalement, les fraises de la solution pure 1% maintiennent globalement une bonne qualité sensorielle sur toutes les caractéristiques évaluées y compris la couleur, la fermeté et l'aspect visuel. Ces résultats sont conformes aux résultats précédents de l'évolution du pH et de la perte du poids, et même aux résultats de caractérisation des biofilms.

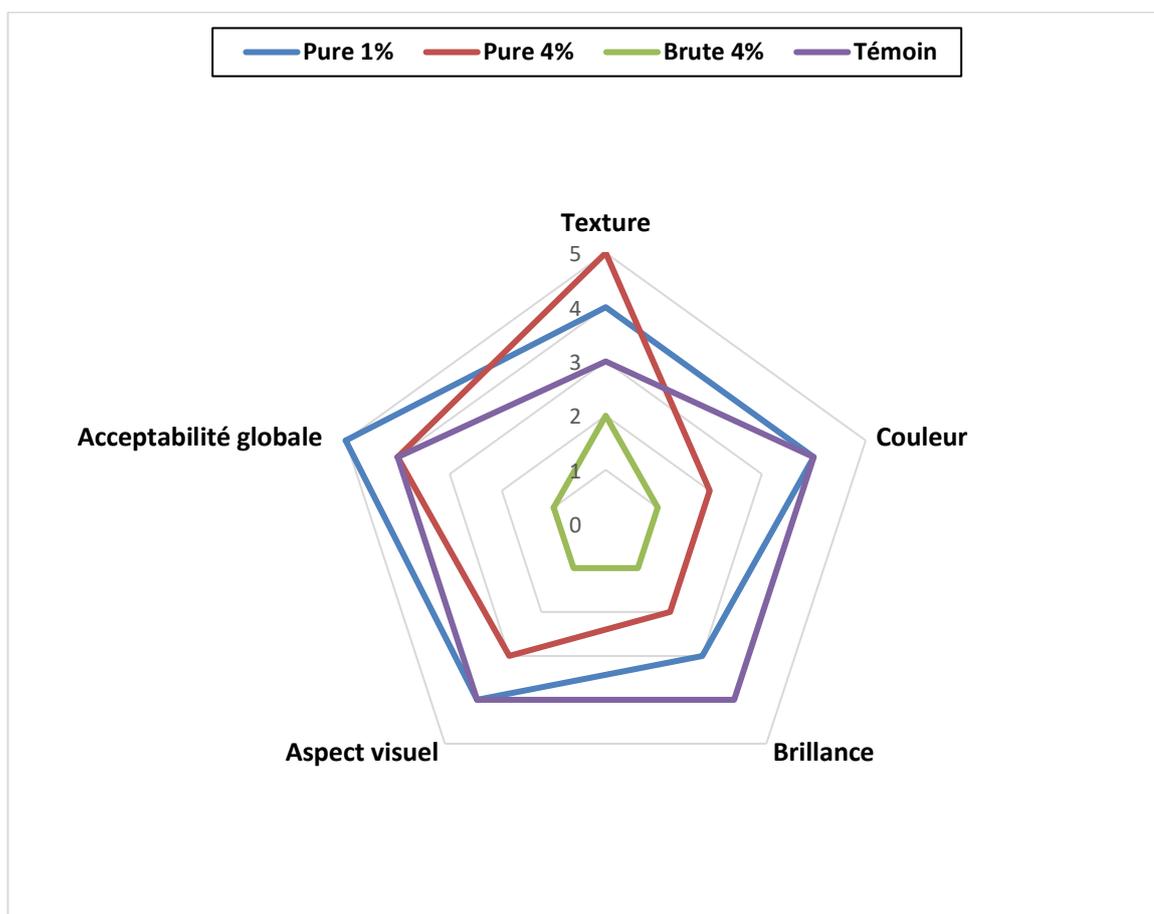


Figure 12. Radar représentant l'analyse sensoriel des fraises enrobées ou non enrobées dans la gomme de caroube.

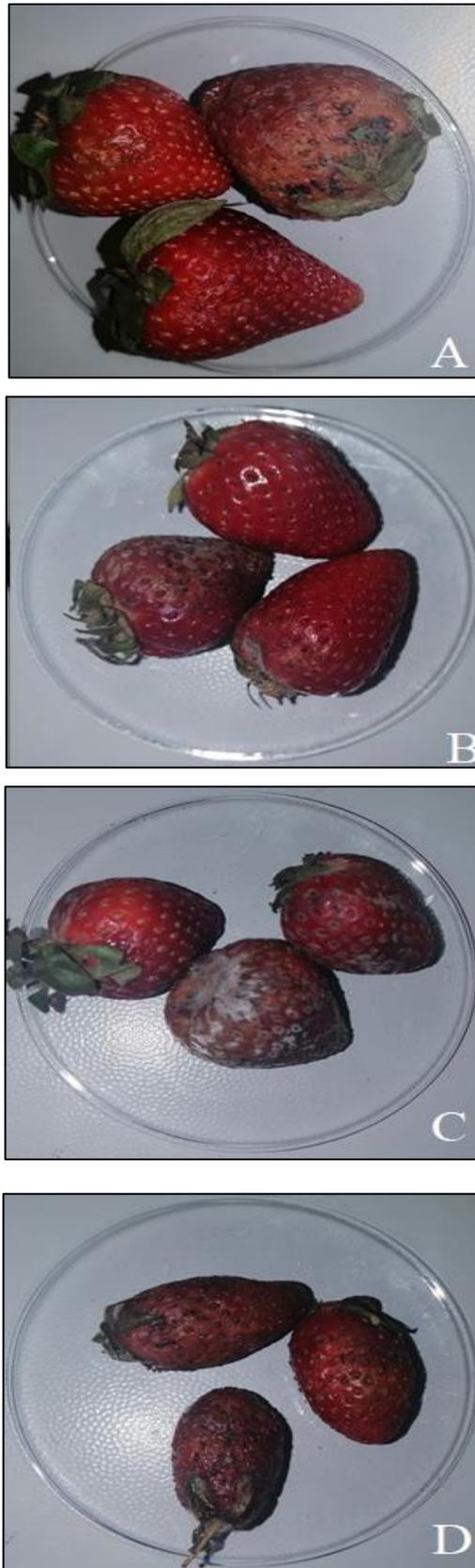


Figure 13. Les fraises tester après 14 jour de stockage A) Témoin ; B) dans la solution pure 1% ; C) dans la solution pure 4% ; D) dans la solution brute 4%.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les fonctionnalités particulières et hautement recherchés des biofilms d'emballage comestibles, ont suscité ces dernières décennies beaucoup d'attention de la part des chercheurs et industrielles. Ces biofilms poussent à l'abandon les emballages classiques en plastique dotés de nuisibilité éco-toxicologique et probablement sanitaire (Al mahdi, 2006).

Au terme de cette étude qui traite la fabrication et le développement d'un biofilm à fonction d'emballage alimentaire comestible, à base de la gomme de caroube (*Ceratonia siliqua*) largement répondu mais non valorisée en Algérie, on peut dire fermement qu'il est temps de se convertir vers la richesse biologique locale en tant qu'un créneau d'investissement très prometteur et assez rentable.

Le rendement d'extraction de la gomme de caroube sous ses deux formes, brute ou purifiée, a été remarquablement important et offre donc une belle opportunité d'investissement dans le volet d'obtention et de transformation industrielles de cette gomme végétale.

Les biofilms préformés à base de gomme de caroube ont démontré des structures, des superficies et des couleurs variables. Les propriétés physicochimiques et mécaniques des biofilms de caroube à l'exemple de solubilité, transparence ou étanchéité à la vapeur d'eau, s'avèrent ajustable au choix de l'utilisation finale et du produit à conserver. En guise de solution d'enrobage de fruits, la gomme pure 1% présentait la meilleure option pour garder des qualités sensorielles acceptables des fraises durant une période de stockage de 14 jour.

L'amélioration des propriétés des biofilms de gomme de caroube par leur confection en composite avec d'autres matériaux, leur moulage en formes utilisables plus courantes ou encore leur enrichissement aux ingrédients pour qu'ils appartiennent à la classe des actifs, sont les axes les plus attrayants à achever en perspective.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques

- 1- Ait Chitt, M., & Belmir, M. et Lazrak A., 2007. *Production des plantes sélectionnées et greffées du caroubier*.
- 2- Allegra, A., Sortino, G., Inglese, P., Settanni, L., Todaro, A., & Gallotta, A. (2017). The effectiveness of *Opuntia ficus-indica* mucilage edible coating on post-harvest maintenance of 'Dottato' fig (*Ficus carica* L.) fruit. *Food packaging and shelf life*, 12, 135-141.
- 3- Al Mahdi, R. (2006). Mise au point et caractérisation de films comestibles à base de polysaccharides et de matières grasses (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- 4- Arda, E., Kara, S., & Pekcan, Ö. (2009). Synergistic effect of the locust bean gum on the thermal phase transitions of κ -carrageenan gels. *Food Hydrocolloids*, 23(2), 451-459.
- 5- Association of Official Analytical Chemist "AOAC" (2000). Official Methods of Analysis of AOAC International, 16th edition. AOAC International. Washington, D.C.
- 6- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*, 4(9), 835-864.
- 7- AVENA-BUSTILLOS, R. J., & Krochta, J. M. (1993). Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. *Journal of food science*, 58(4), 904-907.
- 8- Ayaz, F. A., Torun, H., Ayaz, S., Correia, P. J., Alaiz, M., Sanz, C., ... & Strnad, M. (2007). Determination of chemical composition of anatolian carob pod (*Ceratonia siliqua* L.): sugars, amino and organic acids, minerals and phenolic compounds. *Journal of Food Quality*, 30(6), 1040-1055.
- 9- Banker, G. S. (1966). Film coating theory and practice. *Journal of pharmaceutical sciences*, 55(1), 81-89.
- 10- Barak, S., & Mudgil, D. (2014). Locust bean gum: processing, properties and food applications—a review. *International journal of biological macromolecules*, 66, 74-80.

- 11- Barati, A., & Sani, A. M. (2017). Chemical composition of the essential oil and antimicrobial activity of aqueous and methanolic extracts of *Scrophularia Khorassanica*. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 20(3), 662-671.
- 12- Batlle, I. (1997). *Carob tree: Ceratonia siliqua L.-Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops*. 17 (Vol. 17). Bioversity International.
- 13- Benabbou, R. (2009). Développement et caractérisation de films antimicrobiens pour la biopréservation des produits marins prêts à consommer (Doctoral dissertation, Université Laval).
- 14- Berrougui, H. (2007). Le caroubier (*Ceratonia siliqua L.*), une richesse nationale aux vertus médicinales. *Maghreb Canada Express*, 5(9).
- 15- Biner, B., Gubbuk, H., Karhan, M., Aksu, M., & Pekmezci, M. (2007). Sugar profiles of the pods of cultivated and wild types of carob bean (*Ceratonia siliqua L.*) in Turkey. *Food Chemistry*, 100(4), 1453-1455.
- 16- Bouzouita, N., Khaldi, A., Zgoulli, S., Chebil, L., Chekki, R., Chaabouni, M. M., & Thonart, P. (2007). The analysis of crude and purified locust bean gum: A comparison of samples from different carob tree populations in Tunisia. *Food Chemistry*, 101(4), 1508-1515.
- 17- Calixto, F. S., & Cañellas, J. (1982). Components of nutritional interest in carob pods (*Ceratonia siliqua*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 33(12), 1319-1323.
- 18- Capriles, V. D., dos Santos, F. G., & Arêas, J. A. G. (2016). Gluten-free breadmaking: Improving nutritional and bioactive compounds. *Journal of Cereal Science*, 67, 83-91.
- 19- Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, 68, 136-148.
- 20- Cerqueira, M. A., Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Martins, J. T., Souza, B. W. S., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2011). Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. *Trends in Food Science & Technology*, 22(12), 662-671.

- 21- Cerqueira, M. A., Souza, B. W., Martins, J. T., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2010). Seed extracts of *Gleditsia triacanthos*: Functional properties evaluation and incorporation into galactomannan films. *Food Research International*, 43(8), 2031-2038.
- 22- Colelli, G., Mitchell, F. G., & Kader, A. A. (1991). Extension of Postharvest Life of Mission Figs by CO₂-enriched Atmospheres. *HortScience*, 26(9), 1193-1195.
- 23- Custódio, L., Escapa, A. L., Fernandes, E., Fajardo, A., Aligué, R., Alberício, F., ... & Romano, A. (2011). Phytochemical profile, antioxidant and cytotoxic activities of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) germ flour extracts. *Plant Foods for Human Nutrition*, 66(1), 78-84.
- 24- Dakia, P. A., Wathelet, B., & Paquot, M. (2010). Influence of galactose content on interactions phenomena and on galactomannans physicochemical properties in solution. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 14(1), 213-223.
- 25- Dakia, P. A., Blecker, C., Robert, C., Wathelet, B., & Paquot, M. (2008). Composition and physicochemical properties of locust bean gum extracted from whole seeds by acid or water dehulling pre-treatment. *Food Hydrocolloids*, 22(5), 807-818.
- 26- Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. A., & Voilley, A. (1998). Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. *Critical Reviews in food science*, 38(4), 299-313.
- 27- El Batal, H., & Hasib, A. (2013). Optimization of extraction process of carob bean gum purified from carob seeds by response surface methodology. *Optimization*, 12, 1-10.
- 28- El Hadji Babacar, L. Y. (2008). *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose* (Doctoral dissertation, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble).
- 29- Farahnaky, A., Darabzadeh, N., Majzoobi, M., & Mesbahi, G. (2014). Physicochemical properties of crude and purified locust bean gums extracted from Iranian carob seeds.
- 30- Gasmi-Boubaker, A., Bergaoui, R., Khaldi, A., Mosquera-Losada, M. R., & Ketata, A. (2008). First attempt to study carob pulp utilization in rabbit feeding. *World J Agric Sci*, 4, 67-70.
- 31- Gekko, K., & Timasheff, S. N. (1981). Mechanism of protein stabilization by glycerol: preferential hydration in glycerol-water mixtures. *Biochemistry*, 20(16), 4667-4676.

- 32- Gennadios, A., & Weller, C. L. (1990). Modification of properties of edible wheat gluten films. *Paper-American Society of Agricultural Engineers (USA)*.
- 33- Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., & Oromiehie, A. (2011). Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefiran. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 477-483.
- 34- Gheribi, R., Puchot, L., Verge, P., Jaoued-Grayaa, N., Mezni, M., Habibi, Y., & Khwaldia, K. (2018). Development of plasticized edible films from *Opuntia ficus-indica* mucilage: A comparative study of various polyol plasticizers. *Carbohydrate polymers*, 190, 204-211.
- 35- Gillet, S., Aguedo, M., & Blecker, C. (2018) Structure impact of two galactomannan fractions on their degradation kinetics in high temperature water. *ETUDE DES RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE DES GALACTOMANNANES DE CAROUBE ET LEURS PROPRIETES FONCTIONNELLES*, 176.
- 36- Gonçalves, S., Correia, P. J., Martins-Loução, M. A., & Romano, A. (2005). A new medium formulation for in vitro rooting of carob tree based on leaf macronutrients concentrations. *Biologia plantarum*, 49(2), 277-280.
- 37- Gontard, N., Duchez, C., CUQ, J. L., & Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International journal of food science & technology*, 29(1), 39-50.
- 38- Gontard, N., Guilbert, S., & CUQ, J. L. (1992). Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of food science*, 57(1), 190-195.
- 39- Goulas, V., Stylos, E., Chatziathanasiadou, M. V., Mavromoustakos, T., & Tzakos, A. G. (2016). Functional components of carob fruit: Linking the chemical and biological space. *International journal of molecular sciences*, 17(11), 1875.
- 40- González Sandoval, D. C., Luna Sosa, B., Martínez-Ávila, G. C. G., Rodríguez Fuentes, H., Avendaño Abarca, V. H., & Rojas, R. (2019). Formulation and characterization of edible films based on organic mucilage from Mexican *Opuntia ficus-indica*. *Coatings*, 9(8), 506.

- 41- Grousseau, E. (2012). *Potentialités de production de Poly-Hydroxy-Alcanoates (PHA) chez Cupriavidus necator sur substrats de type acides gras volatils: études cinétiques et métaboliques* (Doctoral dissertation, Toulouse, INSA).
- 42- Gu, J. D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International biodeterioration & biodegradation*, 52(2), 69-91.
- 43- GUEMMANE,M, KERFAL,H. (2016).Etude comparative de films comestibles élaborés à base de galactomannanes extraits à partir des graines de Gleditesiacanthos et de Cératonia siliqua
- 44- Guilbert, S., Gontard, N., & Cuq, B. (1995). Technology and applications of edible protective films. *Packaging Technology and Science*, 8(6), 339-346.
- 45- Guilbert, S., & Gontard, N. (1992). Le concept de l’emballage comestible. *AGORAL, Pont à Mousson, France*.
- 46- Guilbert, S., & Biquet, B. (1989). Les films et enrobages comestibles.
- 47- Guilbert, S. (1986). Technology and application of edible protective films. *Food Packaging and Preservation: Theory and Practice. Mathlouthi M.(ed)*.
- 48- Haankuku, C., Epplin, F. M., & Kakani, V. G. (2015). Industrial sugar beets to biofuel: Field to fuel production system and cost estimates. *Biomass and Bioenergy*, 80, 267-277.
- 49- Haddarah, A. (2013). *L'influence des cultivars sur les propriétés fonctionnelles de la caroube Libanaise* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- 50- Han, J. H., & Floros, J. D. (1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 13(4), 287-298.
- 51- Jeevahan, J., & Chandrasekaran, M. (2019B). Influence of Nanocellulose Additive on the Film Properties of Native Rice Starch-based Edible Films for Food Packaging. *Recent patents on nanotechnology*, 13(3), 222-233.
- 52- Jeevahan, J., & Chandrasekaran, M. (2019A). Nanoedible films for food packaging: A review. *Journal of Materials Science*, 54(19), 12290-12318.

- 53- Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Durairaj, R., Mageshwaran, G., & Joseph, G. B. (2017). A brief review on edible food packing materials. *Journal of Global Engineering Problems and Solutions*, 1(1), 9-19.
- 54- Jouki, M., Yazdi, F. T., Mortazavi, S. A., & Koocheki, A. (2013). Physical, barrier and antioxidant properties of a novel plasticized edible film from quince seed mucilage. *International journal of biological macromolecules*, 62, 500-507.
- 55- Kamper, S. L., & Fennema, O. (1985). Use of an edible film to maintain water vapor gradients in foods. *Journal of Food Science*, 50(2), 382-384.
- 56- Kanig, J. L., & Goodman, H. (1962). Evaluative procedures for film-forming materials used in pharmaceutical applications. *Journal of pharmaceutical sciences*, 51(1), 77-83.
- 57- Karabulut, A., Canbolat, O., & Kamalak, A. (2006). Evaluation of carob, *Ceratonia siliqua* pods as a feed for sheep. *Livestock Research for Rural Development*, 18(7), 104.
- 58- Kester, J. J., & Fennema, O. R. Edible films and coatings: a review (1986) *Food Technology*.
- 59- Krochta, J. M., & Mulder-Johston, C. (1997). Food Technology: Edible and Biodegradable Polymer Films Challenges and Opportunities (Scientific Status Summary) 51 (2).
- 60- Kumar, R., Ghoshal, G., & Goyal, M. (2020). Biodegradable composite films/coatings of modified corn starch/gelatin for shelf-life improvement of cucumber. *Journal of Food Science and Technology*, 1-11.
- 61- Kumazawa, S., Taniguchi, M., Suzuki, Y., Shimura, M., Kwon, M. S., & Nakayama, T. (2002). Antioxidant activity of polyphenols in carob pods. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(2), 373-377.
- 62- Laohakunjit, N., & Noomhorm, A. (2004). Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch-Stärke*, 56(8), 348-356.
- 63- Liu, J. W., Zhao, Q., & Wan, C. X. (2001). Research progresses on degradation mechanism in vivo and medical applications of polylactic acid. *Hang tian yi xue yu yi xue gong cheng= Space medicine & medical engineering*, 14(4), 308-312.

- 64- MAIER, H., ANDERSON, M., KARL, C., MAGNUSON, K., & WHISTLER, R. L. (1993). Guar, locust bean, tara, and fenugreek gums. In *Industrial gums* (pp. 181-226). Academic Press.
- 65- Martin-Polo, M., Mauguin, C., & Voilley, A. (1992). Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer. 1. Influence of the film preparation technique. *Journal of agricultural and food chemistry*, 40(3), 407-412.
- 66- Martins, J. T., Cerqueira, M. A., Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Souza, B. W., & Vicente, A. A. (2012). Synergistic effects between κ -carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. *Food Hydrocolloids*, 29(2), 280-289.
- 67- Meyer, K., Rosa, C., Hischenhuber, C., & Meyer, R. (2001). Determination of locust bean gum and guar gum by polymerase chain reaction and restriction fragment length polymorphism analysis. *Journal of AOAC International*, 84(1), 89-100.
- 68- Middleton, J. C., & Tipton, A. I. (1998). Synthetic biodegradable polymers as medical devices. *Medical Plastic and Biomaterials*, 5, 30-39.
- 69- Morillon, V., Debeaufort, F., Blond, G., Capelle, M., & Voilley, A. (2002). Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, 42(1), 67-89.
- 70- Multon, J. L. (1984). Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires.
- 71- Ndir, B., Lognay, G., Wathelet, B., Cornelius, C., Marlier, M., & Thonart, P. (2000). Composition chimique du nététu, condiment alimentaire produit par fermentation des graines du caroubier africain *Parkia biglobosa* (Jacq.) Benth. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 4(2), 101-105.
- 72- Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Azeredo, H. M., Lorevice, M. V., Moura, M. R., Mattoso, L. H., & McHugh, T. H. (2017). Recent advances on edible films based on fruits and vegetables—a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1151-1169.

- 73- Papagiannopoulos, M., Wollseifen, H. R., Mellenthin, A., Haber, B., & Galensa, R. (2004). Identification and quantification of polyphenols in Carob Fruits (*Ceratonia siliqua* L.) and derived products by HPLC-UV-ESI/MS. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(12), 3784-3791.
- 74- Park, H. J., & Chinnan, M. S. (1990). Properties of edible coatings for fruits and vegetables. *Paper-American Society of Agricultural Engineers*, (90-6510).
- 75- Peroval, C. (2002). Influence de la composition, de la structure et du greffage de substances hydrophobes sur les propriétés fonctionnelles de films à base d'arabinoxylanes (Doctoral dissertation, Dijon).
- 76- Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B., Nilsson, N. H., & Mortensen, G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in food science & technology*, 10(2), 52-68.
- 77- Petit, M. D., & Pinilla, J. M. (1995). Production and purification of a sugar syrup from carob pods. *LWT-Food Science and Technology*, 28(1), 145-152.
- 78- Peyron, A. (1991). L'enrobage et les produits filmogènes: un nouveau mode d'emballage. *Viandes et produits carnés (Aubière)*, 12(2), 41-46.
- 79- Quelenis, N. (2008). Les bioplastiques: caractéristiques et réglementation. *Fiche technique emballage, Fiche*, (45).
- 80- Rejeb, M. N. (1995). Le caroubier en Tunisie: Situations et perspectives d'amélioration. *Quel avenir pour l'amélioration des plantes*, 79-85.
- 81- Rhim, J. W., & Ng, P. K. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4), 411-433.
- 82- Salinas, M. V., Carbas, B., Brites, C., & Puppo, M. C. (2015). Influence of different carob fruit flours (*Ceratonia siliqua* L.) on wheat dough performance and bread quality. *Food and Bioprocess Technology*, 8(7), 1561-1570.
- 83- Shiku, Y., Hamaguchi, P. Y., & Tanaka, M. (2003). Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins. *Fisheries science*, 69(5), 1026-1032

- 84- Shit, S. C., & Shah, P. M. (2014). Edible polymers: challenges and opportunities. *Journal of Polymers*, 2014.
- 85- Sittikijyothin, W., Torres, D., & Gonçalves, M. P. (2005). Modelling the rheological behaviour of galactomannanaqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, 59(3), 339-350.
- 86- Souza, B. W., Cerqueira, M. A., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2010). The use of electric fields for edible coatings and films development and production: A review. *Food Engineering Reviews*, 2(4), 244-255.
- 87- Srour, N., Daroub, H., Toufeili, I., & Olabi, A. (2016). Developing a carob-based milk beverage using different varieties of carob pods and two roasting treatments and assessing their effect on quality characteristics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(9), 3047-3057.
- 88- Sung, S. Y., Sin, L. T., Tee, T. T., Bee, S. T., Rahmat, A. R., Rahman, W. A. W. A., ... & Vikhraman, M. (2013). Antimicrobial agents for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 33(2), 110-123.
- 89- Talja, R. A., Helén, H., Roos, Y. H., & Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate polymers*, 67(3), 288-295.
- 90- Tsatsaragkou, K., Gounaropoulos, G., & Mandala, I. (2014). Development of gluten free bread containing carob flour and resistant starch. *LWT-Food Science and Technology*, 58(1), 124-129.
- 91- Tucker, S. C. (1992). The developmental basis for sexual expression in *Ceratonia siliqua* (Leguminosae: Caesalpinioideae: Cassieae). *American Journal of Botany*, 79(3), 318-327.
- 92- Vuilleumard, J. C., Gauthier, S., & Paquin, P. (1989). Les ingrédients à base de protéines laitières: obtention, propriétés et utilisations. *Le Lait*, 69(4), 323-351.
- 93- Watanabe, T., Ohtsuka, A., Murase, N., Barth, P., & Gersonde, K. (1996). NMR studies on water and polymer diffusion in dextran gels. Influence of potassium ions on

microstructure formation and gelation mechanism. *Magnetic resonance in medicine*, 35(5), 697-705.

- 94- Yang, L., & Paulson, A. T. (2000). Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *Food research international*, 33(7), 571-578.
- 95- Yimenu, S. M., Abera, S., & Solomon, W. K. (2017). Effect of bee wax and linseed oil coatings and frequency of dipping on the biochemical and organoleptic quality of fresh orange juice (*Citrus sinensis* cv. Valencia). *Journal of Postharvest Technology*, 5(2), 17-28.
- 96- Yousif, A. K., & Alghzawi, H. M. (2000). Processing and characterization of carob powder. *Food chemistry*, 69(3), 283-287.
- 97- Zhang, Y., & Han, J. H. (2006). Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, 71(6), E253-E261.

