

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

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

Université de RELIZANE
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Chimie



MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :
Chimie des matériaux

Intitulé

Elaboration et Caractérisation des Biofilms
A base d'Amidon

Présenté par :

Mlle : BETTAHAR Ahlem

Devant les membres de jury :

Président : Mr Douinat Okacha

Maître de conférence (A) A (U. Relizane)

Encadrant : Mr Soltani Houari

Maître de conférence (B) A (U. Relizane)

Co-Encadrant : Mme Zerrouki Nawel

Maître assistant (A) A (U. Relizane)

Examineur : Mr Belaidi Mustapha

Maître assistant (A) A (U. Relizane)

Année universitaire : 2023/2024

DÉDICACE

Du plus profond de mon cœur et avec tout le respect que je leurs dois, je dédie sincèrement ce travail :

À ma famille qui m'a soutenu durant toutes mes années de scolarité

À mes chers **parents**, ma mère **Rahma DJILALI** et mon père **Hadj**

À mes chères sœurs : **Souad, Meriem**

À mes chers frères : **Djilali, Mohammed**

À ma belle-sœur **Myriam**

À tous ceux que nous aimons et surtout qui nous aiment...

Ahlam. B

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique, Université RELIZANE.

Tout d'abord, nous remercions **ALLAH** le tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.

Nous remercions chaleureusement, **M. H. SOLTANI** de nous avoir proposé ce thème et de nous avoir encadré.

Nous tenons à remercier **M. DOUINAT** qui nous a honorés en acceptant d'être Président de ce jury.

Un remerciement particulier aussi à **M. BELAIDI** qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

Mes sincères remerciements à **Mme. ZERROUKI** et à toute l'équipe du laboratoire, ainsi qu'au **M. AbdelKader** ingénieur du laboratoire.

Le cercle de remerciements s'étend également aux honorables professeurs et à tous les étudiants de la Master class 2024.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel. Qu'il trouve ici l'expression de notre sincère gratitude.

C'est avec un brin de nostalgie que nous tournons la dernière page de ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE.....	01
-----------------------------------	-----------

Références

CHAPITRE 1- RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction.....	05
I.2. Définition de l’emballage alimentaire.....	06
I.3. Catégories d'emballages.....	06
I.4. Les fonctions d’emballages.....	06
I.5. Les différents matériaux d’emballage alimentaire.....	07
I.6. Le choix des matériaux.....	07
I.7. Essais de contrôle de qualité microbienne de l’emballage alimentaire	09
I.8. Les interactions emballage/ aliment.....	09
I.9. L’innovation dans les emballages alimentaires.....	09
I.9.1.Emballages actifs.....	10
I.9.2.Emballages intelligents.....	11
II. Les biopolymères.....	12
II.1. Généralités sur les biopolymères.....	12
II.2. Classification des biopolymères.....	13
II.3. Propriétés des biopolymères.....	14
II.4. Application des biopolymères.....	15
II.5. Production des polymères biodégradables.....	16
II.6. L’amidon.....	18
II.6.1. Biosynthèse de l'amidon.....	18
II.6.2.Propriétés.....	20
II.6.3. Application.....	21
II.7. Nanocomposites.....	23
II.7.1 Nanocomposites biosourcés.....	23
II.7.2. Pourquoi ajouter l’amidon dans les biocomposites	23

CHAPITRE 2- MATERIELS ET METHODES

I. Matériels.....	28
II. Méthodes.....	30
II.1. Synthèse des nanoparticules	30
II.1.1. Préparation l'extrait de plante (lavande)	30
II.1.2. Synthèse des nanoparticules	30
II.2. Synthèse des biofilms.....	31
II.2.1. Avec l'eau distillée.....	31
II.2.1.1. Procédé de plastification de l'amidon.....	31
II.2.1.2. Procédé de préparation des films nanocomposites.....	32
II.2.2. Avec CH ₃ COOH.....	32
II.2.2.1. Procédé de plastification de l'amidon.....	32
II.2.2.2. Procédé de préparation des films à base d'Am/AgNPs.....	32
II.2.3. Avec HCl	32
II.2.3.1. Procédé de plastification de l'amidon.....	32
II.2.3.2. Procédé de préparation des films à base d'Am/AgNPs.....	32
III. Test de gonflement.....	33
IV. Application de l'emballage.....	33
V. Méthodes expérimentales.....	34
V.1. Analyses spectroscopiques : Spectrométrie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR)	34
V.2. Principe.....	34
V.3. Régions du spectre de l'IR.....	35
Références	

CHAPITRE III- RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction.....	39
III.2. Obtention des nanoparticules.....	40
III.2.1. Caractérisations des nanoparticules : Analyse par l'Infra-Rouge à transformée de fourrier	41
III.3. Obtention des films.....	43
III.3.1. Caractérisations des films plastiques : Spectroscopie infrarouge à transformé de	44

Fourier (FT-IR)	
III.4. Etude de gonflement.....	46
III.5. Applications des films actifs : développement de matériaux d'emballage alimentaire incorporés aux AgNPs.....	46
Références	
CONCLUSION GENERALE.....	52

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure.1.	Quelques sources de biopolymère	12
Figure.2.	Classification des procédés de production de polymères biodégradables	16
Figure.3.	Produits en biopolymères	17
Figure.4.	Structure chimique de l'amylose	19
Figure.5.	Structure chimique de l'amylopectine	20
Figure.6.	Chaîne ramifiée d'amylopectine	20

CHAPITRE II

Figure.1.	La plante de lavande	30
Figure.2.	Formation des nanoparticules	31
Figure.3.	L'état final de la solution	31
Figure.4.	Filtration de précipité	31
Figure.5.	Plastification de l'amidon	33
Figure.6.	L'ajoute des NPs	33
Figure.7.	Schéma de principe du test de gonflement de film	33
Figure.8.	Le domaine de l'infrarouge	34
Figure.9.	Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1}	35
Figure.10.	L'énergie du rayonnement IR	36

CHAPITRE III

Figure.1.	Nanoparticule AgNPs	40
Figure.2.	Spectre IRTF d'AgNPs (100% H ₂ O)	41
Figure.3.	Spectre IRTF d'AgNPs (50% H ₂ O; 50% éthanol)	42
Figure.4.	Présentation schématique de la méthode de préparation	43
Figure.5.	Photographies des films plastiques à base d'amidon thermoplastique	44
Figure.6.	Spectre IRTF d'un film Am (4/2)	44
Figure.7.	Spectre IRTF d'un film Am/AgNps	45

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau.1.	Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues	15
------------	---	----

CHAPITRE III

Tableau.1.	Taux de gonflement : Amidon/AgNPs	46
Tableau.2.	Taux de gonflement : Amidon	46
Tableau.3.	Effet du revêtement et durée de stockage	47

LISTE DES ABREVIATIONS

PET	Polyéthylène téréphtalate
PVC	Polychlorure de vinyle
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PA	Polyamide
MEF	Ministère de la transition écologique et solidaire
BPF	Bonnes pratiques de fabrication
ITT	Indicateurs temps-températures
PHA	Polyhydroxyalcanoates
PHB	Le poly hydroxybutyrate
PHV	Le polyhydroxyvalérate
PHBV	Le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate
PLA	L'acide poly (lactique)
PBS	Poly butylène succinate
PBAT	Poly butylène adipate téréphtalate
PCL	Poly caprolactone)
FAO	Organisation pour l'alimentation et l'agriculture
CO₂	Dioxyde de carbone
H₂O	Eau
AGP	l'ADP-glucose pyrophosphorylase
BE	Enzyme de ramification
Ag	Argent
Zn	Zinc
NaOH	Hydroxide de sodium

Ag₂SO₄	Sulfate d'argent
C₃H₈O₃	Glycérol
C₂H₄O	Ethanol
CH₃COOH	Acide Acétique
HCl	Acide chlorhydrique
NPs	Nanoparticules
AgNPs	Nanoparticules d'argent
Am/AgNPs	Amidon avec nanoparticules
FTIR	Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy
IR	Infrarouge

Chaque année, le monde perd ou gaspille un tiers de la nourriture qu'il produit. Le rapport 2019 de la FAO sur La Situation mondiale de l'alimentation et de l'agriculture indique qu'environ 14 pour cent des denrées alimentaires (d'une valeur estimée à 400 milliards de dollars par an) sont encore perdues dans le monde depuis la production jusqu'à la consommation finale. Selon les estimations de la FAO l'Organisation pour l'alimentation et l'agriculture, on pourrait nourrir 1,26 milliard de personnes souffrant de la faim chaque année avec la nourriture perdue et gaspillée. Si un quart de la nourriture perdue ou gaspillée pouvait être préservée, il serait possible de mettre fin à la faim dans le monde [1,2].

D'autre part notre environnement est envahi de matériaux utilisés quotidiennement, les matériaux d'emballage par exemple qui ne se dégradent pas ou qui prennent des dizaines, voire des centaines d'années pour se dégrader. L'épuisement des ressources fossiles dont la conséquence est l'augmentation sans cesse croissante du prix du pétrole, la diminution drastique du nombre de décharges, le problème de pollution causée par les matériaux plastiques non-biodégradables à base de pétrole ou les matériaux composites et l'émission de gaz à effet de serre sont des préoccupations d'environnement et de développement durable qui ont conduit à des recherches à travers le monde entier pour trouver des solutions à la pollution due aux matériaux d'emballage.

La combustion des plastiques issus du pétrole pose un autre problème, celui du traitement des fumées, en particulier pour les plastiques contenant des halogènes ou du soufre. Le recyclage biologique ou biodégradation des polymères peut alors être considéré comme une alternative aux procédures de recyclage plus traditionnel, ce qui a poussé des chercheurs à synthétiser et à utiliser de nouveaux polymères qui peuvent être renvoyés au cycle biologique après utilisation. Par conséquent, l'utilisation de biopolymères naturels qui sont facilement biodégradables permettrait de résoudre ces problèmes. C'est dans ce contexte qu'on observe actuellement un regain d'intérêt pour le développement de matériaux biodégradables issus de biopolymères naturels.

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement, en particulier pour les applications de matériaux d'emballage et de matériaux jetables. Ceci est dû à sa faible densité, à son caractère renouvelable et à sa biodégradabilité complète, à sa disponibilité dans le monde entier sous différentes formes et à faible coût [3].

L'amidon natif directement extrait des plantes a généralement des applications limitées à l'échelle industrielle. Il présente une faible stabilité thermique et une faible résistance aux facteurs externes pendant le stockage, une grande fragilité et une nature hydrophile [4]. Par

conséquent, un traitement supplémentaire, physique, chimique ou enzymatique, est nécessaire pour modifier les propriétés de l'amidon natif et surmonter ses limites [5-12].

L'un des développements récents les plus importants dans tous les domaines, en particulier la conception et la fabrication de produits, est la nanotechnologie. Cette technologie applique la science de la différence pour produire des produits innovants, pratiques et à petite échelle qui se distinguent par leur taille avancée. Il améliore également l'apparence et la sensation des produits industriels en contrôlant la matière ou la multiplicité à l'échelle atomique, où la matière est contrôlée à la plus petite échelle, qui va de 1 à 100, augmentant ainsi considérablement le rapport surface/volume. De plus, comme les atomes de surface sont les plus réactifs, les attributs sont décrits en temps réel, et cette unité bénéficie des aspects mécaniques, chimiques et physiques [13].

L'objectif de cette étude consiste d'élaborer et caractériser des films biodégradables à base d'un biopolymère, l'amidon, dopé par des nanoparticules d'argent.

Le travail présenté dans ce mémoire ; Il est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une recherche bibliographique divisée en deux parties, la première traite essentiellement les différents matériaux et l'innovation d'emballage alimentaire (l'emballage actif et intelligent). La deuxième aux biopolymères en général et Amidon en particulier. Nous y présentons également les propriétés, applications et nanocomposites biosourcés.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de cette étude.

Dans le troisième chapitre, les techniques de caractérisations de Spectroscopie infrarouge, résultat d'étude de gonflement et l'application des films actifs.

Enfin, une conclusion générale, sur le travail réalisé.

Références

- [1] FAO (organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture).<https://www.fao.org/in-action/seeking-end-to-loss-and-waste-of-food-along-production-chain/fr/>
- [2] <https://www.fao.org/newsroom/detail/FAO-UNEP-agriculture-environment-food-loss-waste-day-2022/fr>
- [3] Belibi, P. C. (2013). Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles (Doctoral dissertation, Université de Haute Alsace-Mulhouse ; Université de Yaoundé. Faculté des Sciences).
- [4] Zarski, A., Bajer, K., & Kapuśniak, J. (2021). Review of the most important methods of improving the processing properties of starch toward non-food applications. *Polymers*, 13(5), 832.
- [5] Chavan, P., Sinhmar, A., Nehra, M., Thory, R., Pathera, A. K., Sundarraj, A. A., & Nain, V. (2021). Impact on various properties of native starch after synthesis of starch nanoparticles: A review. *Food Chemistry*, 364, 130416.
- [6] Marta, H., Cahyana, Y., & Djali, M. (2021). Densely packed-matrices of heat moisture treated-starch determine the digestion rate constant as revealed by logarithm of slope plots. *Journal of Food Science and Technology*, 58, 2237-2245.
- [7] Marta, H., Cahyana, Y., Djali, M., & Pramafisi, G. (2022). The Properties, Modification, and Application of Banana Starch. *Polymers*, 14(15), 3092.
- [8] Marta, H., Cahyana, Y., Bintang, S., Soeherman, G. P., & Djali, M. (2022). Physicochemical and pasting properties of corn starch as affected by hydrothermal modification by various methods. *International Journal of Food Properties*, 25(1), 792-812.
- [9] Marta, H., Cahyana, Y., Arifin, H. R., & Khairani, L. (2019). Comparing the effect of four different thermal modifications on physicochemical and pasting properties of breadfruit (*Artocarpus altilis*) starch. *International Food Research Journal*, 26(1), 269-276.
- [10] Cahyana, Y., Wijaya, E., Halimah, T. S., Marta, H., Suryadi, E., & Kurniati, D. (2019). The effect of different thermal modifications on slowly digestible starch and physicochemical properties of green banana flour (*Musa acuminata* colla). *Food Chemistry*, 274, 274-280.
- [11] Marta, H., Hasya, H. N. L., Lestari, Z. I., Cahyana, Y., Arifin, H. R., & Nurhasanah, S. (2022). Study of Changes in Crystallinity and Functional Properties of Modified Sago Starch (*Metroxylon* sp.) Using Physical and Chemical Treatment. *Polymers*, 14(22), 4845.

- [12] Cahyana, Y., Rangkuti, A., Siti Halimah, T., Marta, H., & Yuliana, T. (2020). Application of heat-moisture-treated banana flour as composite material in hard biscuit. *CyTA-Journal of Food*, 18(1), 599-605.
- [13] Mohammed, N., Nawar, S. H., Etawy, M. S., Nassar, G. E., & Hassabo, A. G. (2024). Nanotechnology and its applications in industry and product design. *Journal of Textiles, Coloration and Polymer Science*, 21(2), 273-284.

I.1. Introduction

L'emballage alimentaire doit être capable de garantir la qualité et la sécurité des aliments tout au long de la chaîne de distribution. La fonction principale de l'emballage appliqué aux aliments est de les préserver des micro-organismes pathogènes ou de la contamination chimique, ainsi que des conditions environnementales défavorables (par exemple, une teneur insuffisante en oxygène, en dioxyde de carbone ou en humidité ou la présence de lumière) pendant le stockage et la distribution. Des fonctions supplémentaires sont également associées, telles que les coûts de l'énergie et des matériaux, la recyclabilité, la durabilité et la jetable.

Par conséquent, les matériaux d'emballage doivent être soigneusement choisis de manière à présenter les caractéristiques souhaitées, en termes de résistance mécanique, physique et thermique, de caractéristiques optiques, de barrière et antimicrobiennes. Ceux-ci sont essentiels pour obtenir la durée de conservation prévue, la qualité des aliments et les paramètres de sécurité.

Parmi les matériaux d'emballage actuellement utilisés dans les applications alimentaires (par exemple, le papier et le carton, le plastique, verre et métal), les matières plastiques à base de pétrole ont été les plus largement utilisées ; il s'agit notamment du polyéthylène téréphtalate (PET), du polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP), du polystyrène (PS) et du polyamide (PA). Cela est principalement dû à leur grande disponibilité à un coût relativement faible, à leurs grandes propriétés mécaniques (par exemple, résistance à la traction et à la déchirure) et de barrière (par exemple, oxygène, dioxyde de carbone, anhydride et composés aromatiques), et à leur qualité esthétique.

Les emballages en représentent plus de 40 %, sous forme de films, feuilles, flacons, gobelets, sacs, boyaux ou capsules. Cependant, l'utilisation intensive de ces matériaux pour l'emballage alimentaire a suscité de sérieuses inquiétudes quant à la durabilité économique et environnementale.

Ces dernières années, les consommateurs, les transformateurs alimentaires et les autorités environnementales et gouvernementales ont demandé de plus en plus de matériaux d'emballage biodégradables comme alternative aux matériaux synthétiques, en particulier pour une utilisation dans les emballages à court terme et les applications jetables (par exemple, couverts jetables, boissons et salades).tasses, assiettes et ustensiles, couches, sacs poubelles, contenants de nourriture et de boissons, films de suremballage et de plastification, et établissements de restauration rapide) [1].

I.2. Définition de l'emballage alimentaire

L'emballage alimentaire peut également être défini comme une couche extérieure supplémentaire d'un produit particulier, qui devrait faciliter sa protection contre les facteurs externes, le mouvement, le stockage pendant la période de la vente et de l'utilisation [2].

I.3. Catégories d'emballages

Les matériaux d'emballage peuvent être divisés en trois catégories : Emballages primaires, secondaires et tertiaires. Les matériaux d'emballage primaires sont ceux qui entrent en contact direct avec le produit, mais peuvent en être séparés, tandis que les emballages secondaires sont utilisés pour la protection physique du produit. L'emballage tertiaire prend en compte les exigences de stockage et de manipulation du produit et son objectif est de le protéger contre les dommages mécaniques et les conditions météorologiques pendant le transport [3].

I.4. Les fonctions d'emballages

L'industrie de l'emballage, en France, selon le MEF (2012), est encadrée par une réglementation stricte qui exige l'utilisation de matériaux qui doivent satisfaire à des normes spécifiques selon la nature des denrées à protéger. Les emballages alimentaires répondent à des fonctions précises qui n'ont pas changé depuis la révolution de cette industrie, mais connaissent une importance croissante dans la vie quotidienne des consommateurs:

- Une fonction de contenant: l'emballage est avant tout un récipient associé à des servitudes réglementaires «obligation de l'indication exacte de la masse ou du volume contenu».
- Une fonction de présentation à retenir l'attention et à séduire l'acheteur dans le linéaire de distribution (c'est la fonction qui intéresse les services «marketing»).
- Une fonction d'information par l'étiquetage, «de plus en plus importante associée à des servitudes réglementaires quant aux types d'informations et à la loyauté des renseignements donnés». En outre, les responsables commerciaux souhaitent souvent donner des informations supplémentaires qui seront des arguments de vente, promotions, nouveautés, conseils d'utilisation, etc.
- Une fonction de service. Dans ces cas l'emballage fournit un service spécifique comme «le flacon pulvérisateur, le flacon saupoudreur, la boîte autochauffante, etc. ». La notion de service s'étend également à la commodité d'emploi notamment à la facilité d'ouverture sans autres outils particuliers. On pourrait inclure dans cette fonction de service une fonction de réutilisation (second usage de certains emballages).

- Une fonction de sécurité, protéger les aliments contre toute contamination qu'elle soit physique, chimique et microbiologique durant le transport ou dans les cas de délits: fraude, vol par substitutions, malveillance, etc.
- Une fonction de protection physique contre les chocs mécaniques durant le transport ou la manutention, les changements de température (emballages isothermes) et la variation de la lumière (à titre d'exemple : matériaux filtrant les UV).
- Une fonction d'auxiliaire technologique de protection de la qualité des produits alimentaires contre les agents externes de dégradation physique, chimique et biochimique des aliments, combinés à une exigence de bénignité toxicologique de la matière composant l'emballage par rapport à son contenu. Comme le mentionne Grob et al. (2012), « l'emballage protège ce qu'il vend et vend ce qu'il protège » [4].

I.5. Les différents matériaux d'emballage alimentaire

Les emballages des produits alimentaires sont fabriqués à partir de quatre matériaux principaux, à savoir le plastique (37 %), le carton (34 %), le verre (11 %) et les métaux (aluminium et acier) (6 %), ainsi que 10 % d'autres matériaux (bois, cires, lièges...), respectivement, selon leur répartition en volume de production. Ces matériaux ont pour but d'assurer la protection et la conservation du produit, le stockage, la vente et le transport des denrées alimentaires, ainsi que la communication et le marketing liés à la marque et à la réglementation concernant l'étiquetage et la traçabilité. À côté de ces fonctions « bénéfiques », l'emballage peut, néanmoins, présenter un danger pour le consommateur du fait de l'existence d'interactions contenu/contenant qui ont lieu, quel que soit le matériau utilisé, et en particulier du fait que des substances chimiques peuvent être « cédées » par l'emballage au contact des aliments ; c'est le phénomène de migration [5].

I.6. Le choix des matériaux :

Emballage en verre et en métal

Les emballages en verre et en métal figuraient au paravent parmi ceux qui étaient les plus utilisés dans l'industrie alimentaire, mais ils coûtent chers et sont plus lourds à transporter. Les papiers cartons et plastiques ont pris beaucoup de place dans nos emballages, car ils sont plus flexibles et plus légers. Dès leur conception, les emballages en verre sont prévus pour résister à l'écrasement vertical, aux chocs sur les lignes de conditionnement (physique ou thermique), au transport, ainsi qu'à la pression interne à l'intérieur du contenant. De plus, ces

emballages sont recyclables à l'infini. Les emballages en verre et en métal sont souvent utilisés pour les boissons.

a) Emballage en aluminium

L'aluminium est extrêmement fonctionnel en tant que matière d'emballage alimentaire, car il tolère des températures extrêmes. Par conséquent, il convient bien aux aliments qui ont besoin d'être surgelés, grillés, cuits ou simplement conservés au frais. Certains récipients sont suffisamment robustes pour contenir des quantités importantes d'aliments, tout en conservant la légèreté qui caractérise l'aluminium. L'inconvénient le plus important des emballages alimentaires en métal et aluminium est leur incompatibilité avec le réchauffement par micro-ondes. Tout comme l'acier et le verre, l'aluminium présente un caractère indéfiniment et entièrement recyclable, sans altération de ses propriétés intrinsèques. Sa valorisation permet de limiter la consommation énergétique. L'aluminium est principalement utilisé comme emballage de boissons sucrées comme les sodas, les boissons énergétiques ou encore les sirops.

b) Emballage papier/carton

Cet emballage est un dérivé de l'industrie du bois. Les fibres de cellulose sont recyclables jusqu'à sept fois, ce qui rend ce produit intéressant au point de vue environnemental mais également au plan des coûts. Dans l'industrie alimentaire, nous utilisons habituellement une pâte à sulfate blanchie hautement collée (communément appelée SBS ou le foodboard). Généralement, un matériau dont l'épaisseur est inférieure à 300 micromètres est appelé papier, alors qu'un matériau dont l'épaisseur est supérieure à 300 micromètres est appelé carton. L'unité de mesure est la masse par unité de surface (lb/1 000pi²). Les cartons sont sensibles à l'humidité et changent de propriétés physiques en fonction de l'environnement externe. Il est à noter que les emballages en carton destinés à la réfrigération sont souvent cirés, ce qui les rend non recyclables au Canada. Notre industrie utilise essentiellement le carton pour des boîtes pliantes (tubes, plateaux, paniers, etc. au secteur biscuits), des contenants de liquide (Tétra Brik, Gable Top, etc. au secteur laitier) ou des boîtes ondulées pour la manutention et le transport (tous les secteurs).

Exemples : On retrouve le papier dans les emballages consacrés aux fromages, beurres, biscuits, charcuteries, etc. Les cartons ondulés sont plus couramment utilisés pour les fruits et légumes, tandis que les cartons plats trouvent leur utilisation la plus fréquente dans l'emballage de céréales, de biscuits, de nourriture congelée [6].

I.7. Essais de contrôle de qualité microbienne

Il n'existe aujourd'hui ni réglementation européenne fixant des seuils microbiologiques pour les matériaux destinés à entrer en contact avec des aliments, ni aucune méthode standard approuvée au niveau international pour le contrôle microbiologique de ces matériaux. Bien que la charge microbienne de la plupart des matériaux d'emballage soit généralement faible, la prédominance de formes résistantes de microbes sur les matériaux d'emballage, comme les endospores bactériennes ou fongiques. Les spores à des niveaux de contamination très faibles constituent un défi très important pour la surveillance analytique. Par conséquent, dans des conditions pratiques, une attention particulière devrait être accordée à la prévention des portes d'entrée microbiennes tout au long de la chaîne d'approvisionnement afin d'éviter même de faibles niveaux de contamination microbiologique des matériaux d'emballage. Il est donc important de se conformer strictement aux bonnes pratiques de fabrication (BPF) [7].

I.8. Les interactions entre l'emballage et l'aliment :

Toute interaction entre un matériau d'emballage et l'aliment qu'il contient est indésirable pour deux raisons : l'interaction peut avoir des effets toxicologiques sur le consommateur et ou réduire la durée de conservation ou la qualité sensorielle de l'aliment. La migration des huiles provenant des aliments dans les plastiques est également préoccupante car cela peut modifier les propriétés de barrière du matériau. Les matériaux des emballages plastiques sont principalement des films souples contenant des polymères résiduels et des additifs pour les plastiques, y compris les agents de nucléation, les stabilisants, les charges, les plastifiants, les agents antibuée et les pigments. Certains types de matériaux d'emballage contiennent également des composés volatils qui peuvent être absorbés et provoquer l'altération des aliments. Ceux-ci peuvent provenir du procédé de fabrication (solvants utilisés) [4].

I.9. L'innovation dans les emballages alimentaires :

Les emballages se caractérisent par un contenu en innovation de plus en plus important. Leurs fonctionnalités vont dorénavant au-delà des objectifs principaux qui consistent à contenir, à transporter et à stocker les produits. Selon le MEIE (2008). La micro-encapsulation, par exemple, a permis d'intégrer sur certains emballages, des absorbeurs d'oxygène ou d'humidité tandis que d'autres emballages utilisent des papiers indicateurs temps-températures (ITT). Ce type d'emballage peut fournir des renseignements sur le degré de respect de la chaîne du froid par exemple. En lien avec la demande du consommateur, les emballages contribuent à

allonger la durée de vie du produit, à en assurer une meilleure traçabilité et à lui fournir une protection renforcée.

La croissance de la nanotechnologie dans l'industrie de l'emballage a permis d'ouvrir plusieurs axes quant à l'amélioration des propriétés et caractéristiques des emballages (CEST, 2011), qu'il « s'agisse d'une meilleure résistance aux contraintes mécaniques, d'une plus grande imperméabilité aux gaz, d'une augmentation de la résistance à la chaleur ou d'une amélioration de la qualité d'impression pour faciliter l'étiquetage ». Depuis plusieurs années, on assiste au développement de nouvelles avancées concernant, principalement, les emballages actifs susceptibles de prolonger la durée de vie du produit, et les emballages dits intelligents qui contrôlent les conditions de transport et de stockage.

Actuellement, une variété de nanomatériaux a été introduite dans l'emballage des aliments comme additifs fonctionnels y compris les nanoparticules d'argent, de nanoargile, le nano-oxyde de zinc, le nanodioxyde de titane, et les nanoparticules de nitrure de titane. À cause des différences dans la structure chimique et ses caractéristiques, chaque nanomatériau introduit des propriétés distinctes dans la matière hôte qui mène à différentes applications d'emballages fonctionnels [4].

I.9.1. Emballages actifs

L'emballage actif est l'un des concepts innovants d'emballage alimentaire qui ont été introduits en réponse aux changements continus des demandes actuelles des consommateurs et des tendances du marché. Les systèmes d'emballage actif alimentaire sont basés sur des matériaux dans lesquels des additifs ayant des propriétés actives (antimicrobiennes et ou antioxydantes) sont incorporés dans la matrice polymérique dans le but d'augmenter la durée de conservation des produits alimentaires et de maintenir ou d'améliorer les propriétés des aliments emballés. Alors, les emballages alimentaires actifs peuvent offrir plusieurs fonctions qui n'existent pas dans les systèmes d'emballage conventionnels. Les fonctions actives peuvent inclure le piégeage de l'oxygène, et l'activité antimicrobienne.

De même, l'emballage actif est utilisé comme un substitut aux techniques conventionnelles de transformation des aliments (Traitements thermiques élevés, saumurage, acidification, déshydratation et des additifs de conservation).

Les matériaux d'emballage utilisés dans ces systèmes peuvent incorporer des composants destinés à être libérés dans les aliments ou absorber des substances provenant des aliments emballés responsables de leur détérioration. Les substances responsables de la fonction active

de l'emballage peuvent être placées dans un support séparé ou être directement incorporées dans le matériau d'emballage (Commission européenne, 2004, 2009).

L'emballage actif existe à ce jour dans le but de satisfaire la demande des consommateurs en matériaux d'emballage naturels, recyclables et biodégradables.

Les produits d'oxydation de faible poids moléculaire donnent un mauvais goût, détruisent les éléments nutritifs essentiels, et produisent des composés toxiques. La libération contrôlée d'agents actifs dans les aliments via des films d'emballage pendant de longues périodes de stockage et de distribution limite la génération des arômes indésirables produits par l'incorporation directe d'additifs dans les aliments.

Les emballages actifs par leur concept innovant et en raison de leurs interactions avec l'emballage, l'aliment et l'environnement, génèrent de plus longues durées de conservation des aliments, une protection plus élevée des saveurs, ainsi que de faibles teneurs en additifs dans les formulations alimentaires tout en préservant la qualité du produit.

Les emballages contenant un antioxydant sont une catégorie importante des emballages actifs qui permet d'augmenter la durée de stockage des aliments. Les antioxydants protègent le polymère contre la formation de produits d'oxydation et de composés indésirables qui peuvent migrer vers les aliments provoquant une diminution de la qualité des produits. L'utilisation des agents antimicrobiens dans l'emballage est une forme d'emballage actif qui vise à diminuer ou à inhiber la croissance microbienne dans l'aliment emballé ou lui-même dans l'emballage alimentaire. L'agent antimicrobien contenu dans les emballages se fonctionnalise soit par une diffusion directe à la surface de la nourriture, soit sous forme de vapeur.

I.9.2. Emballages intelligents

Un emballage intelligent est capable de suivre le produit, de détecter l'environnement interne / externe de l'emballage, et communiquer avec le consommateur, fournir des informations et avertir des problèmes éventuels. Il convient de noter que les termes emballage intelligent et emballage actif ne s'excluent pas mutuellement, car certains systèmes d'emballage peuvent être classés dans les deux catégories. Il y a une dizaine d'années, l'emballage intelligent n'était pas un concept commercialement viable parce que les appareils d'emballage et les réseaux informatiques étaient coûteux et très limités. Maintenant, La technologie de l'information plus puissante et plus abordable à créer un environnement favorable pour que cette technologie prospère [9].

Un système d'emballage intelligent contient des dispositifs intelligents qui sont des étiquettes, capables d'acquérir, de stocker et de transférer des informations sur les fonctions et les propriétés des aliments emballés [10].

II. Les biopolymères

II.1. Généralités sur les biopolymères

Les biopolymères sont des molécules en forme de chaîne composées d'unités répétitives de longueur variable et comprenant des protéines (constituées d'acides aminés), des polysaccharides (constitués d'unités de sucre) et des acides nucléiques (constitués de nucléotides). La composition des biopolymères détermine leurs propriétés telles que la dureté, la résistance, la flexibilité et la durabilité. Les biopolymères sont également « compostables » [11]. Le préfixe « bio » signifie des matériaux qui proviennent d'êtres vivants et qui sont biodégradables. Le terme « bio polymère » est généralement utilisé pour désigner des matériaux dérivés de sources biologiques telles que des micro-organismes, des plantes ou des arbres. Les matériaux produits par synthèse chimique, à partir de sources biologiques telles que les résines, les acides aminés, les protéines, les huiles végétales, les graisses, les sucres, etc. peuvent, également, être décrites comme un bio polymère.



Figure.1. Quelques sources de biopolymère.

Les biopolymères se distinguent des polymères dérivés de combustibles fossiles par leur durabilité, notamment lorsqu'ils sont combinés à leur biodégradabilité, afin de proposer des alternatives aux polymères à base d'énergies fossiles, des biopolymères biodégradables ont été fabriqués à partir de ressources renouvelables (amidon, sucre, fibres naturelles), les

biopolymères se dégradent lorsqu'ils sont exposés à des bactéries présentes dans le compost, le sol ou les sédiments marins, ce qui réduit considérablement les émissions de dioxyde de carbone par rapport à l'incinération classique [12].

II.2.Classification des biopolymères :

a) Les matériaux d'origine naturelle sont ceux synthétisés par les êtres vivants : animaux, végétaux et micro-organismes. On trouve :

- La famille des polysaccharides (glucides) comme : l'amidon, la cellulose, la lignine, la chitine, la famille des protéines comme : le gluten, la caséine, le collagène et la gélatine, et la famille des lipides : les huiles de colza, soja, tournesol.
- Les polymères d'origine bactérienne issus de la fermentation des sucres et de l'amidon par des bactéries ou produits par des micro-organismes génétiquement modifiés. Selon les bactéries, on obtient divers polymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), le poly hydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV).

Ces bactéries produisent le monomère en état de stress ; ce stress peut être créé par un excès en sucre et par un manque en l'un des nutriments essentiels suivants : azote, sulfate, phosphate, fer, magnésium ou potassium.

Les polymères à base de PHA ont d'excellentes propriétés filmogènes. Ils sont non hydrosolubles et sont facilement industrialisables. Actuellement, la seule limite à leur utilisation est leur coût de production à cause de l'étape de purification après réaction dans le fermenteur. Le caractère hydrophobe des films de PHA, comparés aux films polyosidiques ou protéiques, donne de bonnes propriétés barrière à l'eau.

- Les polymères biosynthétiques, dont le monomère issu de la biomasse est obtenu par fermentation. La polycondensation de ces bio-monomères donne des polyesters ; le plus connu est l'acide poly (lactique) PLA.

b) Des matériaux biodégradables issus de ressources pétrolières obtenus par des procédés industriels de synthèse. Les plus connus sont le PBS (poly butylène succinate), le PBAT (poly butylène adipate téréphtalate), et le PCL (poly caprolactone) [13].

II.3. Propriétés des biopolymères

Les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante.

- **La biodégradabilité :** 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 CO_2 et de l' H_2O .
- **Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau :** La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes, ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.
- **Biocompatibilité et biorésorbabilité :** Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

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

Propriétés chimiques : La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules.

Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile.

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères.

- **Autres propriétés :** Certains biopolymères possèdent des fonctionnalités qui leur apportent des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières. On peut relever dans le tableau 1 quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles [14].

Tableau .1. Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues (Jarroux, 2011).

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatique, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles; grandes diversités chimiques des acides aminés ; perméabilité sélective aux gaz	Galénique ; Emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture ; vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (PHA) (polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation

II.4. Application des biopolymères

Les biopolymères sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique mais aussi dans l'industrie alimentaire. Les amidons sont principalement utilisés dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique, médicale, papetière et textile. Les carraghénanes sont utilisés comme agent gélifiant et épaississant ainsi que pour les comprimés à libération contrôlée. Les gommes sont utilisées sous diverses formes comme excipient à libération prolongée, liant et désintégrant.

- Les biopolymères sont utilisés dans les produits de bureau tels que les calendriers et les tableaux muraux, les stylos, les surligneurs et la papeterie de bureau.
- Les biopolymères sont utilisés dans la restauration sous forme de gants, tabliers et bavoirs, pailles, couverts, tasses et assiettes.
- Il est utilisé dans les emballages comprenant des sacs, des plateaux, des emballages, des confiseries/pains, des collations salées, des biscuits et des emballages sucrés, des bouteilles pour boissons fraîches, des boîtes, etc.
- Il est également utilisé dans l'horticulture/l'agriculture comme le film de paillis, les supports de plantes, les filets, pots et plateaux de plantes, etc.

Industriel : le niveau croissant de demandes de renseignements de la part de clients professionnels cherchant de l'aide pour améliorer la durabilité de leurs produits ou de leurs emballages. Les produits sont optimisés pour les films, les fibres, les revêtements et les pièces moulées [15].

II.5. Production des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables peuvent être classés selon leur origine comme les agropolymères (amidon ou cellulose), microbien (poly(hydroxyalcanoate)), synthétisé chimiquement à partir de monomères de ressources agro-sourcées (acidepoly(acide lactique)) et synthétisé chimiquement à partir de monomères synthétisés de manière conventionnelle. Le classement de ces polymères et leur nomenclature sont présentés sur la figure 2.

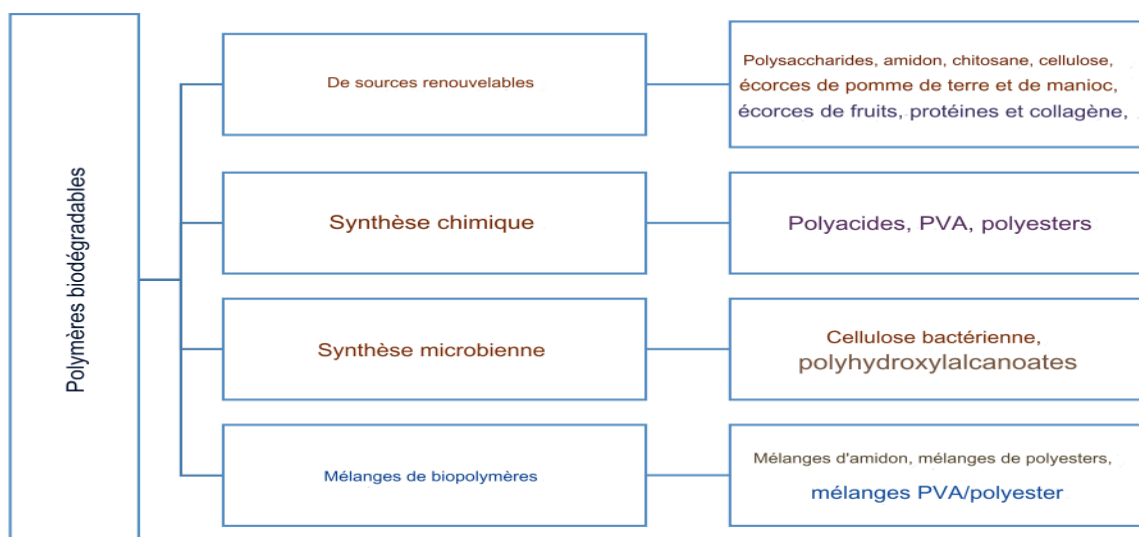


Figure.2. Classification des procédés de production de polymères biodégradables.

Les produits fabriqués à partir de ces polymères sont présentés dans Figure 3 (a – e). Il s'agit notamment d'un gobelet (Fig. 3a) semblable à un gobelet jetable en polystyrène tant en apparence et caractéristiques, mais à base d'amidon en utilisant l'environnement processus convivial de moussage et de pressage à la vapeur d'eau ; pelouse sacs de boutures et de feuilles (Fig. 3b) fabriqués en amidon de maïs par soufflage moulage avec le symbole rouge imprimé près du haut du sac indiquant la marque danoise pour les produits écologiques ; « green pens » (Fig. 3c) à base d'amidon, développé par Novamont, produits par moulage par injection (sauf le recharge d'encre); rasoirs (Fig. 3d) fabriqués à partir de PHA par moulage par injection (poignée) et moulage par insert (tête de rasoir) et des plateaux en mousse (Fig. 3e) en amidon thermoplastique de BIOTEC, Allemagne.



Figure. 3. Produits en biopolymères : (a) gobelet jetable ; (b) un sac compostable ; (c) écrire avec des stylos « verts » ; (d) raser des têtes de rasoir ; (e) plateaux en mousse.

Tandis que le sac montré sur la figure 3b crée un riche humus organique, qui peut être utilisés comme éléments nutritifs du sol, les plateaux en mousse illustrés sur la figure 3e possèdent une très bonne perméabilité pour la vapeur d'eau ainsi que d'excellentes propriétés de barrière contre les gaz (oxygène et dioxyde de carbone). Il existe d'autres exemples, comme la vaisselle à base de fécule de pomme de terre et de calcaire commercialisé par Earth Shell®,

produits d'emballage pour usage général à base de fécule de pomme de terre/maïs conçue par Proterra BV, Centre international des matériaux agro-sourcés et bouteilles de shampoing anciennement fabriquées en PHBV par la société Monsanto Entreprise utilisant le moulage par injection (capsule) et le soufflage (bouteille). Tout cela peut être composté après utilisation. Là est également un brevet pour la fabrication de produits biodégradables à base d'amidon [16].

II.6. L'amidon

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement à cause de sa faible densité, de son caractère renouvelable et de sa biodégradabilité, de sa disponibilité à travers le monde sous différentes formes et à des faibles coûts.

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière première agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [17].

II.6.1. Biosynthèse de l'amidon

Les granules d'amidon sont composés de deux types de polymères de glucane. L'un est amylose, constitué de chaînes principalement linéaires de glucose lié en $\alpha(1-4)$ résidus, et le second est l'amylopectine, un glucane hautement ramifié de $\alpha(1-4)$ et $\alpha(1-6)$ liens. L'amylopectine représente généralement 70 à 75 % du glucane présent dans granules d'amidon.

Il existe actuellement quatre grandes classes d'enzymes connues pour être impliquées dans la biosynthèse de l'amidon.

- La première, l'ADP-glucose pyrophosphorylase (AGP), est impliqué dans la conversion du glucose-1-phosphate en ADP-glucose. La réaction catalysée par l'AGP est la première étape engagée dans la synthèse de glucane d'amidon. Chez les plantes, l'holoenzyme AGP est un hétérotétramère composé de polypeptides de petites et grandes sous-unités. L'importance de l'AGP dans la synthèse de l'amidon a été démontrée grâce à des mutants génétiques et les plantes transgéniques.

- La deuxième classe, l'amidon synthase, catalyse la polymérisation du glucose résidus dérivés de l'ADP-glucose en glucane.
- Enzyme de ramification (BE), le troisième type, est impliqué dans la formation des liaisons $\alpha(1-6)$ présentes dans l'amylose et amylopectine.
- La quatrième classe est celle des enzymes désamifiées, dont les membres appartiennent dans la famille des isoamylases ou des pullulanases [18].

A/ L'amylose :

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose liées par les liaisons de type $\alpha(1,4)$; l'amylose se compose de chaînes présentant des degrés de polymérisation compris entre 500 et 6000 unités de glucose. La masse molaire de l'amylose varie de 105 à 106 g/mol. Elle est synthétisée par la synthèse insoluble de l'amidon.

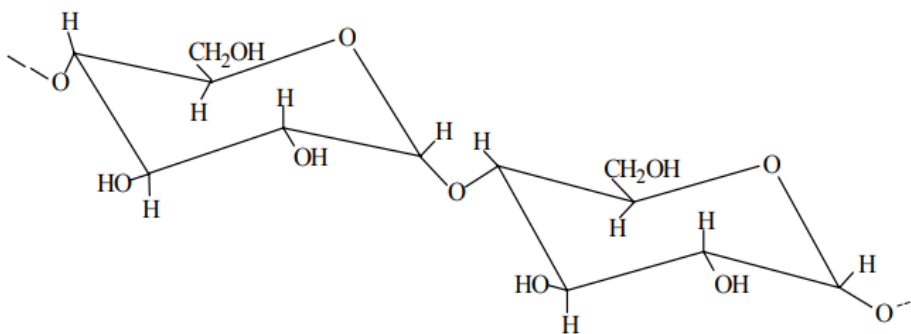


Figure.4. Structure chimique de l'amylose.

B/ L'amylopectine :

L'amylopectine est un polymère hautement ramifié constitué de centaines de chaînes d'unité de glucose, reliées principalement par des liaisons $\alpha(1,4)$ et par 5 à 6 % de liaisons $\alpha(1,6)$, responsables des ramifications. Il est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %) [19].

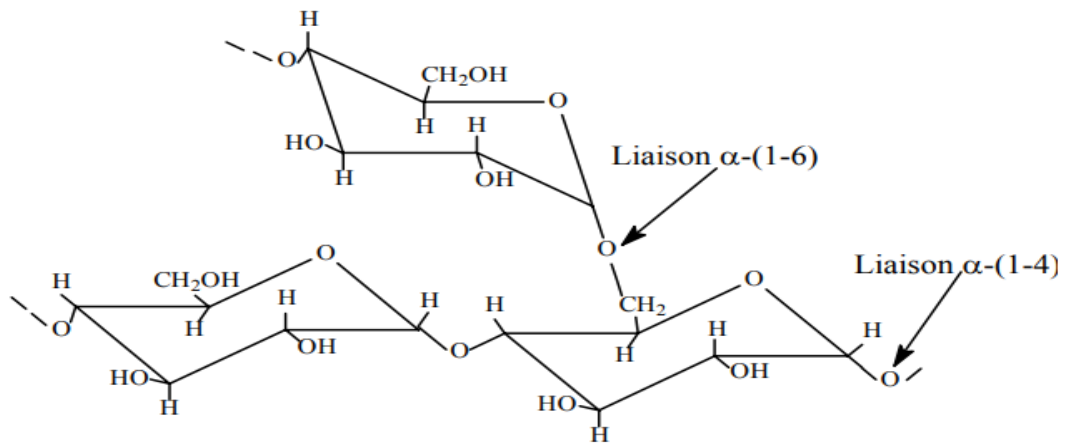


Figure.5. Structure chimique de l'amylopectine.

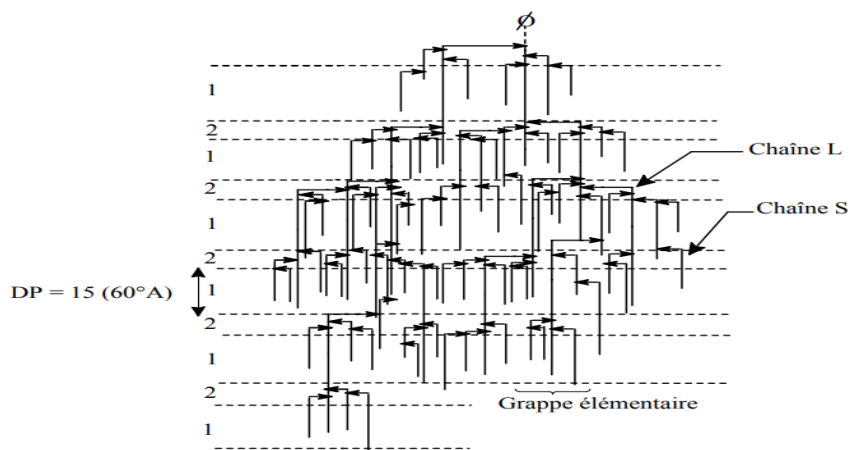


Figure.6. Chaîne ramifiée d'amylopectine.

II.6.2. Propriétés

Propriétés physiques :

L'amidon a des propriétés physiques qui lui sont propres. Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- **Influence de la température** : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- **Température de gélification** : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, la grosseur des grains, la nature de l'amidon, l'eau employée et la concentration en amidon.

• **Effet stabilisant** : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [20].

- **Propriétés chimiques :**

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, enzymatique.

• **Actions thermiques** : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.

• **Actions chimique et enzymatique** : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales ; ou animales (amylase) ou microbiennes [21].

- **Propriétés hydrothermiques :**

L'amidon ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante. A des températures plus élevées, le grain d'amidon passe aux différents états caractéristiques [22, 23]. A température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par-là la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à ~60 °C, le phénomène d'empesage intervient.

II.6.3. Application

- **Utilisation de l'amidon dans l'industrie** : L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et Chimiquement modifier ou non [24]. L'amylose et l'amylopectine contiennent de nombreux groupements hydroxyle et aldéhydique, leur conférant un potentiel réactionnel important. D'ailleurs, ce potentiel est largement exploité dans les industries puisqu'il existe un bon nombre de procédés industriels ayant pour but de modifier chimiquement la structure de L'amidon natif soit par oxydation, par réticulation, par estérification ou par hydrolyse.
- **Industrie pharmaceutique** : L'amidon trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement. Le principe actif est adsorbé (ou mélangé) sur une quantité

relativement importante d'un agent de remplissage qui est souvent l'amidon. Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans ces comprimés [25]. Des composés dérivés d'amidon modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent antibactérien (complexe iode-amylose) [26]. Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme antiadhésif sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex.

- **Industrie alimentaire :** L'amidon est un produit comestible. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires draine une part importante de la production mondiale d'amidon. L'amidon est très utilisé comme épaississant alimentaire tant au plan domestique qu'industriel. En effet, son pouvoir de gélification entraîne une augmentation de la viscosité du milieu.
- **Industrie des pâtes et papier :** L'amidon modifié est utilisé sous forme gélatinisée ou cuite pour atteindre les performances voulues dans l'industrie des pâtes et papiers. Les familles d'amidons modifiés qui sont utilisées sont les suivantes : dérivés d'amidon estérifiés ; dérivés d'amidon acétifiés, amidons cationiques et amidons oxydés[24-26]. Ces amidons sont utilisés dans plusieurs étapes du processus de fabrication de la feuille de papier. La plus grande partie l'est cependant après la formation et le séchage de la feuille.
- **Industrie des textiles :** L'amidon oxydé, obtenu après trempage dans une solution d'hypochlorite de sodium est utilisé dans l'industrie textile pour rendre la fibre de coton et de nylon plus solide ainsi qu'améliorer leur résistance face à l'abrasion. Étant transparent, il permet de donner aux textiles un aspect plus blanc. De plus. L'amidon oxydé ne rétrograde pas.
- **Industrie des adhésifs :** A petite échelle, des colles simples présentant des propriétés diverses peuvent être fabriquées par gélatinisation de l'amidon en y mélangeant différents additifs allant de la soude caustique (qui sera neutralisée par la suite) au borax[26]. Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifiés est fabriquée industriellement, depuis les gommes mouillables (ex. pour les

enveloppes) et celles résistantes à l'eau, jusqu'aux colles à bois. Par exemple, les dextrines utilisées dans les synthèses d'adhésifs sont obtenues par hydrolyse acide de l'amidon cuit à sec avec l'acide chlorhydrique. Les cuissons courtes donnent des dextrines "blanches" et les cuissons plus longues des dextrines "jaunes" [24].

II.7.Nanocomposites

II.7.1.Nanocomposites biosourcés

Nanocomposites biosourcés pour l'emballage alimentaire ; le grand succès du concept de nanocomposite dans le domaine des emballages synthétiques utilisant des nanostructures inorganiques (par exemple Ag^+ et Zn^{2+}) a stimulé la recherche sur de nouveaux nanocomposites basés sur des sources renouvelables, ainsi que leur utilisation dans des emballages biodégradables. Le nanocomposite biosourcé est constitué d'un matériau multiphasé dérivé de la combinaison de deux ou plusieurs composants, dont une matrice (phase continue) et une phase discontinue à l'échelle nanométrique (phase nano-dimensionnelle, c'est-à-dire nanostructure), tous deux obtenus à partir de matériaux entièrement renouvelables.

Les phases nanométriques ont un rôle structural, agissant comme des renforts pour l'amélioration des propriétés mécaniques, barrières et physicochimiques de la matrice biopolymère en favorisant le transfert de tension à travers l'interface établie entre elles. En particulier, ils sont prometteurs en fournissant d'excellentes propriétés de barrière, car on s'attend à ce que la présence de ces couches de renfort soit capable de retarder le cheminement des molécules, rendant le chemin de diffusion plus tortueux. L'incorporation de ces renforts dans des structures biopolymères peut également ouvrir de nouvelles possibilités pour améliorer non seulement les propriétés physico-chimiques, mais également fonctionnelles [27].

II.7.2. Pourquoi ajouter l'amidon dans les bio-composites :

L'amidon présente de nombreuses caractéristiques prometteuses et uniques en dehors de la biodégradabilité et du faible coût. Cela rend le développement de bio-composites à base d'amidon et leur utilisation industrielle plus importante que tout autre composite polymère. Les utilisations de polymères biodégradables sont augmentées en raison des préoccupations sociétales et des réglementations environnementales. Il existe de nombreuses possibilités d'utilisation et de production de composites verts. L'amidon est l'un des polymères les plus prometteurs parmi tous. Plusieurs recherches ont déjà été menées dans le domaine des bio-

composites mais il reste encore beaucoup à explorer. En dehors de tout ce qui est bon ; ces bio-composites à base d'amidon présentent peu de défauts. Peu de propriétés telles que la dispersion hétérogène de la nanocharge dans l'amidon ; entraînant la dissociation de deux phases ; compromettent l'efficacité des nanocharges. Cet inconvénient peut être surmonté en choisissant la bonne charge qui possède une affinité chimique pour l'amidon ou qui est de nature relativement hydrophile.

La modification et le traitement de l'amidon améliorent les propriétés de l'amidon mais ne peuvent toujours pas influencer grandement les propriétés mécaniques et autres propriétés requises. Il est intéressé de mener des études sur la méthode de préparation des bio-composites à base d'amidon [28].

Références

- [1] Manral, A., Mishra, R., & Joshi, R. (2021). Starch-Based Biocomposites: Opportunity and Challenge. In Value-Added Biocomposites (pp. 319-339). CRC Press.
- [2] Ciechomski, W. (2008). Opakowanie jako instrument promocji. LogForum, 4(4), 1-8.
- [3] M. DUHOVIC, ... K. JAYARAMAN, dans Propriétés et performances des composites à fibres naturelles, 2008
- [4] Ghali, S. (2017). Nanotechnologie et emballages alimentaires : enjeux, acteurs et impacts.
- [5] Severin, I., Dahbi, L., Domenek, S., Nguyen, P. M., Platel, A., Vitrac, O., & Chagnon, M. C. (2023). Stratégie pour une sécurité chimique intégrée des matériaux d'emballage au contact des denrées alimentaires. Cahiers de Nutrition et de Diététique, 58(2), 134-141.
- [6] Mohamed, L. O. U. A. S. S. E. F. (2005). Mémoire de Master. Traitement du cancer de la thyroïde—Etude de la rétention intra-corporel d'iode, 131.
- [7] Feichtinger, M., Zitz, U., Fric, H., Kneifel, W., & Domig, K. J. (2015). An improved method for microbiological testing of paper-based laminates used in food packaging. Food control, 50, 548-553.
- [8] Yahyaoui, M. (2020). Application des huiles essentielles dans le domaine des emballages alimentaires.
- [9] Santos, N. A., Cordeiro, A. M., Damasceno, S. S., Aguiar, R. T., Rosenhaim, R., Carvalho Filho, J. R., ... & Souza, A. G. (2012). Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. Fuel, 97, 638-643.
- [10] Cordeiro, A. M. T. M., Medeiros, M. L., Santos, N. A., Soledade, L. E. B., Pontes, L. F. B. L., Souza, A. L., ... & Souza, A. G. (2013). Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract. Journal of Thermal Analysis and calorimetry, 113(2), 889-895.
- [11] Shamshina, J. L., Berton, P., & Rogers, R. D. (2019). Advances in functional chitin materials: a review. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(7), 6444-6457.
- [12] Mohan, S., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N., Thomas, S., & Songca, S. P. (2016). Biopolymers—application in nanoscience and nanotechnology. Recent advances in biopolymers, 1(1), 47-66.
- [13] Bared, S., & Belhaouas, A. (2021). Elaboration et caractérisation d'un biofilm comestible à base de mucilage des cladodes d'*Opuntia ficus indica* de la région de Tissemsilt.
- [14] MEGHERBI, R. (2021). LES BIOPOLYMERES.

- [15] Upadhye, M. C., Kuchekar, M. C., Pujari, R. R., & Sable, N. U. (2022). Biopolymers: A comprehensive review. *Open Access Res. J. Sci. Technol.*, 4, 13-18.
- [16] Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G., & Wypych, F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in polymer science*, 34(9), 982-1021.
- [17] Schoch, T. J. (1942). Fractionation of starch by selective precipitation with butanol. *Journal of the American Chemical Society*, 64(12), 2957-2961.
- [18] Hunter, B. G., Beatty, M. K., Singletary, G. W., Hamaker, B. R., Dilkes, B. P., Larkins, B. A., & Jung, R. (2002). Maize opaque endosperm mutations create extensive changes in patterns of gene expression. *The plant cell*, 14(10), 2591-2612.
- [19] Mbey, J. A. (2013). Films composites amidon de manioc-kaolinite: Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films. Université de Lorraine, Lorraine.
- [20] Henri, D., CuP, J. L., & Malwiak, M. I. (1992). Amidon Alimentation et nutrition humaine. Paris: ESF editeur, 127.
- [21] El Seoud, O. A., & Heinze, T. (2005). Organic esters of cellulose: new perspectives for old polymers. *Polysaccharides I: Structure, Characterization and Use*, 103-149.
- [22] Lafargue, D. (2007). Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques (Doctoral dissertation, Université de Nantes).
- [23] Monnet, D. (2008). Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amyliés par sélection et/ou modifications structurales dirigées. Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [24] Dahmani, F., & Laiche, D. (2020). Matériaux composite Argile-polysaccharide : Valorisation de ressources naturelles (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
- [25] Rutenberg, M. W., & Solanek, D. (1984). edition. RL Whistler, JN BeMiller and. EF Paschall. eds.
- [26] Bogracheva, T. Y., Morris, V. J., Ring, S. G., & Hedley, C. L. (1998). The granular structure of C-type pea starch and its role in gelatinization. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 45(4), 323-332.
- [27] Ramos, Ó. L., Pereira, R. N., Cerqueira, M. A., Martins, J. R., Teixeira, J. A., Malcata, F. X., & Vicente, A. A. (2018). Bio-based nanocomposites for food packaging and their effect in food quality and safety. In *Food packaging and preservation* (pp. 271-306). Academic Press.

- [28] Manral, A., Mishra, R., & Joshi, R. (2021). Starch-Based Biocomposites: Opportunity and Challenge. In Value-Added Biocomposites (pp. 319-339). CRC Press.

Dans ce chapitre, nous présentons les données techniques concernant les matériaux utilisés, le protocole et les procédures utilisées dans la préparation et l'élaboration des films à base d'amidon. Les techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis d'analyser les propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus vont être aussi présentées.

I. Matériels

I.1. L'hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium est un solide blanc.

Masse molaire : 39,997 g/mol

Formule : NaOH

Masse volumique : 2,13 g/cm³

Point d'ébullition : 1 388 °C

Point de fusion : 323 °C

I.2. Sulfate d'argent

Le sulfate d'argent est un composé ionique de l'argent.

Masse molaire : 311,799 g/mol

Formule : Ag₂SO₄

Masse volumique : 5,45 g/cm³

Solubilité : 8 g·L⁻¹ eau à 25 °C

Point de fusion : 660 °C

T° fusion : 652 °C

I.3. L'amidon

L'amidon se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée d'entités microscopiques, nommés grains d'amidon, de 2 à 100 µm.

L'amidon utilisé ici c'est l'amidon commercial de maïs

Formule : C₆H₁₀O₅

I.4. Le glycérol (propane-1,2,3-triol)

Le glycérol utilisé dans notre étude est un glycérol anhydre possédant une pureté de 98%. Il est fourni par Fluka-Sigma-Adrich chimie (Saint Quentin, Fallavier, France).

Masse molaire : 92,09 g.mol⁻¹

Formule : C₃H₈O₃

Densité : 1,257

Point de fusion : 18,6°C

Température de décomposition : 290°C.

I.5. Ethanol

L'éthanol, ou alcool éthylique C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions.

Masse molaire : 46,068 g/mol

Formule : C₂H₄O

Masse volumique : 789 kg/m³

Point d'ébullition : 78,37 °C

Point de fusion : -114,1 °C

I.6. Acide Acétique (CH₃COOH)

L'acide acétique est un liquide incolore. Il se solidifie à 16,63 °C en donnant des cristaux transparents.

Masse molaire : 60,052 g/mol

Formule : CH₃COOH

Masse volumique : 1,05 g/cm³

Point d'ébullition : 117,9 °C

I.7. Acide chlorhydrique HCl

L'acide chlorhydrique (HCl, également connu sous le nom d'acide muriatique) est un acide minéral fort, incolore, corrosif et utilisé dans de nombreuses utilisations industrielles.

Masse molaire : 36,46 g/mol

Formule : HCl

Masse volumique : environ 1,19 g cm⁻³ à 20 °C (solution à 37 %)

I.8. La plante de lavande

La lavande est une espèce vivace de sous-arbrisseau de 30cm à 1,20m de haut, avec des branches fines ligneuses. Son feuillage est touffu, dense et persistant, et il est constitué de feuilles linéaires vertes à gris argentées.



Figure.1. La plante de lavande.

II. Méthodes

II.1. Synthèse des nanoparticules :

II.1.1. Préparation l'extrait de plante (lavande)

Dans une chauffe ballon contenant 5g de feuilles de lavandes, on ajoute 50 ml d'éthanol et 50mL d'eau distillée. Chauffer à une température de 100 °C puis diminuer jusqu'à 50 °C. Arrêter le chauffage après 5 min et laisser refroidir à une température ambiante.

II.1.2. Synthèse des nanoparticules :

Pour synthétisées les nanoparticules d'oxyde d'argent en utilisant du sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et l'extrait. Dans cette expérience, une solution aqueuse 0.1 M de Sulfate d'argent avec 5 ml d'extrait a été maintenue sous agitation constante et à une température de (60-70°C) pendant 1h. Après 0.2 M de solution aqueuse de NaOH ont été ajoutés sous agitation constante à vitesse élevée, goutte à goutte jusqu'au PH devient entre (10-11) en utilisant un PH-mètre. Ainsi ; l'oxydes d'argent précipités ont été nettoyés avec de l'eau distillé et de l'éthanol pour éliminer les sous-produits qui étaient liés aux nanoparticules, puis sèches dans un four électrique à environ 100 °C pendant 24h. Les nanoparticules d'oxydes d'argent préparées ont été utilisées pour d'autres caractérisations et composites.



Figure.2. Formation des nanoparticules



Figure.3. L'état final de la solution. Figure.4. Filtration de précipité.

II.2. Synthèse des biofilms

II.2.1. Avec l'eau distillée

II.2.1.1. Procédé de plastification de l'amidon :

On a mélangé 4g de poudre d'amidon avec 100 ml de l'eau distillé dans un erlenmeyer. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante sous agitation à une température de 80°C pendant 15min ; en formant en mélange homogène très visqueux. Ensuite ; on ajoute 8g de glycérol (glycérine) et continuer avec l'agitation et le chauffage 15 min. À la fin, le mélange

obtenu est versé dans une boîte à pétrie, puis placé dans une étuve durant 30 min à une température de 60°C.

II.2.1.2. Procédé de préparation des films nanocomposites

Le même procédé que celui de plastification de l'amidon est utilisé. Pour la préparation des films composites à base d'amidon et NPs, 10 % en masse de NPs a été ajouté à la fin avec 1 min d'agitation.

II.2.2. Avec CH₃COOH

II.2.2.1. Procédé de plastification de l'amidon :

On a mélangé 4g de poudre d'amidon avec 100 ml de l'acide acétique CH₃COOH (0.1M) dans un erlenmeyer. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante sous agitation à une température de 80°C pendant 15min, en formant un mélange homogène très visqueux. Ensuite ; on ajoute (1g ; 2g ; 3g ; 4g) de glycérol (glycérine) et continue avec l'agitation et le chauffage 15min. À la fin, le mélange obtenu est versé dans une boîte à pétrie, puis placé dans une étuve durant 30 min à une température de 60°C puis laisser compléter le séchage à l'air libre.

II.2.2.2. Procédé de préparation des films à base d'Am/AgNPs :

Le même procédé avec le cas de l'eau distillé.

II.2.3. Avec HCl

II.2.3.1. Procédé de plastification de l'amidon :

On a mélangé 4g de poudre d'amidon avec 100 ml de l'acide chlorhydrique HCl (0.1M) dans un erlenmeyer. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante sous agitation à une température de 80°C pendant 15min ; en formant un mélange homogène très visqueux. Ensuite ; on ajoute 4g de glycérol (glycérine) et continue avec l'agitation et le chauffage 15min. À la fin, le mélange obtenu est versé dans une boîte à pétrie, puis placé dans une étuve durant 30 min à une température de 60°C puis laisser compléter le séchage à l'air libre.

II.2.3.2. Procédé de préparation des films à base d'Am/AgNPs :

Le même procédé que les autres.

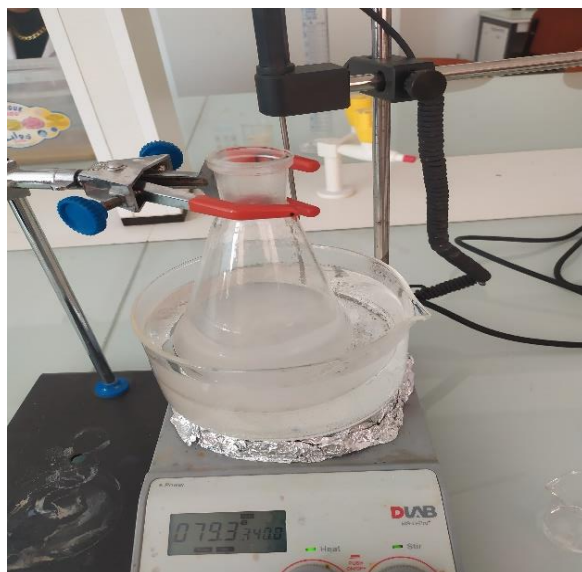


Figure.5. Plastification de l'amidon.

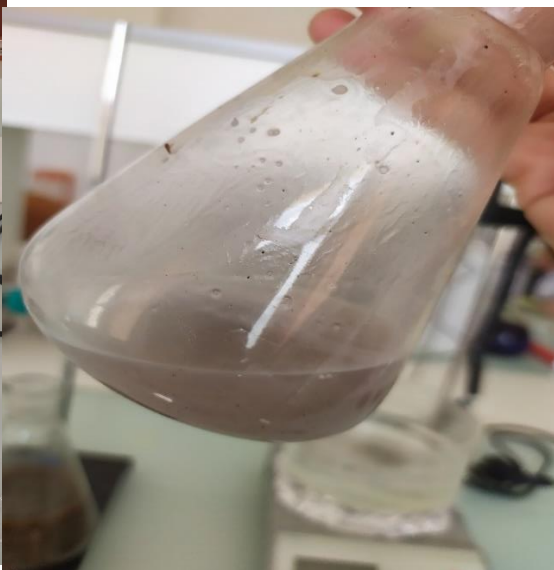


Figure.6. L'ajoute des NPs.

III. Test de gonflement

Pour effectuer ce test, on immerge une masse initiale de chaque film dans l'eau distillée contenue dans un bécher, à des instants choisis allant de 1h, on pèse la masse de chaque film.

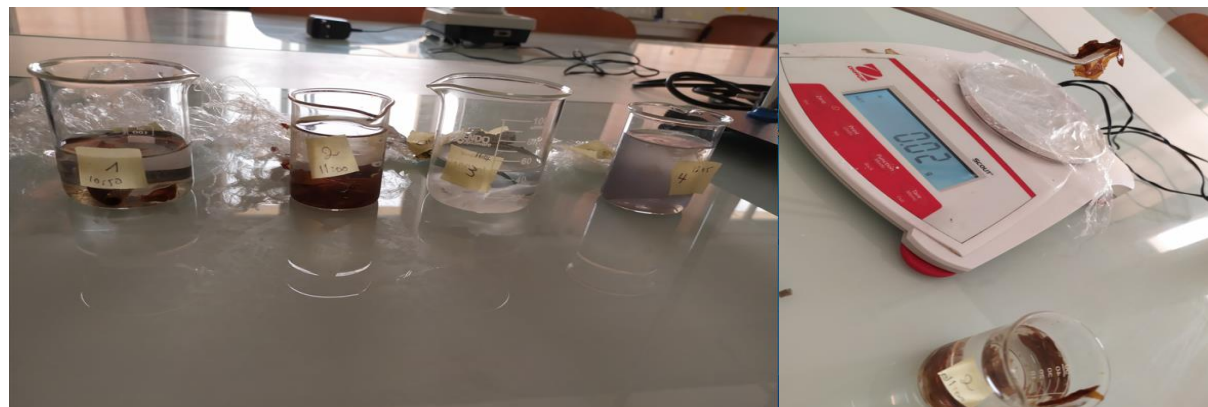


Figure.7. Schéma de principe du test de gonflement de film.

IV. Application de l'emballage

Afin de tester l'efficacité de l'emballage développé, un test de conservation a été appliqué sur les pommes. Les fruits sont lavés avec l'eau. Par la suite, les pommes ont été séchées et séparées en 3 groupes :

- 1- Le premier groupe immergé dans le produit contenant les nanoparticules.
- 2- Le deuxième groupe vaporisé les avec le produit.
- 3- Le troisième groupe laisse les pommes telles qu'elles sont.

V. Méthodes expérimentales

L'outil utilisé pour la caractérisation structurale des échantillons étudiés dans le présent travail : la spectroscopie Infrarouge (FT-IR).

V.1. Analyses spectroscopiques : Spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier (FT-IR)

La spectrométrie infrarouge (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques, c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

V.2. Principe :

Le domaine de l'infrarouge correspond à des longueurs d'onde comprises entre $0,78 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ et 10^{-3} m , que l'on peut diviser en trois régions.

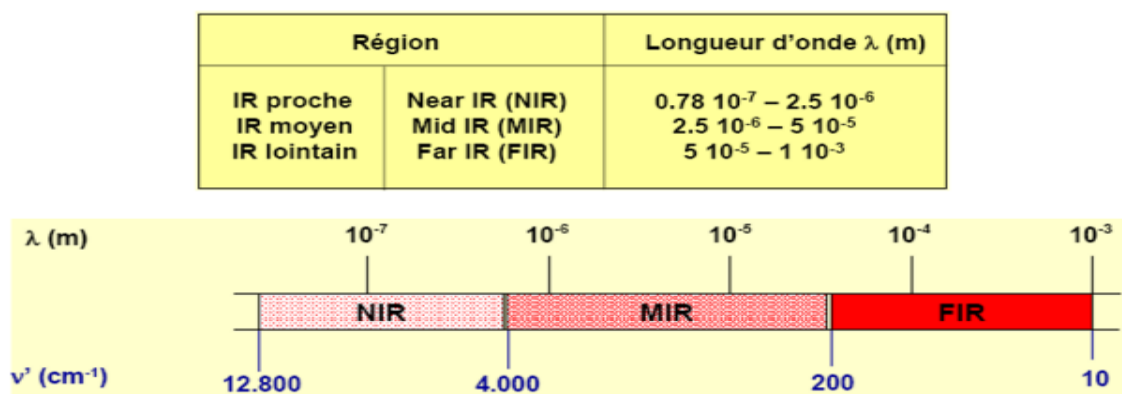


Figure.8. Le domaine de l'infrarouge.

Un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau, et l'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident : l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement. Le champ électromagnétique du rayonnement interagit avec les charges électriques de la molécule, entraînant une variation du moment dipolaire. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [1].

La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule, et dépend de la nature des liaisons, de la masse des

atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [2]. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations :

- Les vibrations d'élongation, généralement intenses
- Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan...

V.3. Régions du spectre de l'IR :

Le spectre IR s'étale en général de 4000 à 600 cm^{-1} . Certaines spectroscopies descendent en dessous des 600 cm^{-1} . On peut compartimenter le spectre IR en trois zones :

- ✓ De 4000 à 1500 cm^{-1} , on observe les bandes d'allongement des groupements principaux : O-H, N-H, C-H, C-O, C-C.
- ✓ De 1500 à 1000 cm^{-1} , on a une partie plus complexe, qualifiée d'empreintes digitales du composé. On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O et O-H.
- ✓ Enfin, de 100 à 600 cm^{-1} , on trouve les bandes caractéristiques des structures éthyléniques ou aromatiques. Cette région inférieure complexe est également connue comme la « région d'empreinte digitale » parce que presque chaque composé organique produit un motif unique dans ce domaine - Par conséquent, l'identité peut souvent être confirmée par comparaison de cette région à un spectre connu [3].

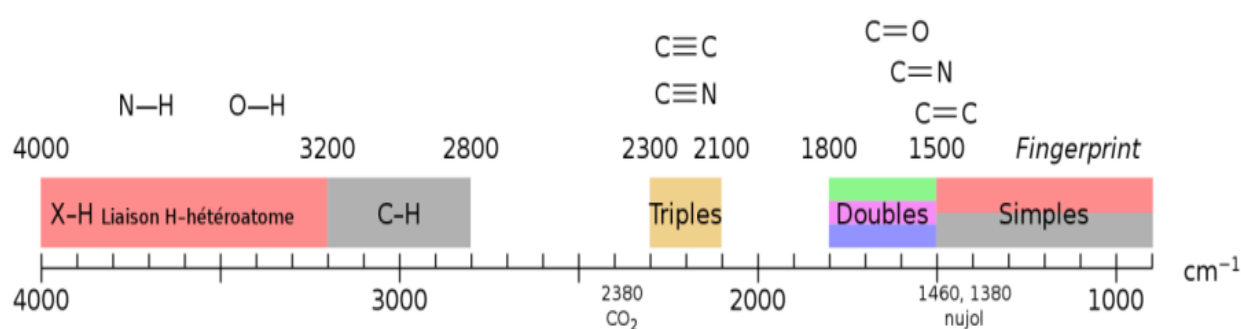


Figure.9. Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} .

L'énergie du rayonnement IR est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules, mais elle ne peut provoquer des transitions électroniques.

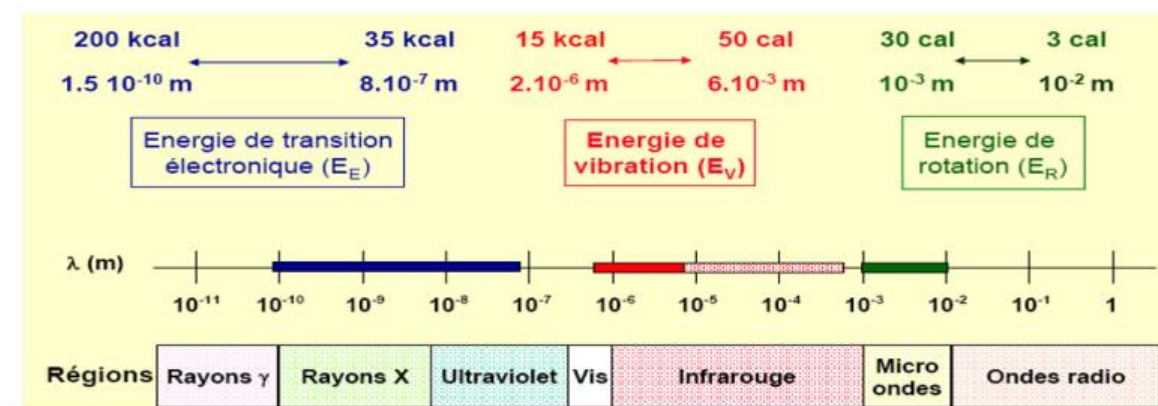


Figure.10. L'énergie du rayonnement IR.

Références

- [1] Caglar, B., Afsin, B., Tabak, A., & Eren, E. (2009). Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. Chemical engineering journal, 149(1-3), 242-248.
- [2] Dalibart, M. (2000). Spectroscopie Dans l'infrarouge. Ed. Techniques Ingénieur.
- [3] Harwood, L. M., & Claridge, T. D. (1997). Introduction to organic spectroscopy.

III.1. Introduction

La forte demande industrielle et l'application de la nanotechnologie conduisent au développement d'un nouveau type de matériaux d'emballage tels que les nanocomposites biosourcés. Celles-ci sont constituées d'une matrice polymère biodégradable renforcée par un matériau à l'échelle nanométrique (1e100 nm), qui améliore les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et physicochimiques par rapport à la matrice polymère pure [1]. Parmi les nanocomposites biodégradables les plus cités, ceux contenant de l'amidon et de l'argile sont les plus étudiés [2], bien que d'autres matrices de biopolymères aient été utilisées, telles que le chitosane [3], la gélose [4], les protéines [5], ou leur combinaison [6].

Récemment, des nanocomposites ayant une activité antimicrobienne ont été étudiés comme emballages actifs destinés à être utilisés dans l'industrie alimentaire afin d'éliminer ou de réduire la croissance d'agents pathogènes responsables de maladies d'origine alimentaire [7]. Diverses nanoparticules métalliques, telles que l'or, l'argent, le cuivre ou leurs oxydes, ont été incluses dans les formulations de nanocomposites. Cependant, les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont les plus couramment utilisées en raison de leurs propriétés de stabilité optique, catalytique, thermique et électrique [4]. De même, les AgNPs renforcent les matrices de biopolymères et leur confèrent une capacité antimicrobienne sur un large spectre de bactéries, virus et champignons [8].

La synthèse chimique est le principal processus utilisé pour obtenir des AgNPs de forme et de taille contrôlée. Généralement il procède de la réduction d'un sel d'argent à l'aide d'un réducteur chimique en présence d'un stabilisant [8]. De nos jours, on assiste à un développement croissant de synthèses vertes et respectueuses de l'environnement, basées sur l'utilisation de solvants, d'agents réducteurs et de stabilisants non toxiques qui ne nuisent pas à l'environnement [9].

Plusieurs auteurs ont rapporté que les AgNPs sphériques et petites obtenues par un procédé chimique totalement vert présentent de bonnes propriétés antimicrobiennes même lorsqu'elles étaient utilisées à de faibles concentrations (mM)[8].

Les objectifs de cette étude étaient de coupler la synthèse des AgNPs à la préparation de suspension filmogène, de caractériser à la fois les AgNPs et les matériaux nanocomposites obtenus en étudiant leur capacité antimicrobienne et leur application comme emballage actif.

III.2. Obtention des nanoparticules

Pour synthétiser les nanoparticules d'oxyde d'argent en utilisant du sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et l'extrait de lavande maintenue sous agitation constante et à une température de (60-70°C) pendant 1h. On a ajouté NaOH goutte à goutte pour augmenter le pH de solution. Ainsi ; les Ag-NPs précipités ont été nettoyés avec de l'eau distillé et de l'éthanol, puis séchés dans l'étuve à environ 100° C pendant 24h.

Afin de synthétiser les nanoparticules, différentes techniques d'analyses a été exploité.

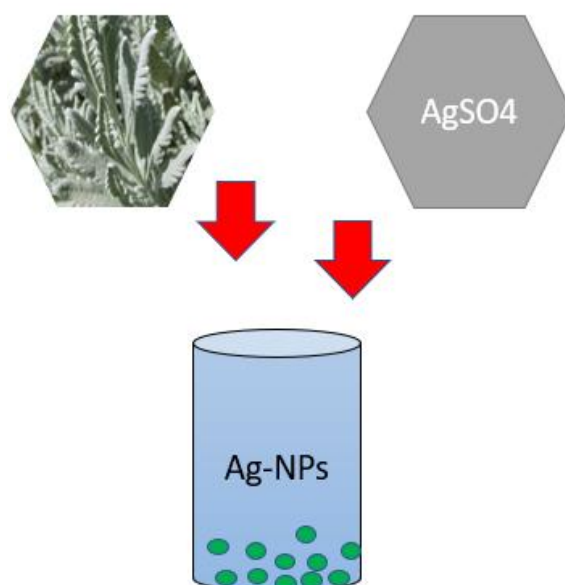


Figure.1. Nanoparticule AgNPs.

III.2.1. Caractérisations des nanoparticules : Analyse par l'infra-rouge à transformée de fourrier :

L'analyse par Infra-Rouge (IR) est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les **figures 2-3**, représentent le spectre infrarouge des nanoparticules d'argent (AgNPs) et du composite de l'amidon renforcés par AgNPs.

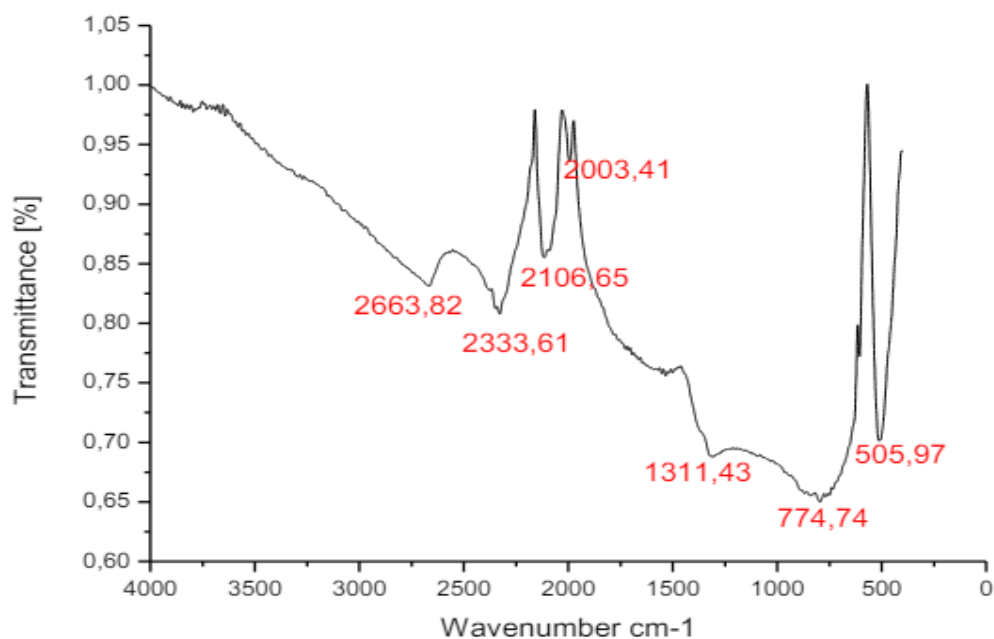


Figure.2. Spectre IRTF d'AgNPs (100% H₂O)

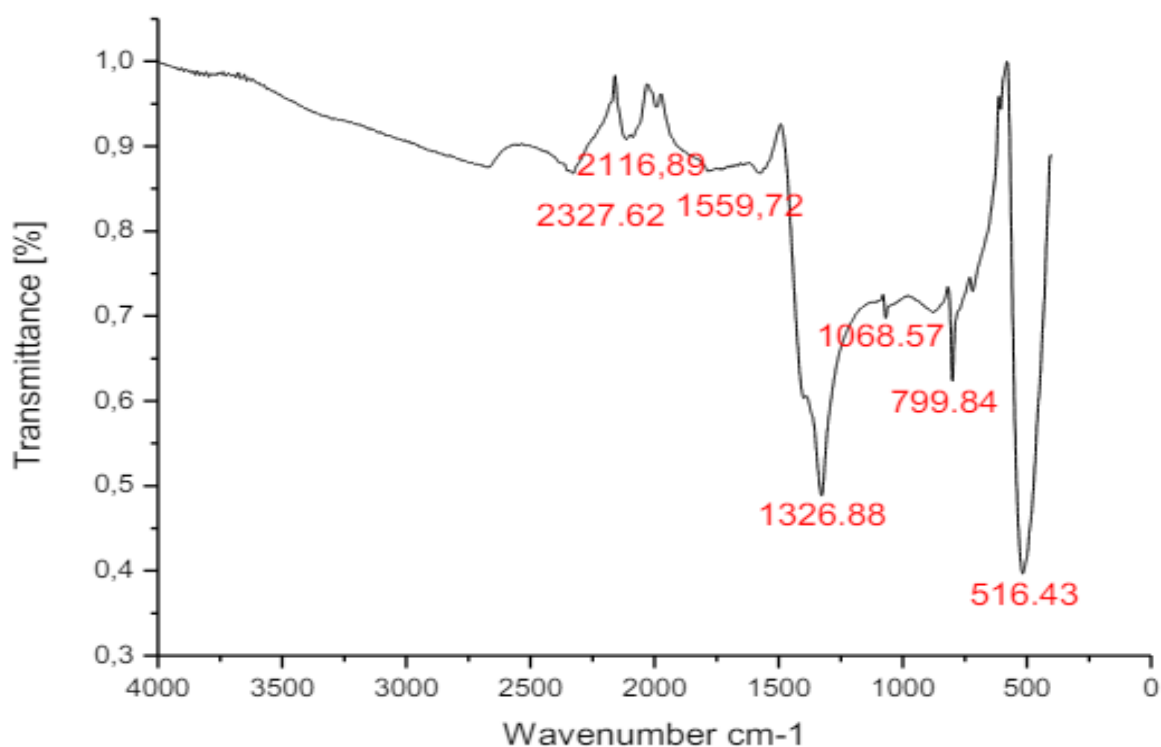


Figure.3. Spectre IRTF d'AgNPs (50% H₂O ; 50% éthanol)

L'analyse FTIR est une méthode utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels d'un organisme organique ou échantillon inorganique. Le principe ici est que les différents groupes fonctionnels absorbent le rayonnement IR avec une fréquence caractéristique du contexte donné [10]. La lavande est connue pour ses propriétés médicinales et contient divers composés qui peuvent servir d'agents réducteurs et de stabilisants dans le processus de formation d'AgNPs.

Le spectre FTIR des AgNPs (**Fig. 2**) préparé par voie aqueuse l'extrait a montré des pics spécifiques à 2333, 2106, 1311, 774 et 505 cm^{-1} tandis que les NP préparées à partir de l'extrait organique (**Fig. 3**) présentaient des culmine à 2327, 2116, 1326, 799 et 516 cm^{-1} .

De 1500 à 1000 cm^{-1} On y trouve les bandes de déformation, mais aussi les bandes d'allongement C-O et O-H. De 2100 à 2260 cm^{-1} on trouve les bandes C=C.

Une apparition deux pics sont observés à 505 et 516 cm^{-1} attribués à la liaison Ag-O de l'oxyde d'argent. L'analyse spectroscopique IR a permis de confirmer la formation des nanoparticules

Un léger changement dans le l'absorption des AgNPs préparés par les deux méthodes est due à la présence de certaines biomolécules à la surface des AgNPs comme agents stabilisants [11-13].

III.3. Obtention des films

Pour synthétiser un film, on ajoute l'amidon avec l'eau distillée, puis le glycérol après 15min de chauffage à une température de 80°C et continuer le chauffage jusqu'à 15 min. on ajoute AgNPs et agiter 1 min. Le mélange obtenu est versé dans une boîte à pétrie, puis placé dans une étuve durant 30 min à une température de 60°C.

Les films obtenus ont été facilement démoulés. Ils sont transparents, minces, ductiles et résistants.

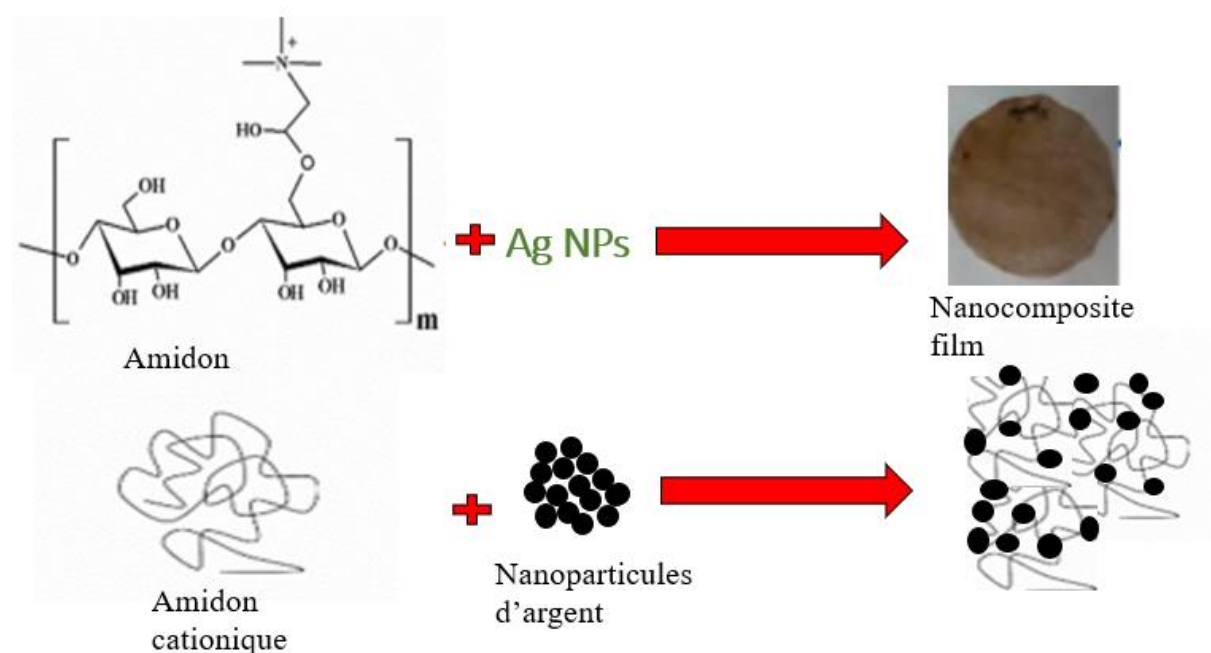


Figure.4. Présentation schématique de la méthode de préparation.



Figure.5. Photographies des films plastiques à base d'amidon thermoplastique.

III.3.1. Caractérisations des films plastiques : Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR)

Les spectres FT-IR de l'amidon thermoplastique et de ses nanocomposites sont représentés sur la **figure III.6 et III.7** respectivement.

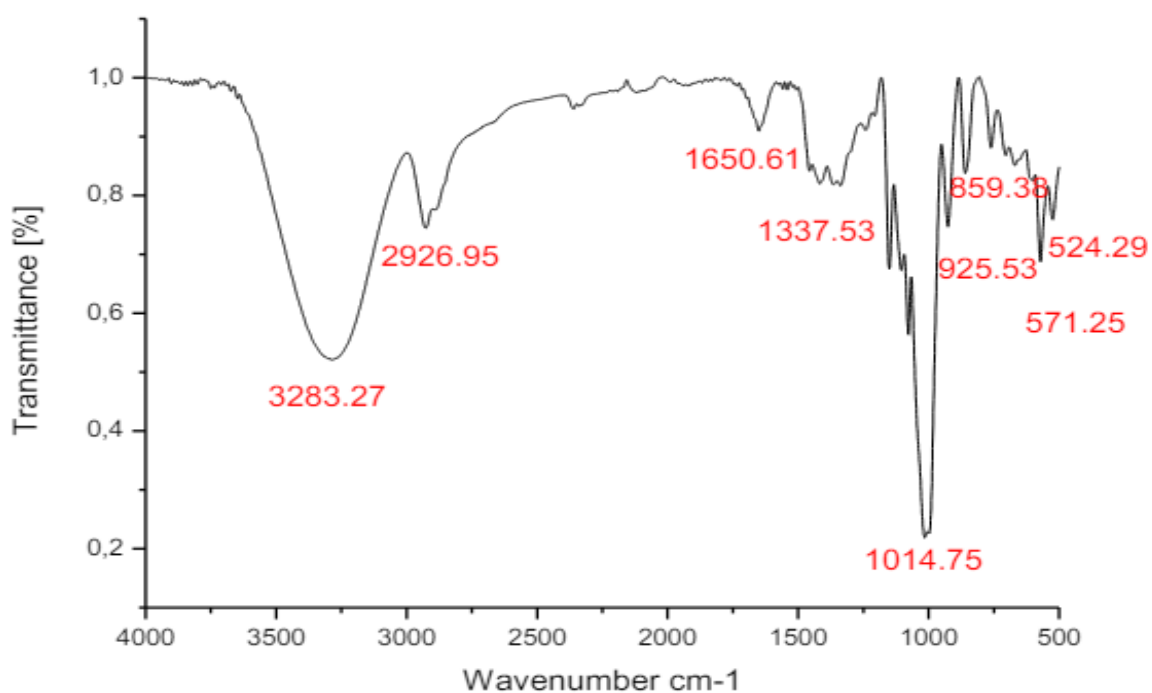


Figure.6. Spectre IRTF d'un film Am (4/2)

La spectroscopie IR-TF nous renseigne sur le groupement fonctionnel identifiant leurs bandes les transmittances.

On note dans tous les spectres des échantillons la présence d'un grand pic dans la gamme 3200- 3550 (cm^{-1}), ce qui indique le retour du groupement hydrolyse (O- H) vers le glycérol, et aussi l'apparition d'un pic dans le domaine 2850-2950 (cm^{-1}). Où il représente le groupe aliphatique (C- H).

Aussi, la présence d'un pic dans la gamme un groupe (C=C) aromatique, et aussi un pic dans la gamme 1250-1000 (cm^{-1}) indique un groupe(C-O-C) entre les unités, et un pic est apparu dans le champ 860-990(cm^{-1}) indiquant la présence de (C-H) aromatique, Où l'on note la différence et l'élargissement des pics selon chaque échantillon et les liens dans celui-ci.

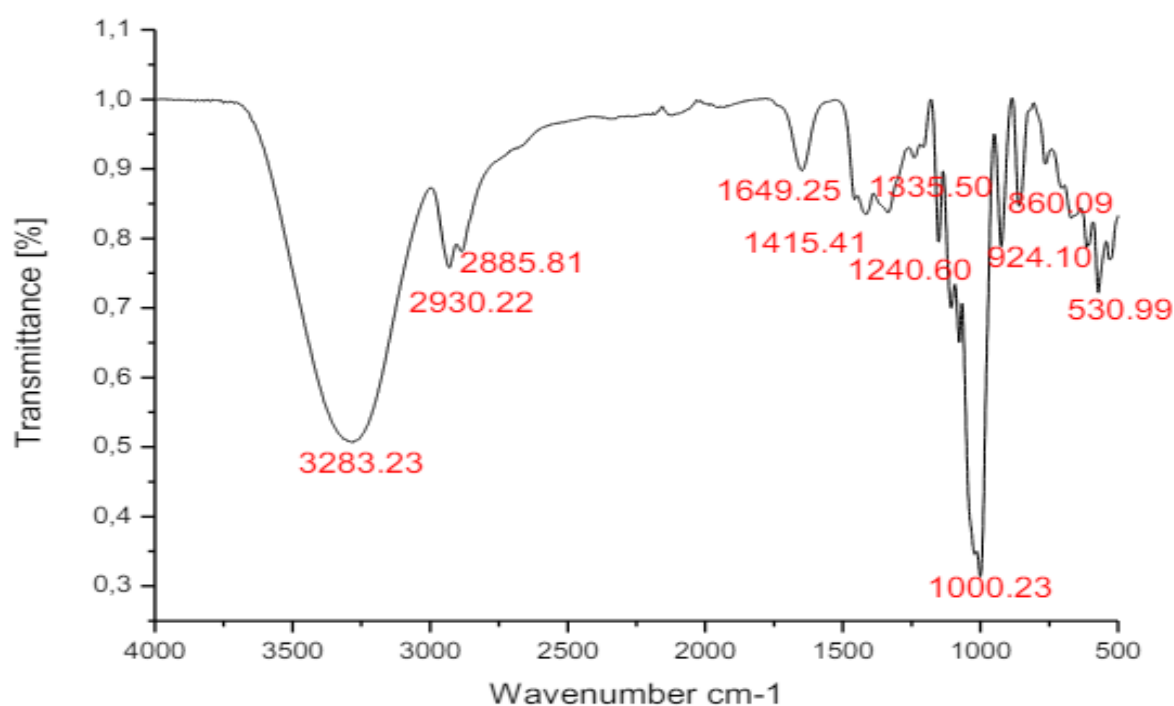


Figure.7. Spectre IRTF d'un film Am/AgNps

La spectroscopie IR-TF nous renseigne sur le groupement fonctionnel identifiant leurs bandes les transmittances.

On note dans tous les spectres des échantillons la présence d'un grand pic dans la gamme 3200- 3550 (cm^{-1}), ce qui indique le retour du groupement hydrolyse (O- H) vers le glycérol, et aussi l'apparition d'un pic dans le domaine 2850-2950 (cm^{-1}). Où il représente le groupe aliphatique (C- H).

Aussi, la présence d'un pic dans la gamme un groupe (C=C) aromatique, et aussi un pic dans la gamme 1250-1000 (cm^{-1}) indique un groupe(C-O-C) entre les unités, et un pic est apparu dans le champ 860-990(cm^{-1}) indiquant la présence de (C-H) aromatique, Où l'on note la différence et l'élargissement des pics selon chaque échantillon et les liens dans celui-ci.

Dans certains spectres d'échantillons fabriqués, nous remarquons une augmentation du pic (O-H) dans la gamme 3200-3350(cm^{-1}) et également une valeur dans la gamme 2850- 2950(cm^{-1}), qui indique la présence de (C-H), car il est expliqué que l'augmentation de les pic (O-H) indique la glycérine, et on remarque aussi une diminution du pic 1300(cm^{-1}) qui est pour (C-O-C) entre les unités, cela indique le début de la décomposition de l'échantillon et leur effet sur la température du soleil [14].

III.4. Etude de gonflement

Cette expérience a été réalisée en immergeant un gramme de chaque film dans un bécher contenant de l'eau distillée et en pesant la masse après chaque heure.

Les résultats de test de gonflement sont montrés dans les tableaux. Les résultats obtenus sont expliqués comme suit :

1/ Taux de gonflement : Amidon/AgNPs

Temps (1h)	0	1	2	3
Masse (g)	1	1.91	1.75	1.56

2/ Taux de gonflement : Amidon

Temps (1h)	0	1	2	3
Masse (g)	1	2.49	2.71	2.48

D'après ces résultats, on remarque une diminution de masse, ce qui indique la dégradation des films.

III.5. Applications des films actifs : développement de matériaux d'emballage alimentaire incorporés aux AgNPs

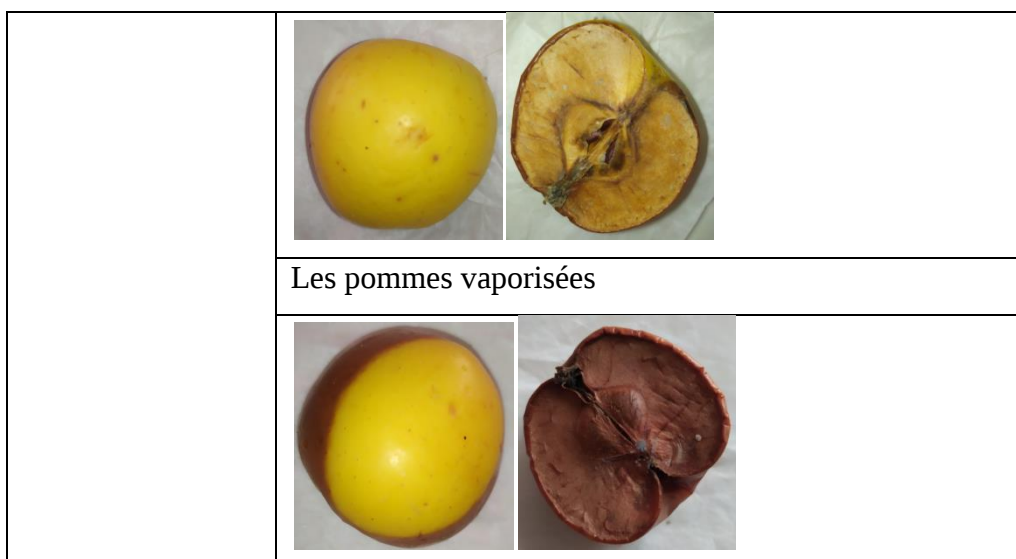
L'utilisation d'enrobages comestibles (EC) représente une approche émergente pour prolonger la durée de conservation des aliments hautement périssables, tels que les fruits et légumes frais et fraîchement coupés. Cette expérience porte notamment sur l'utilisation d'agents de renforcement dans des solutions filmogènes pour adapter les propriétés physicochimiques,

mécaniques et antimicrobiennes des revêtements composites (Amidon-AgNPs). L'analyse critique des avancées récentes contribue à une meilleure compréhension de l'impact de l'incorporation de nanoparticules complexes dans des matrices polymères sur l'amélioration des propriétés d'enrobage, ainsi que sur l'augmentation de la durée de conservation et de la qualité des fruits et légumes.

Tableau.3. Effet du revêtement et durée de stockage.

7 AVRIL	Les pommes Naturel	
		
	Les pommes immergées	
		
	Les pommes vaporisées	
		
13 AVRIL	Les pommes Naturel	
		
	Les pommes immergées	

		
	Les pommes vaporisées	
		
2 MAI	Les pommes Naturel	
		
	Les pommes immergées	
		
	Les pommes vaporisées	
		
9 MAI	Les pommes Naturel	
		
	Les pommes immergées	



Avec le stockage à température de réfrigérateur (5°C) avec l'enrobage Am-NPs, la durée de conservation des pommes a été prolongée jusqu'à 33 jours, tandis que la durée de conservation du pomme témoin n'a été prolongée que de 14 jours maximum. La couleur de la peau des pommes est passée du jaune au marron pour les pommes enrobées d'Am-AgNPs (après 33 jours de stockage) et les pommes non enrobés (après 14 jours de stockage). Initialement, tous les fruits étaient de couleur jaune uniforme. La couleur de la peau des fruits non enrobés a notamment évolué vers une couleur marronne (assez plus rapide que celle des fruits enrobés Am-AgNPs) et a finalement commencé à pourrir, affichant une couleur de peau marron-noire. Après 14 jours de stockage. Les fruits recouverts de Am-AgNPs ne sont jamais devenus marron, mais sont restés jaune, même jusqu'à 33 jours de stockage. Dans notre étude, il a été observé que pommes enrobées de Am-AgNPs conservaient (avec un changement partiel) leur couleur de peau pendant une période de 33 jours, à l'exception du pommes non enrobé (avec un changement brutal) (tableau 1).

Références

- [1] Ortega, F., Giannuzzi, L., Arce, V. B., & García, M. A. (2017). Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 70, 152-162.
- [2] Madhumitha, G., Fowsiya, J., Mohana Roopan, S., & Thakur, V. K. (2018). Recent advances in starch–clay nanocomposites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 23(4), 331-345.
- [3] Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., & Ng, P. K. (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(16), 5814-5822.
- [4] Rhim, J. W., Wang, L. F., & Hong, S. I. (2013). Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. *Food hydrocolloids*, 33(2), 327-335.
- [5] Kanmani, P., & Rhim, J. W. (2014). Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. *Food Hydrocolloids*, 35, 644-652.
- [6] Rhim, J. W., & Wang, L. F. (2014). Preparation and characterization of carrageenan-based nanocomposite films reinforced with clay mineral and silver nanoparticles. *Applied Clay Science*, 97, 174-181.
- [7] Omerović, N., Djisalov, M., Živojević, K., Mladenović, M., Vunduk, J., Milenković, I., ... & Vidić, J. (2021). Antimicrobial nanoparticles and biodegradable polymer composites for active food packaging applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 20(3), 2428-2454.
- [8] Ortega, F., Giannuzzi, L., Arce, V. B., & García, M. A. (2017). Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 70, 152-162.
- [9] Vigneshwaran, N., Nachane, R. P., Balasubramanya, R. H., & Varadarajan, P. V. (2006). A novel one-pot ‘green’ synthesis of stable silver nanoparticles using soluble starch. *Carbohydrate research*, 341(12), 2012-2018.
- [10] Kemp, W., & Kemp, W. (1991). Energy and the electromagnetic spectrum. *Organic spectroscopy*, 1-17.

- [11] Padma S. Vankar • Dhara Shukla, Biosynthesis of silver nanoparticles using lemon leaves extract and its application for antimicrobial finish on fabric, *Appl Nanosci*, 2:163–168. 2012.
- [12] Khan, M. A., Khan, T., & Nadhman, A. (2016). Applications of plant terpenoids in the synthesis of colloidal silver nanoparticles. *Advances in colloid and interface science*, 234, 132-141.
- [13] Kora, A. J., Sashidhar, R. B., & Arunachalam, J. (2010). Gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): a template for the green synthesis and stabilization of silver nanoparticles with antibacterial application. *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 670-679.
- [14] Brown, I. L., McNaught, K. J., Andrews, D., & Morita, T. (2000). Resistant starch: plant breeding, applications development and commercial use. *Advanced dietary fibre technology*, 399-412.

Afin de résoudre le problème de dégradation des plastiques. Actuellement, le secteur de l'emballage alimentaire est à la recherche d'emballages légers et biodégradables. Une stratégie efficace pour réduire le problème de la pollution plastique consiste à développer des matériaux biodégradables pouvant remplacer le plastique. Parmi tous les biopolymères, les films à base d'amidon sont considérés comme les plus prometteurs en raison de l'abondance et du faible coût de l'amidon. Les films à base d'amidon sont de nature biodégradable et comestible et peuvent donc être utilisés comme matériau d'emballage primaire dans l'industrie alimentaire. Ces dernières années, les applications de la nanotechnologie dans l'industrie alimentaire sont devenues plus évidentes en termes d'amélioration des propriétés physiques, de protection accrue contre la détérioration biologique et chimique et d'augmentation de la biodisponibilité.

L'utilisation de revêtement pour prolonger la durée de vie des aliments est une technique courante dans l'industrie alimentaire utilisée afin de résoudre le problème de gaspillage alimentaire. Ces revêtements peuvent avoir plusieurs fonctions, telles que la protection contre l'humidité, les microbes, les réactions chimiques indésirables et même l'oxydation. Le revêtement utilisé est le revêtement antimicrobien: certains revêtements contiennent des agents antimicrobiens qui aident à réduire la croissance des bactéries et des moisissures sur les aliments, prolongeant ainsi leur durée de conservation.

Le présent travail a pour objectif de développer un film biodégradable à partir de biopolymères (amidon et de glycérol) additionné de substances antibactériennes (nanoparticules) afin de prolonger la durée de vie des aliments.

L'analyse spectroscopique IR a confirmé la formation des nanoparticules. L'apparition de deux pics observés à 505 et 516 cm^{-1} attribués à la liaison Ag-O de l'oxyde d'argent. Nos résultats de caractérisation montrent que les nanoparticules d'argent ont été synthétisées avec succès.

Les films synthétisés à base d'amidon thermoplastique et de ses nanocomposites représentés sur la figure III.6 et III.7 ont été facilement démoulés. Ils sont transparents, minces, ductiles et résistants. Les tests spectroscopiques ont effectué des analyses qualitatives et quantitatives des échantillons, nous montrant les groupes fonctionnels qui définissent les bandes d'absorption et de transmission. Les résultats des tests de gonflement des films obtenus montrent une diminution de masse ce qui explique la faible résistance à l'eau et la haute biodégradabilité.

Après un test de conservation des pommes, les fruits sont restés en bon état pendant plus d'un mois (33 Jours) de conservation.

On peut conclure de la présente étude que l'Amidon et les nanoparticules Ag_2O pourraient être utilisées comme agent antibactérien efficace pour lutter contre le gaspillage alimentaire.

Résumé

Les problèmes environnementaux posés par les matériaux traditionnels ont conduit à l'adoption de matériaux d'emballage biodégradables comme alternative aux polymères conventionnels issus de produits pétrochimiques. Tous les indicateurs ont désigné l'amidon comme le principal biopolymère en raison de son accessibilité, de son efficacité et de son coût, combinant leurs utilisations pour l'emballage alimentaire. L'amidon présente une faible stabilité thermique et une faible résistance aux facteurs externes pendant le stockage, une grande fragilité et une nature hydrophile. Par conséquent, un traitement supplémentaire, physique, chimique ou enzymatique, est nécessaire pour modifier les propriétés de l'amidon natif et surmonter ses limites. L'un des développements récents les plus importants dans tous les domaines, en particulier la conception et la fabrication de produits, est la nanotechnologie. Cette technologie applique la science de la différence pour produire des produits innovants, pratiques et à petite échelle qui se distinguent par leur taille avancée. Il améliore également l'apparence et la sensation des produits industriels en contrôlant la matière ou la multiplicité à l'échelle atomique, où la matière est contrôlée à la plus petite échelle. Ce travail fournit des informations sur l'utilisation de l'amidon comme matière première pour la fabrication des biofilms et sur son exploitation pour prolonger la durée de conservation des emballages alimentaires.

Mots-clés : biopolymères, Amidon, les nanoparticules, les nanocomposites, emballage alimentaire.

المخلص

أدت القضايا البيئية التي تطرحها المواد التقليدية إلى اعتماد مواد التعبئة والتغليف القابلة للتحلل كبديل للبوليمرات التقليدية المشتقة من البتروكيماويات. وصفت جميع المؤشرات النشا بأنه البوليمر الحيوي الرائد نظرًا لسهولة الوصول إليه وفعالته وتكلفته، والجمع بين استخداماته في تغليف المواد الغذائية. يتمتع النشا بثبات حراري منخفض ومقاوم للعوامل الخارجية أثناء التخزين وهشاشة عالية وطبيعة محبة للماء. لذلك، هناك حاجة إلى معالجة إضافية، سواء كانت فيزيائية أو كيميائية أو إنزيمية، لتعديل خصائص النشا الأصلي والتغلب على حدوده. من أهم التطورات الحديثة في جميع المجالات، وخاصة تصميم وتصنيع المنتجات، هي تكنولوجيا النانو. تطبق هذه التكنولوجيا علم الاختلاف لإنتاج منتجات مبتكرة وعملية وصغيرة الحجم تتميز بحجمها المتقدم. كما أنه يحسن شكل ومظهر المنتجات الصناعية من خلال التحكم في المادة أو التعددية على المستوى الذري، حيث يتم التحكم في المادة على أصغر نطاق. يقدم هذا العمل معلومات عن استخدام النشا كمادة خام لصناعة الأغذية الحيوية واستغلالها لإطالة العمر الافتراضي لتغليف المواد الغذائية.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الحيوية، النشاء، الجسيمات النانوية، المركبات النانوية، تغليف الأطعمة.

Abstract

Environmental issues posed by traditional materials have led to the adoption of biodegradable packaging materials as an alternative to conventional polymers derived from petrochemicals. All indicators named starch as the leading biopolymer due to its accessibility, effectiveness and cost, combining their uses for food packaging. Starch has low thermal stability and resistance to external factors during storage, high fragility and hydrophilic nature. Therefore, additional processing, whether physical, chemical or enzymatic, is required to modify the properties of native starch and overcome its limitations. One of the most important recent developments in all fields, especially product design and manufacturing, is nanotechnology. This technology applies the science of difference to produce innovative, practical, small-scale products that stand out for their advanced size. It also improves the look and feel of industrial products by controlling matter or multiplicity at the atomic scale, where matter is controlled at the smallest scale. This work provides information on the use of starch as a raw material for the manufacture of biofilms and its exploitation to extend the shelf life of food packaging.

Keywords: Biopolymers, Starch, Nanoparticles, Nanocomposites, Food Packaging