

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة سعيدة الدكتور مولاي الطاهر

Université de Saïda Dr MOULAY TAHAR



كلية علوم الطبيعة والحياة

Faculté des Sciences de la nature et de la Vie

قسم البيولوجيا

Département de Biologie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Sciences biologiques

Thème :

Nanobiotechnologie des films bioplastiques antimicrobiens

Présentée par :

BECHAREF Feriel Soulef

Soutenu le :28/06/2026

Président

Mr.KEBIR Nasreddinne

MCA Université UMTS

Examineur

Mr. Allaouna mohamed

MCB Université UMTS

Rapporteur

Mr. BELLIL Yahia

MCA Université UMTS

Devant le jury composé de :

Remerciements

Nous remercions tout d'abord Allah le Tout-Puissant de nous avoir donné la force, la santé et la volonté de réaliser ce travail, en l'honneur de la lumière du savoir.

*Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrant, **Mr. Bellil Yahia**, pour son suivi rigoureux, sa patience et ses orientations éclairées tout au long de ce mémoire. Sa confiance et sa disponibilité nous ont été d'un secours précieux.*

Nous honorons et remercions les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et de l'enrichir par leurs critiques constructives.

Un grand merci à l'équipe du laboratoire et aux techniciens pour leur aide précieuse lors des expérimentations.

*Nous remercions également les enseignants et le personnel du Département de Biologie de la Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie de l'**Université de Saïda – Dr. Moulay Tahar** pour leur encadrement et la qualité de leur formation en Master.*

Enfin, merci à tous nos camarades de promotion pour les moments de partage, l'entraide et la belle ambiance de travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail,

À mes très chers parents, auxquels aucune dédicace ne saurait exprimer ma profonde reconnaissance, mon immense amour et mon profond respect. Merci pour votre patience infinie, vos sacrifices, votre soutien inconditionnel et vos précieux encouragements tout au long de mon parcours. Que ce travail soit le témoignage de ma gratitude et de mon affection éternelle.

À ma très chère mère, **Rachida**, mon modèle de tendresse et de dévouement. Merci pour tes prières, ta patience, tes encouragements et tous les sacrifices que tu as consentis pour mon bonheur et ma réussite. Ta présence et ton amour ont toujours été ma plus grande force. Que Dieu te protège, te garde en bonne santé et te comble de bonheur. Je t'aime infiniment

À mon cher frère, **Islem**, pour son amour, son soutien et ses encouragements constants. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

À ma chère sœur, **Hayam**, que j'aime très fort. Je lui souhaite une vie remplie de bonheur, de réussite et d'épanouissement.

À mes très chères amies, **Bouchra, Maroua et Oumaima**, pour leur amitié sincère, leur présence à mes côtés et leur soutien sans faille durant les moments les plus difficiles comme les plus heureux.

À tous mes collègues et amis, en souvenir des beaux moments partagés et avec mes plus sincères remerciements.

À tous ceux qui m'ont aidée, soutenue et encouragée de près ou de loin dans la réalisation de ce mémoire, je dédie ce travail avec une profonde gratitude.

BECHAREF FERIEL SOULEF

Table des matières

Liste des figures.....	12
Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
Introduction Générale	1
Problématique	1
Objectif Principal.....	1
Structure du Mémoire	2
PARTIE II.	3
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
Chapitre I.....	Erreur ! Signet non défini.
Généralités sur les bioplastiques et les polymères naturels	4
Tableau 1 : Historique des bioplastiques.....	7
2. Terminologie des bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés.....	8
2.1 Bioplastiques.....	8
2.2 Bioplastiques biodégradables.....	9
2.3. Bioplastiques biodégradables.....	10
2.5. Bioplastiques biosourcés.....	12
3. Les bioplastiques pour l'emballage alimentaire	13
4. Classification des bioplastiques	13
4.2 Exemples d'emballages alimentaires fabriqués avec des bioplastiques.....	14
4.3 Bioplastiques naturels issus directement de la biomasse.....	15
4.4 Bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne	16
4.5 Bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables	16
4.6 Bioplastiques pétrochimiques biodégradables	16
4.6 Bioplastiques biodégradables.....	17

4.7 Générations de bioplastiques biosourcés	17
5. Capacités mondiales de production des bioplastiques.....	18
6. Commercialisation du bioplastique.....	19
7. Propriétés et caractéristiques générales des bioplastiques.....	19
8. Applications des bioplastiques	20
9. Avantages et inconvénients des bioplastiques	21
9.1 Avantages.....	21
9.2 Inconvénients :	21
10. Développement des bioplastiques	22
II. Les polymères.....	22
I. Définition.....	22
2. Types de polymères.....	22
1. Découverte	23
1.2 - Structure chimique.	23
1.3 Disponibilité de la chitine	24
1.4 Désacétylation de la chitine pour obtenir le chitosane :	25
1.5 Propriétés du chitosane :	27
1.6 Principales applications du chitosane :	29
2. Alginate :	31
2.1 Composition chimique de l'alginate :	32
3. Amidon.....	33
3.1. Sources d'amidon.....	33
3.1.1. Pomme de terre	33
3.1.2. Pain blanc	34
3.1.3. Autres sources végétales	34
3.2. Comparaison des sources	35
3.3. Enjeux sous-jacents à la sélection des sources d'amidon	36
3.4. Structure macromoléculaire et caractéristiques physico-chimiques de l'amidon	36
3.5 Typologies des bioplastiques à base d'amidon	37
3.6. Amidon thermoplastique (TPS).....	37
3.7. Applications sectorielles et verrous technologiques.....	38

3. Glycérol	38
3.1 L'impact du glycérol en tant qu'agent plastifiant	38
3.2 Analyse des propriétés mécaniques et transitionnelles	39
3.3 Limites associées : Sensibilité hygroscopique	39
4/ La gélatine	40
4.2. Structure et propriétés de la gélatine	40
5. Distribution et origines de la production mondiale de gélatine	42
6. Le rôle de la gélatine (Dans les bioplastiques)	43
7. Utilisation de la gélatine	43
Chapitre II	45
Nanoparticules et nanocomposites à base de polymères naturels	45
1. L'univers nanométrique : concepts et fondements	46
.2. Clarification conceptuelle et réglementaire des nanomatériaux	47
3. Les nano-objets et critères de dimensionnalité	47
4. Architecture structurale et propriétés des nanoparticules	48
5. Stratégies de synthèse des nanoparticules	50
5.1. L'approche descendante (Top-Down) : Mécanismes et techniques physiques..	50
5.2. L'approche ascendante (Bottom-Up) : Mécanismes chimiques et biologiques .	51
.6. Horizons applicatifs et transversalité des nanomatériaux	52
Divers domaines d'application des nanoparticules :	53
7. Les nanoparticules d'argent (AgNPs)	56
7.1. Définition et spécificités structurales	56
7.2. Propriétés physico-chimiques et optiques des nanoparticules d'argent	57
7.3. Activité biologique et mécanismes d'action antimicrobienne	58
7.4. Phyto-synthèse et approche éco-compatible des nanoparticules d'argent.....	59
7.5. Propriétés et activités biologiques des nanoparticules d'argent	59
7.6. Applications industrielles et essor commercial des nanoparticules d'argent	61
7.7. Utilisation médicale des nanoparticules d'argent :	62
Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)	63
I.8.1. Généralités	63
I.8.2. Méthodes biologiques de synthèse des nanoparticules de ZnO.....	64
I.8.3. Applications des nanoparticules d'oxyde de ZnO	64

I.9. Techniques de caractérisation des nanoparticules (NPs)	65
I.9.1 Spectroscopie UV-visible	65
I.9.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	65
I.9.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).	65
I.9.4. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS).....	66
Les nanoparticules de cuivre L'oxyde de cuivre (CuO) NPs	66
I.5.1. Définition	66
I.5.3. Applications de l'oxyde de cuivre : Photocatalyse :	66
Matériels et méthodes	72
Introduction.....	74
Objectif du chapitre.....	74
Bioplastique à base de polymères naturelles	74
Protocole 01 :	74
Le film bioplastique a été préparé selon la méthode de coulage (<i>casting method</i>).....	74
Protocole 02 :	76
2. Préparation du film bioplastiques à base d'amidon et d'alginate de sodium	76
Préparation des films bioplastiques nanocomposites a base des polymères naturels et nanoparticule de ZnO :	77
3.1. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)	77
Protocole 03 :	80
3.2. Préparation des bioplastiques à base d'amidon, de chitosane et de nanoparticules de ZnO.....	80
Préparation des bioplastiques à base de chitosane + d'alginate de sodium + nanoparticules de ZnO	81
Protocole 04 :	82
Préparation de la solution de chitosane	82
Conservation des bioplastiques.....	83
Évaluation de l'activité antimicrobienne des bioplastiques	83
Préparation des inoculums microbiens et ensemencement	83
Test de l'activité antimicrobienne des bioplastiques	84
Évaluation de l'activité antimicrobienne des nanoparticules ZnO(méthode de diffusion sur disque).....	85
Partie IV.....	89

Résultats et discussion	89
1. Synthèse des Nanoparticules d'Oxyde de Zinc (ZnO)	90
2. Lecture des valeurs d'absorbance	91
2.1. Discussion des résultats	92
3. Films Bioplastiques Simples (Protocoles 01 et 02)	93
Figure 36 : Film bioplastique formés, a : chitosane/gélatine ; b et c : Amidon/alginate	Erreur ! Signet non défini.
4. Nanocomposites Hybrides avec ZnONPs (Protocoles 03 et 04)	93
5. Evaluation de l'Activité Antimicrobienne	94
6. Évaluation de l'Activité Antimicrobienne par microdilution sur microplaque	95
PARTIE CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	97
Conclusion Générale : Vers une Nouvelle Génération de Biomatériaux.....	98
PARTIE	100
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	100
PARTIE ANNEXES	122

Liste des abréviations

ALG : Alginate de sodium

Am : Amidon

BN : Bouillon nutritif

CaCl₂ : Chlorure de calcium

CS : Chitosane

CS/ALG/ZnO : Film bioplastique à base de chitosane, d'alginate de sodium et de nanoparticules d'oxyde de zinc

CS/Am/ZnO : Film bioplastique à base de chitosane, d'amidon et de nanoparticules d'oxyde de zinc

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier)

MH : Mueller-Hinton Agar

NaOH : Hydroxyde de sodium

NPs : Nanoparticules

rpm : Révolutions par minute

UV : Ultraviolet

v/v : Volume par volume

m/v : Masse par volume

Zn : Zinc

ZnO : Oxyde de zinc

°C : Degré Celsius

mg : Milligramme

mL : Millilitre

µL : Microlitre

µm : Micromètre

E. coli : *Escherichia coli*

P. aeruginosa : *Pseudomonas aeruginosa*

S. aureus : *Staphylococcus aureus*

B. subtilis : *Bacillus subtilis*

Candida spp. : Espèces du genre *Candida*

Liste des tableaux

<u>Tableau 1 : Historique des bioplastiques.</u>	16
<u>Tableau 2: Liste de quelques bioplastiques extraits directement de la biomasse</u>	23
<u>Tableau 3: teneur en chitine par espèces(Ramade F, 2000).....</u>	33
<u>Tableau 4: Propriétés du chitosane(Cauchie H-M; 2002).....</u>	36
<u>Tableau 5: principales applications du chitosane(Monfort-Windels F, 2004).....</u>	36
<u>Tableau 6: Quelques utilisations des alginates(Vincent Palluault, 2010).....</u>	38
<u>Tableau 7 : Comparaison des sources d'amidon.....</u>	41
<u>Tableau 8 : Divers domaines d'application des nanoparticules(08).....</u>	57
<u>Tableau 9 : Analyse spectrophotométrique des nanoparticules de ZnO formés.....</u>	97

Liste des figures

<u>Figure 1 :Matrice des bioplastiques.(Tiré de preventpack, 2012)</u>	19
<u>Figure 2 :Schéma simplifié du processus de biodégradation d'un bioplastique .(Tiré de Recyc-Québec, 2007)</u>	20
<u>Figure 3 :Cycle du carbone .(Tiré de Yezza, 2012)</u>	22
<u>Figure 4 :Classification des bioplastiques.(Modifié de Legros et al., 2011)</u>	23
<u>Figure 5 :La biodégradation des bioplastiques</u>	26
<u>Figure 6 :Capacités mondiales de production de bioplastiques d'ici 2024. (03).</u>	27
<u>Figure 7 :capacités de production mondiales des bioplastiques 2024-2029.(03)</u>	28
<u>Figure 8 :Applications pour les bioplastiques..(Randriamihoatra JN, 2010)</u>	29
<u>Figure 9 :Structure chimique de la chitosane (Benaissa E,2012)</u>	33
<u>Figure 10 :Procédé d'obtention du chitosane à partir de carapace de crustacées(Rinaudo M,et all 2019)</u>	35
<u>Figure 11 :La désacétylation enzymatique et chimique de la chitine.(Khanafari A,et all 2008)</u>	36
<u>Figure 12 :Monomères de la chaine Alginate β-D-mannuronate (M)et α-L-guluronate (G).</u> .40	
<u>Figure 13 :Principaux niveaux de structure de l'amidon.(l'actualité chimique - octobre 2016)</u>	44
<u>Figure 14 :Le glycérol est un composé de formule $C_3H_8O_3$:(© logos2012, Adobe Stock).</u> 46	

<u>Figure 15 :Organisation des fibres de collagène(Vicky Earle, 2013)</u>	47
<u>Figure 16: Echelle nanoscopique dans le nano-monde.</u>	53
<u>Figure 17:illustration de la classification des nanoparticules en fonction de leur composition, de leur dimensionnalité, de leurs phases, de leur dispersion et de leur origine.(R. Augustine,et al., 2014)</u>	55
<u>Figure 18:les applications des nanoparticules.(07)</u>	58
<u>Figure 19:: l'argent(Al Foucault,et al., 2014) et nanoparticule d'argent(JC Nathan, 2015).</u> ..	62
<u>Figure 20:Nano Zinc Oxide (ZnO) Powder(09)</u>	68
<u>Figure 21: nanoparticule de cuivre poudre</u>	71
<u>Figure 22 :Applications d'oxyde de cuivre</u>	72
Figure 23 :La gélatinisation de l'amidon.....	77
Figure 24 :Le mélange coulé dans les boites	77
Figure 25 :Les étapes de préparation les nanoparticules ZnO	79
Figure 26 :Récupération et séchage du Nanoparticule ZnO	79
Figure 27 : Les étapes de préparation bioplastique à base de nanoparticule ZnO + chitosane + amidon.....	81
Figure 28:Stérilisation des bioplastique sous UV	85
Figure 29 :Test de l'activité antimicrobienne des bioplastiques.....	85
Figure 30: Préparation de la série de dilutions.....	86
Figure 31 :l'activité antimicrobienne des nanoparticules ZnO	87
Figure 32: Dispositif expérimental de microdilution en microplaque pour la détermination de l'activité antimicrobienne des nanoparticules de ZnO.....	88
Figure 33 :Nanoparticules de Zn en préparation.....	90
Figure 34 :Film bioplastique formés, a : chitosane/gélatine ; b et c : Amidon/alginate.....	93

Figure 35 :Film bioplastique renforcé après incorporation des nanaoparticules de ZnO ; a et b : 100mg de ZnONPs ; c et d : 60mg de ZnONPs.....94

Figure 36: Activité antimicrobienne des films bioplastiques renforcés les nanoparticules de ZnO ; a : *E.coli*, b : *S. aureus*, c et d : *Ps. aeruginosa*, e : *C. albicans*95

Résumé

La dépendance aux plastiques pétrochimiques a engendré une crise écologique majeure. Si les polymères naturels (chitosane, amidon, alginate) offrent une alternative biodégradable, leur instabilité structurelle et leur sensibilité à l'humidité freinent leur utilisation industrielle. Ce travail explore comment la nanobiotechnologie peut pallier ces faiblesses. L'objectif est de concevoir et de caractériser des bioplastiques nanocomposites renforcés par des nanoparticules de ZnO afin d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques et de valider leur efficacité antimicrobienne face à des pathogènes. La démarche expérimentale repose sur une approche "Bottom-up" pour synthétiser des nanoparticules de ZnO par précipitation chimique. Les films sont élaborés par la méthode de coulage (*casting method*) à partir de diverses matrices (chitosane/gélatine, amidon/alginate). L'activité antimicrobienne est évaluée par diffusion sur disque et microdilution (CMI) contre *E. coli*, *S. aureus* et *P. aeruginosa*. L'incorporation de nanoparticules (particulièrement à 100 mg) agit comme un renfort structural et confère des propriétés biocides significatives. Les tests montrent des zones d'inhibition claires, confirmant que le ZnO perturbe le métabolisme respiratoire bactérien et induit un stress oxydatif. Ce travail démontre que l'intégration de nano-objets biocompatibles permet de créer des emballages actifs performants. Ces nanobiomatériaux s'inscrivent dans une stratégie d'économie circulaire en valorisant des déchets agroalimentaires.

Mots-clés : Nanobiotechnologie, bioplastiques, chitosane, nanoparticules de ZnO, activité antimicrobienne, biodégradabilité.

Abstract

Massive dependence on petrochemical plastics has led to an unprecedented ecological crisis. Although natural polymers (chitosan, starch, alginate) represent ecological alternatives, their structural instability and high moisture sensitivity limit their industrial deployment. This study aims to design and characterize bioplastic nanocomposites reinforced with ZnO nanoparticles to enhance their physicochemical properties and validate their antimicrobial efficacy against pathogens for active packaging and biomedical applications. ZnO nanoparticles were synthesized via a chemical precipitation method. Bioplastic films were prepared using the solvent casting method from various matrices, including chitosan/gelatin and starch/alginate (cross-linked with CaCl_2). Antimicrobial activity was assessed using disk diffusion and microdilution (MIC) methods against *E. coli*, *S. aureus*, and *P. aeruginosa*. The incorporation of nanoparticles provides structural reinforcement and significant biocidal properties. Results highlight clear inhibition zones, confirming that ZnO nanoparticles induce oxidative stress and disrupt bacterial membrane integrity. Nanobiotechnology provides a concrete solution to the paradox of natural biopolymers by creating high-performance hybrid materials. These materials support circular economy strategies by utilizing food waste derivatives.

Keywords: Nanotechnology, bioplastics, chitosan, ZnO nanoparticles, antimicrobial activity, biodegradability

ملخص

أدت التبعة للبستيك البتروكيماوي إلى أزمة بيئية كبرى. وعلى الرغم من أن البوليمرات الطبيعية (الشيتوزان، النشا، الألبينات) توفر بدائل حيوية، إلا أن استقرارها الهيكلي الضعيف وحساسيتها للرطوبة يعيقان استخدامها الصناعي. تهدف هذه الدراسة إلى تصميم وتوصيف مواد بلاستيكية حيوية نانوية معززة بجزيئات أكسيد الزنك (ZnO) لتحسين خصائصها الفيزيائية والكيميائية والتحقق من فعاليتها المضادة للميكروبات ضد مسببات الأمراض. تم تصنيع جزيئات ZnO النانوية باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي. كما تم تحضير الأغشية البلاستيكية الحيوية باستخدام طريقة "الصب (casting) method) من مصفوفات مختلفة مثل الشيتوزان/الجيلاتين والنشا/الألبينات. تم تقييم النشاط المضاد للميكروبات بواسطة طرق الانتشار و "التركيز المثبط الأدنى" ضد بكتيريا *E. coli* و *S. aureus* و *P. aeruginosa*، أدى دمج الجزيئات النانوية (خاصة بتركيز 100 مجم) إلى تعزيز الهيكل المادي للأغشية ومنحها خصائص قوية مضادة للجراثيم [49، 286]. أظهرت الاختبارات مناطق تثبيط واضحة، مما يؤكد قدرة ZnO على إحداث إجهاد تأكسدي وتعطيل التمثيل الغذائي البكتيري. أثبت هذا العمل أن تكنولوجيا النانو الحيوية تسمح بتجاوز عيوب البوليمرات الطبيعية لإنشاء مواد تغليف ذكية وفعالة. تتماشى هذه المواد مع استراتيجيات الاقتصاد الدائري من خلال تلبية النفايات الغذائية.

الكلمات المفتاحية: التكنولوجيا الحيوية النانوية، البلاستيك الحيوي، الشيتوزان، جزيئات ZnO النانوية، النشاط المضاد للميكروبات، التحلل الحيوي.

PARTIE I INTRODUCTION

Introduction Générale

Depuis la fin du XXe siècle, la dépendance massive aux plastiques conventionnels issus de la pétrochimie a engendré une crise écologique sans précédent, marquée par l'accumulation de déchets récalcitrants dans les écosystèmes terrestres et marins (Asgher et al., 2023). Face à l'urgence climatique, la recherche scientifique s'est orientée vers le développement de bioplastiques, élaborés à partir de polymères naturels renouvelables tels que l'amidon, le chitosane ou la gélatine.

L'actualité du secteur témoigne d'une croissance fulgurante, avec une capacité mondiale de production de bioplastiques devant passer de **2,47 millions de tonnes en 2024 à 5,73 millions de tonnes d'ici 2029**. Cette transition s'inscrit dans une stratégie d'économie circulaire, visant à valoriser les déchets agroalimentaires (épluchures de pomme de terre, pain gaspillé) pour en extraire des polysaccharides de haute valeur (Zhu et al., 2024). Cependant, bien que biodégradables, ces biopolymères souffrent de limites intrinsèques, notamment des propriétés mécaniques restreintes et une forte sensibilité à l'humidité, ce qui freine leur déploiement industriel (Ramesh et al., 2025).

C'est ici que la **nanobiotechnologie** offre des perspectives innovantes par l'incorporation de nanoparticules (AgNPs, ZnONPs, CuONPs) au sein des matrices polymériques pour créer des nanocomposites hybrides. Ces nano-objets améliorent non seulement la résistance thermique et physique des films, mais leur confèrent également des propriétés fonctionnelles majeures, telles qu'une activité antimicrobienne, antioxydante ou photocatalytique (Kumar et al., 2024).

Problématique

Le défi majeur réside dans le « **paradoxe des biopolymères naturels** » : s'ils représentent l'alternative écologique idéale, leur instabilité structurelle et leur perméabilité aux gaz limitent leur utilisation pour la conservation prolongée ou la protection biomédicale (Vilela et al., 2024). La problématique de ce travail est donc de déterminer comment l'intégration synergique de nanomatériaux peut pallier ces faiblesses pour concevoir des emballages actifs ou des dispositifs médicaux performants et durables.

Objectif Principal

L'objectif central de ce mémoire est de concevoir et de caractériser des bioplastiques nanocomposites à base de polymères naturels renforcés par des nanoparticules métalliques. Il s'agit d'évaluer l'impact de ces charges nanométriques sur les propriétés physico-chimiques des films et de valider leur **efficacité antimicrobienne** face à des pathogènes, en vue d'applications dans l'emballage actif ou la biomédecine.

Structure du Mémoire

Le présent travail est articulé autour de quatre sections majeures :

- **Section I : Généralités sur les bioplastiques et les polymères naturels.** Cette partie définit les concepts de biodégradabilité et de compostabilité et détaille les caractéristiques des polymères de référence (amidon, chitosane, alginate et gélatine) ainsi que leurs sources de valorisation.
- **Section II : Nanoparticules et nanocomposites.** Ce chapitre explore le "nano-monde", les stratégies de synthèse (Approches *Top-down* et *Bottom-up*) et les propriétés spécifiques des nanoparticules d'argent, de zinc et de cuivre intégrées dans
- **Section III : Préparation des bioplastiques et synthèse des nanoparticules.** Cette section présente les protocoles de préparation des bioplastiques à base de différents polymères, la synthèse des nanoparticules, .
- **Section IV : Résultats et discussions.** présente les résultats obtenus, suivis d'une discussion avec les derniers avancés
-

**PARTIE II :
SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE**

Chapitre I :Généralités sur les bioplastiques et les polymères naturels

Généralités sur les bioplastiques et les polymères naturels

Dans un contexte mondial marqué par une prise de conscience croissante des enjeux environnementaux, la pollution plastique constitue aujourd'hui l'un des défis écologiques majeurs. Les plastiques conventionnels, majoritairement issus des ressources fossiles, présentent une faible biodégradabilité, favorisant ainsi leur accumulation dans les milieux terrestres et marins et provoquant des impacts néfastes sur l'environnement et la santé humaine (Shen et al., 2020). Face à cette problématique, les bioplastiques apparaissent comme une alternative durable et innovante.

Produits à partir de ressources renouvelables, notamment des polymères naturels tels que l'amidon, la cellulose ou le chitosane, ces matériaux offrent des avantages importants, parmi lesquels la biodégradabilité, la biocompatibilité et une réduction significative de l'empreinte carbone (Nanda & Berruti, 2021). Le développement des bioplastiques s'inscrit ainsi dans une stratégie de transition vers une économie circulaire et une gestion plus responsable des ressources naturelles (El-Naggar et al., 2024).

Les polymères naturels occupent une place essentielle dans la fabrication des bioplastiques en raison de leur abondance, de leur caractère renouvelable et de leurs propriétés fonctionnelles intéressantes. Ces biomatériaux sont largement étudiés pour diverses applications industrielles, notamment dans les domaines de l'emballage alimentaire, de la biomédecine et de l'agriculture (Kumar & Ghoshal, 2022).

Les films biodégradables élaborés à partir de polymères naturels présentent également un fort potentiel pour remplacer les matériaux plastiques conventionnels grâce à leurs propriétés mécaniques et barrières adaptées (Singh et al., 2022).

Ainsi, ce chapitre a pour objectif de présenter les notions fondamentales relatives aux bioplastiques, leurs différentes catégories, leurs fonctions ainsi que leurs principaux domaines d'application, tout en mettant l'accent sur le rôle des polymères naturels dans la conception de matériaux durables et respectueux de l'environnement. (01)

TABLEAU 1 :HISTORIQUE DES BIOPLASTIQUES.

Année		Développement
1992		Metabolix, une société experte en biosciences, a proposé des solutions pour répondre aux normes internationales relatives aux plastiques, produits chimiques et à l'énergie.
2000		Metabolix a initié des projets de recherche dans le but de créer des cultures industrielles génétiquement modifiées pour la production de bioplastiques.(A.Allout, Daddi baba, 2022)
2005		Dans l'optique de simplifier la fabrication de bioplastiques, Toyota a mis en place une usine pilote à l'établissement Hirose, situé dans la commune de Toyota au Japon.(A.Allout, Daddi baba, 2022)
2006		Un partenariat a été établi entre Unatika Ltd et LONDON-NEC pour développer un bioplastique renforcé à partir de fibres issues de la plante Kenaf, visant à réduire l'empreinte environnementale des téléphones portables.(A.Allout, Daddi baba, 2022)
2010		La fabrication de bioplastiques Cardia en Malaisie (CBMM) a été développée pour créer des produits en matière bioplastique.(A.Allout, Daddi baba, 2022)

2. Terminologie des bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés

Ce chapitre clarifie et différencie les termes **bioplastique**, **biodégradable**, **compostable** et **biosourcé**. Il présente aussi diverses définitions issues de normes, d'organismes et du milieu scientifique pour illustrer leur usage actuel.

2.1 Bioplastiques

L'usage du terme *bioplastique* manque d'uniformité. Selon *Sciences et Avenir*, c'est un néologisme industriel englobant des plastiques très variés en composition et en impact écologique (Mulot, 2007).

Les bioplastiques sont des matériaux **biosourcés et/ou biodégradables**. En tant que matériaux innovants du 21^e siècle, leur production et usage croissent mondialement. Ils sont fabriqués à partir de ressources renouvelables comme le **maïs**, les **sucres**, les **pommes de terre** et des résidus de fruits et légumes.

Les définitions varient : certains limitent le terme aux polymères biodégradables (Smith, 2005), d'autres y ajoutent les polymères biosourcés (Yu, 2009). Par exemple, le Sustainable Biomaterials Collaborative (SBC) définit les bioplastiques comme des plastiques composés à **100 % de carbone issu de ressources renouvelables** (SBC, 2012).

Pour ce travail, une définition large est adoptée, incluant deux aspects :

- L'origine de la matière première (**biosourcée**)
- La gestion de la fin de vie (**biodégradable et compostable**)

Cela donne trois catégories principales :

- Plastiques biodégradables issus de ressources renouvelables
- Plastiques biodégradables issus de ressources non renouvelables (fossiles)
- Plastiques non biodégradables issus de ressources renouvelables

Cette définition est soutenue par plusieurs organismes reconnus comme **European Bioplastics**, **Metabolix**, et le cabinet de conseil **Smithers Pira** (Pierce, 2011).

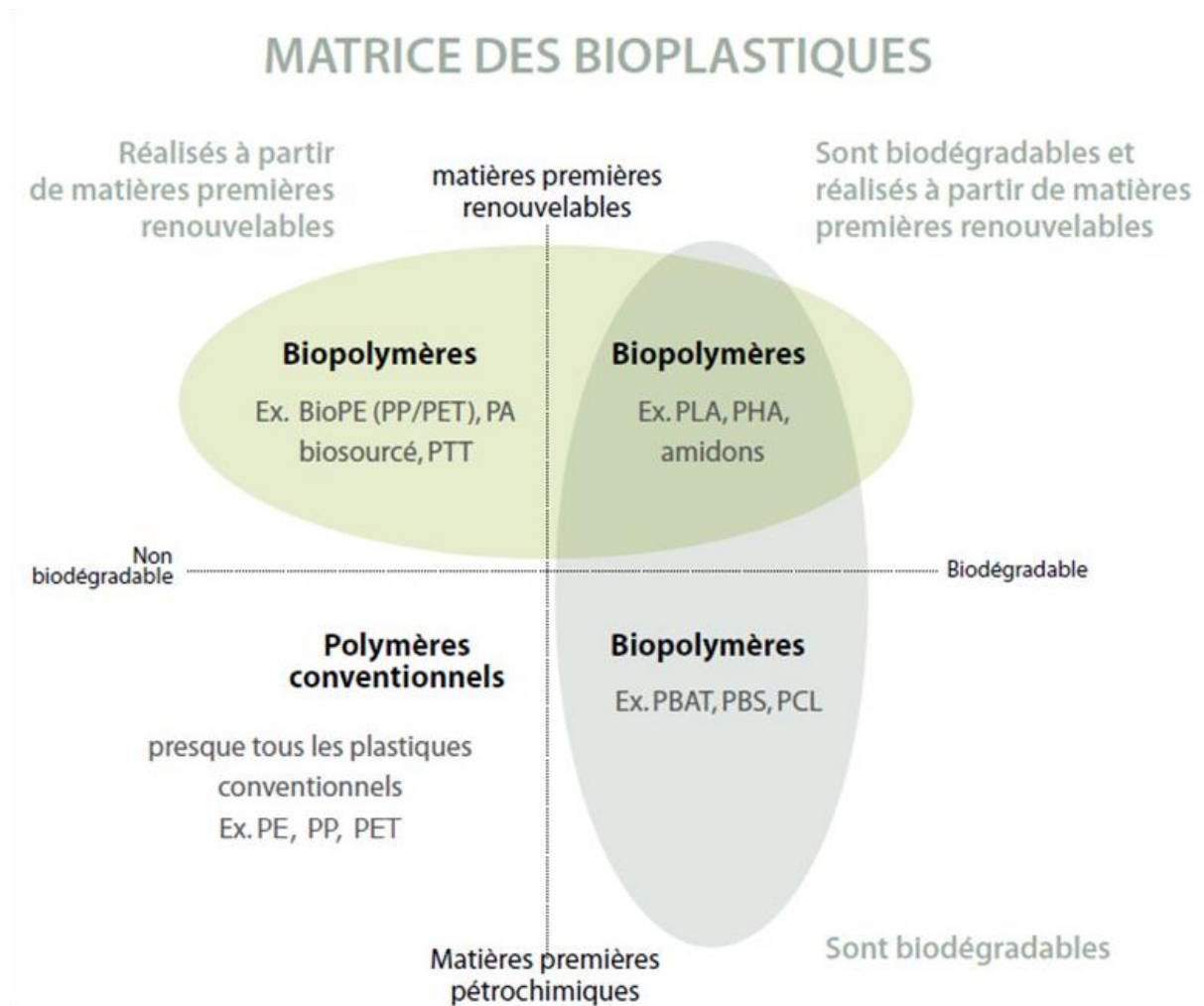


FIGURE 1 MATRICE DES BIOPLASTIQUES. (TIRE DE PREVENTPACK, 2012)

2.2 Bioplastiques biodégradables

La **biodégradabilité** des plastiques est encadrée par des normes strictes. Selon la norme **ASTM D6400**, un plastique biodégradable est un matériau pouvant être dégradé par des **microorganismes naturellement présents dans l'environnement** (bactéries, champignons, algues) (ASTM, 2012).

Lorsque la biodégradation se produit en présence d'oxygène, les produits finaux sont le **dioxyde de carbone**, l'eau, des composés inorganiques et de la biomasse (Recyc-Québec, 2007). Le terme biodégradable concerne donc la **gestion de la fin de vie** du bioplastique.

La dégradation des bioplastiques biodégradables se fait généralement en deux étapes (Smith, 2005) :

- **Dégradation primaire** : fragmentation des longues chaînes moléculaires en fragments plus petits par hydrolyse ou oxydation.
- **Biodégradation finale** : assimilation de ces fragments par les microorganismes.

Cette séquence est illustrée à la figure

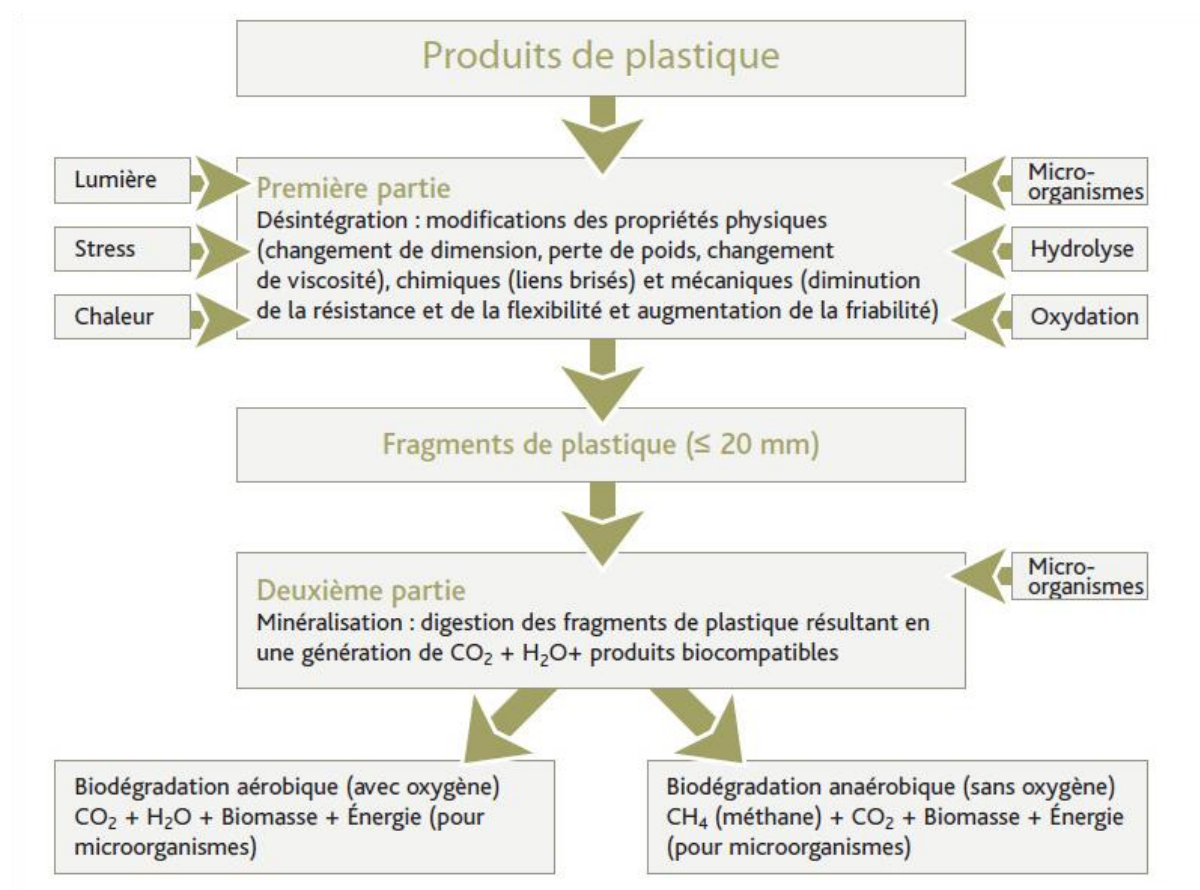


FIGURE 2 SCHEMA SIMPLIFIE DU PROCESSUS DE BIODÉGRADATION D'UN BIOPLASTIQUE .(TIRE DE RECYC-QUEBEC, 2007)

2.3. Bioplastiques biodégradables

La **biodégradabilité** des plastiques est définie par des normes précises. La norme **ASTM D6400** décrit un plastique biodégradable comme un matériau dégradé par l'action de **microorganismes naturels** (bactéries, champignons, algues) présents dans l'environnement (ASTM, 2012).

En présence d'oxygène, la biodégradation produit principalement du **dioxyde de carbone**, de l'**eau**, des composés inorganiques et de la biomasse (Recyc-Québec, 2007). Ce terme se réfère à la gestion de la fin de vie du bioplastique.

La biodégradation suit deux étapes (Smith, 2005) :

- **Dégradation primaire** : fragmentation des longues chaînes moléculaires par hydrolyse ou oxydation.
- **Biodégradation finale** : assimilation des fragments par les microorganismes.

La vitesse et l'efficacité de la biodégradation dépendent de facteurs environnementaux comme la **température**, l'**humidité**, la présence d'**oxygène**, le **pH** et la structure chimique du polymère (Kale et al., 2007). Des conditions défavorables peuvent ralentir la dégradation.

Il est important de distinguer la biodégradation biologique des bioplastiques des plastiques dits **oxo-dégradables** ou **oxo-biodégradables**. Ces derniers contiennent des additifs métalliques favorisant une fragmentation chimique par oxydation, mais leur biodégradation finale par les microorganismes n'est pas prouvée, ce qui peut entraîner une accumulation de résidus dans l'environnement (European Bioplastics, 2009, Mulot, 2007). Contrairement à cela, la biodégradation des bioplastiques ne laisse aucun résidu.

2.4. Bioplastiques compostables

La **compostabilité** est aussi régie par des normes, notamment la norme **ASTM D6400**, qui définit un plastique compostable comme un matériau qui se dégrade biologiquement lors du compostage, produisant du CO₂, de l'eau, des composés inorganiques et de la biomasse, sans résidus toxiques visibles ou identifiables (Recyc-Québec, 2005).

La compostabilité inclut une notion de **temps** : un bioplastique biodégradable n'est pas nécessairement compostable, mais un bioplastique compostable est toujours biodégradable.

La norme européenne **EN 13432** impose plusieurs critères pour qu'un matériau soit certifié compostable (Kale et al., 2007) :

- Composition : au moins 50 % de matière organique et limites sur la concentration de 11 métaux lourds.
- Biodégradabilité : au moins 90 % en 6 mois.
- Désintégration : fragmentation, avec moins de 10 % de résidus supérieurs à 2 mm

après 12 semaines.

- Qualité du compost : évaluation physico-chimique et tests d'écotoxicité.

Comme la biodégradabilité, la compostabilité concerne la gestion de la fin de vie du bioplastique.

2.5. Bioplastiques biosourcés

Le terme **biosourcé** est utilisé de manière assez uniforme. Il désigne un bioplastique issu entièrement ou majoritairement de **ressources renouvelables**.

Selon **European Bioplastics**, un bioplastique biosourcé contient une proportion significative de carbone provenant de ressources renouvelables. Le **US Department of Agriculture** définit les plastiques biosourcés comme des produits composés en tout ou partie de matières biologiques ou agricoles renouvelables (Álvarez-Chávez et al., 2012). La norme **ASTM** précise qu'un matériau biosourcé contient du carbone issu de sources biologiques contemporaines (non fossiles) (ASTM, 2004).

Contrairement aux termes biodégradable et compostable, qui concernent la fin de vie, le terme biosourcé est lié à **l'origine des matières premières**.

Un avantage clé des bioplastiques biosourcés est la gestion des émissions de **dioxyde de carbone (CO₂)**. Le carbone d'origine renouvelable suit un cycle court : le CO₂ libéré à la fin de vie du bioplastique correspond au CO₂ absorbé par les plantes dont il est issu (AIB Vinçotte, 2012).

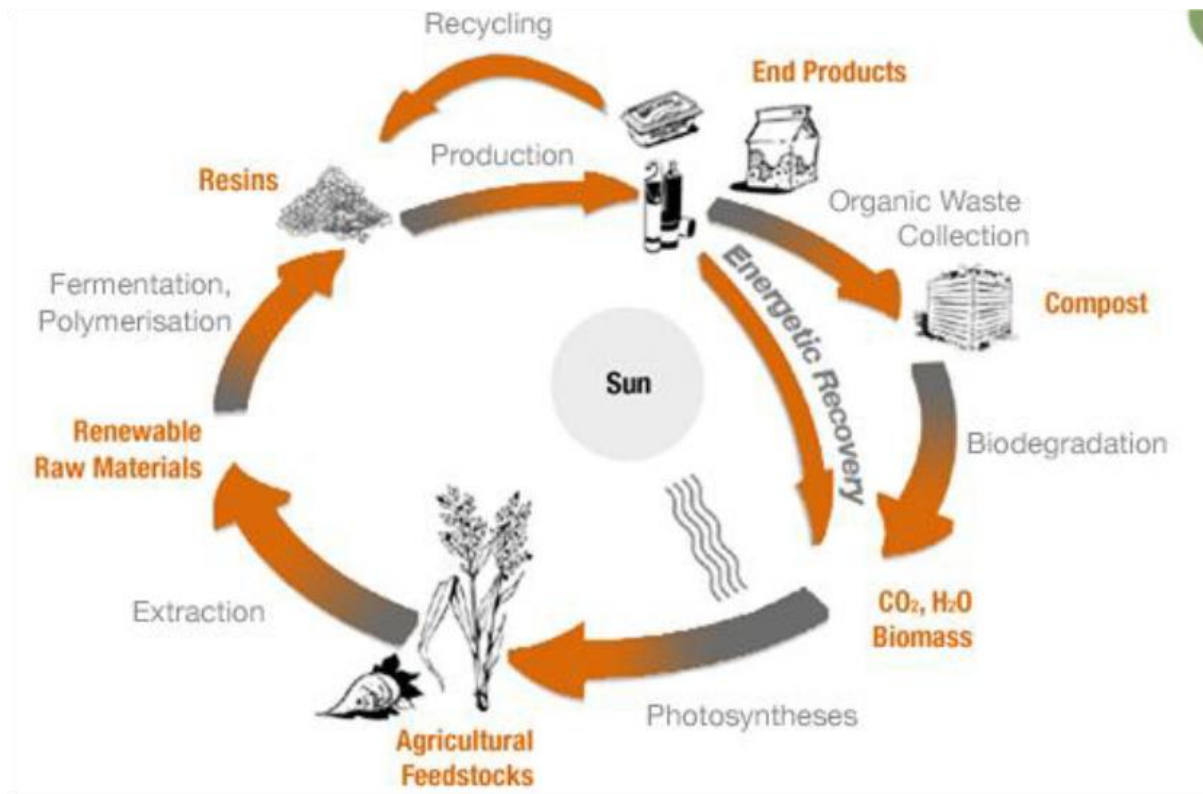


FIGURE 3 CYCLE DU CARBONE .(TIRE DE YEZZA, 2012)

3. Les bioplastiques pour l'emballage alimentaire

En 2009, les emballages représentaient 53 % des revenus totaux issus des bioplastiques (Lachance, 2011). Parmi eux, le secteur des **emballages alimentaires** est particulièrement dynamique et en rapide évolution, soutenu par les innovations technologiques et l'image écologique qu'il offre aux entreprises. Ce chapitre se focalise sur ce segment spécifique, qui fera l'objet d'une analyse critique dans les chapitres suivants.

4. Classification des bioplastiques

Les bioplastiques peuvent être classés selon diverses méthodes, notamment par :

- Leur composition chimique
- Leur méthode de synthèse
- Leur procédé de fabrication
- Leur importance économique
- Leur domaine d'application (Smith, 2005)

Une classification basée sur l'**origine des ressources** (renouvelables ou non) et la gestion de la **fin de vie** (biodégradable ou non) a déjà été présentée

Dans ce chapitre, la classification choisie privilégie les **procédés de fabrication** pour mieux présenter les différents types de bioplastiques. La figure illustre ainsi quatre groupes principaux, détaillés à la section 4.3 :

- **Groupe 1 :** Bioplastiques naturels issus directement de la biomasse
- **Groupe 2 :** Bioplastiques produits par fermentation microbienne des microorganismes
- **Groupe 3 :** Bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables
- **Groupe 4 :** Bioplastiques pétrochimiques biodégradables

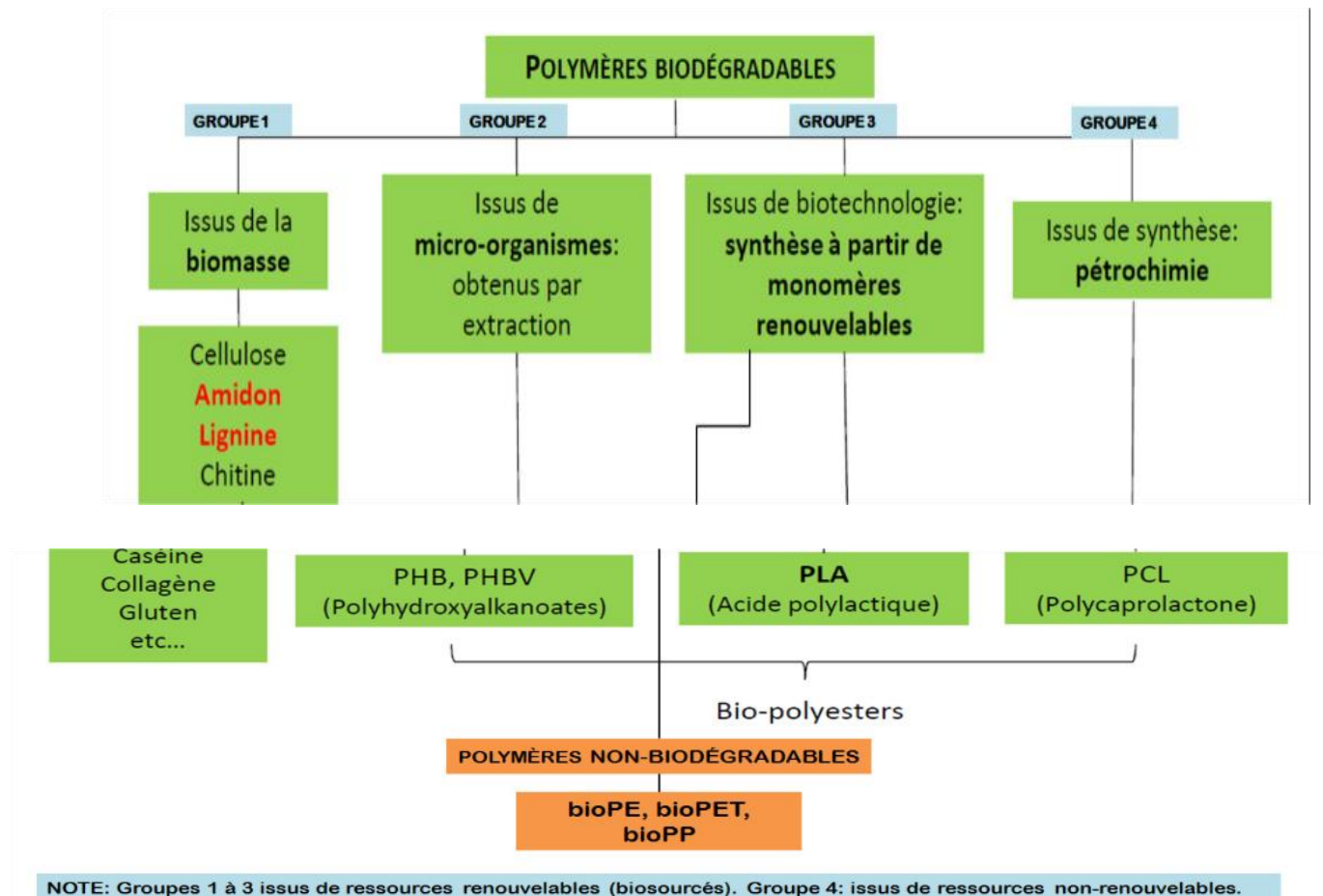


FIGURE 4 CLASSIFICATION DES BIOPLASTIQUES. (MODIFIÉ DE LEGROS ET AL., 2011)

4.2 Exemples d'emballages alimentaires fabriqués avec des bioplastiques

Les bioplastiques des quatre groupes présentés à la figure 4 sont utilisés pour fabriquer une grande variété d'emballages alimentaires, tels que des **bouteilles, sacs, boîtes, contenants rigides et plateaux**.

Pour illustrer le marché actuel, cette section présente certains des plus grands fournisseurs de bioplastiques et les applications de leurs produits dans l'emballage alimentaire. Cette approche est pertinente car le marché de l'emballage est très concentré : les **5 plus grands producteurs** représentent plus de **50 %** de l'industrie dans ce secteur (Lachance, 2011).

Cette section ne vise pas à fournir une liste exhaustive, mais plutôt à offrir un aperçu des principaux groupes de bioplastiques et des nombreuses possibilités d'utilisation dans l'emballage alimentaire.

4.3 Bioplastiques naturels issus directement de la biomasse

Les bioplastiques de cette catégorie sont extraits directement de matières organiques d'origine **végétale** ou **animale**. La nature offre une large gamme de polymères utilisables pour diverses applications.

Ces bioplastiques peuvent servir comme **fibres, adhésifs, couchages, gels, mousses, films**, ainsi que sous forme de **résines thermoplastiques et thermodurcissables** (Yu, 2009).

Les composants des parois cellulaires des végétaux, tels que la **cellulose** et la **lignine**, constituent des bioplastiques naturels issus directement de la biomasse. L'**amidon** en est un exemple typique. Ces polymères peuvent être extraits directement des plantes.

Par ailleurs, il est également possible d'obtenir des **monomères simples** à partir de matières végétales via des procédés **chimiques** et/ou **enzymatiques**, avant de les convertir en polymères par **polymérisation**. (Bouzak, 2020)

TABLEAU 2: LISTE DE QUELQUES BIOPLASTIQUES EXTRAITS DIRECTEMENT DE LA BIOMASSE (MODIFIÉ DE YU, 2009)

Catégorie	Origine	Exemples de bioplastiques
Polysaccharides	Extraits des plantes et des algues	Amidon, cellulose, pectine, konjac, alginate, carraghénane, gommes naturelles

	Extraits des animaux	Acide hyaluronique
	D'origine fongique	Pullulane, scléroglycane
	D'origine bactérienne	Chitine, chitosane, levane, xanthane, polygalactosamine, curdlane, gellane, dextrane
Protéines	Origine végétale et animale	Protéines de soja, zéine (protéine du maïs), gluten de blé, protéines de sérum, albumine, collagène/gélatine
Lipides	Origine naturelle	Acétylglycérides, cires, surfactants, émulsifiants
Polymères de spécialité	Origine naturelle	Lignine, shellac, caoutchouc naturel

4.4 Bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne

Cette catégorie comprend la famille des **polyhydroxyalcanoates (PHA)**, parmi lesquels les plus connus sont le **polyhydroxybutyrate (PHB)** et le **polyhydroxybutyrate-valérate (PHBV)**. Ces polyesters sont produits naturellement par certains micro-organismes qui les accumulent comme réserves de carbone et d'énergie, notamment en réponse à des conditions environnementales défavorables.

4.5 Bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables

Ces polymères biodégradables sont fabriqués par synthèse chimique à partir de monomères issus de ressources agricoles. Aussi appelés **bio-polyesters** en raison de leur similitude avec les polyesters traditionnels, le groupe le plus représentatif est celui des **polylactides (PLA)**. Ceux-ci sont produits par synthèse de l'acide lactique, obtenu à partir de matières premières agricoles ou de résidus biodégradables de l'industrie agroalimentaire.

4.6 Bioplastiques pétrochimiques biodégradables

Il est également possible de fabriquer des bioplastiques biodégradables à partir de ressources fossiles. Ces matériaux sont apparus dans les années 1970, avec pour objectif de créer des

polymères combinant les avantages des plastiques classiques et la capacité à être dégradés par des micro-organismes.

4.6 Bioplastiques biodégradables

La **biodégradabilité** des plastiques est définie par des normes strictes, encadrant précisément l'usage de ce terme. Selon la norme **ASTM D6400**, un plastique biodégradable est un matériau dont la dégradation résulte de l'action de **micro-organismes naturels** de l'environnement, comme les bactéries, champignons ou algues.

Lorsque ce processus se produit en présence d'oxygène, les résidus finaux sont le **dioxyde de carbone**, l'eau, des composés inorganiques et de la biomasse.

Le terme **biodégradable** concerne la gestion de la fin de vie des plastiques biosourcés.

La dégradation suit généralement deux étapes principales :

- **Dégradation primaire** : fragmentation des chaînes moléculaires en morceaux plus petits via hydrolyse ou oxydation.



FIGURE 5 LA BIODEGRADATION DES BIOPLASTIQUES

4.7 Générations de bioplastiques biosourcés

4.7.1 Première génération

Cette génération provient principalement de **matières premières agricoles alimentaires** telles que le **maïs**, le **blé**, les **pommes de terre** et d'autres glucides .

4.7.2 Plantes amylacées

- **Les céréales** : Ces cultures sont riches en **amidon** et en **alpha-polysaccharides**, qui comprennent des monomères de glucose sous deux formes : l'**amylose** et l'**amylopectine**. Parmi elles figurent le **blé**, l'**orge**, le **maïs**, le **manioc** et le **sorgho**.
- **Les plantes amidonnées** : Principalement la **pomme de terre**, riche en amidon et disponible tout au long de l'année.

4.7.3 Deuxième génération de plastiques biosourcés

Grâce aux progrès en **biotechnologie**, la deuxième génération de plastiques biosourcés évite l'utilisation de ressources alimentaires. Ces polymères, comparables aux polymères biodégradables, sont produits par des procédés de **fermentation aériens** à partir de ressources renouvelables.

Ces ressources incluent la **biomasse lignocellulosique** (amidon, cellulose), les **acides gras**, les **déchets organiques domestiques**, ainsi que les **microalgues**.(02)

5. Capacités mondiales de production des bioplastiques

La figure 5 illustre les capacités mondiales de production de bioplastiques prévues d'ici 2024. Parmi les matériaux commercialisés ou en cours de commercialisation, on trouve des plastiques traditionnels tels que le **nylon**, le **polypropylène**, le **polystyrène**, le **polycarbonate**, et le **polychlorure de vinyle (PVC)**, ainsi que de nombreux autres.

L'**Europe** détient le plus grand marché mondial des bioplastiques, mais les capacités de production en **Asie** et en **Amérique du Sud** connaissent une croissance rapide.(Lackner M, 2015)



FIGURE 6 : CAPACITES MONDIALES DE PRODUCTION DE BIOPLASTIQUES D'ICI 2024. (03)

6. Commercialisation du bioplastique

La production mondiale de plastiques continue de croître régulièrement, portée par une demande croissante et l'apparition d'applications et produits de plus en plus sophistiqués.

La capacité mondiale de production de bioplastiques devrait fortement augmenter, passant d'environ **2,47 millions de tonnes en 2024** à près de **5,73 millions de tonnes en 2029**.

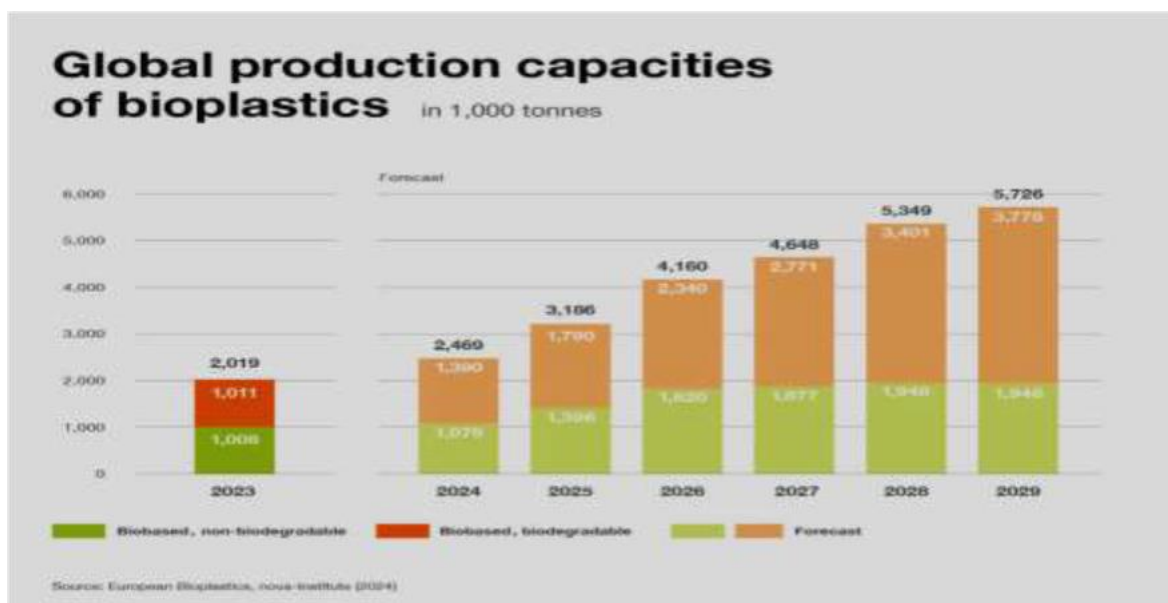


FIGURE 7 : CAPACITES DE PRODUCTION MONDIALES DES BIOPLASTIQUES 2024-2029.(03)

7. Propriétés et caractéristiques générales des bioplastiques

Les propriétés des bioplastiques sont parfois perçues comme inférieures à celles des polymères conventionnels. Bien que certains matériaux nécessitent des ajustements dans leur transformation ou leurs usages, d'autres possèdent des performances équivalentes, voire supérieures, à celles des plastiques pétrosourcés — comme le Polyamide-11.

- **Biodégradabilité** : La plupart des bioplastiques peuvent se biodégrader, c'est-à-dire être transformés par des organismes vivants en substances inoffensives comme l'eau et le dioxyde de carbone. Cependant, tous ne se dégradent pas naturellement.
- **Renouvelabilité** : Les matières premières utilisées sont renouvelables, ce qui rend les bioplastiques plus durables que les plastiques issus de combustibles fossiles.
- **Résistance et durabilité** : Les bioplastiques peuvent être conçus pour offrir une

bonne résistance et durabilité, adaptés à diverses applications.

- **Flexibilité et variété** : Ils peuvent être fabriqués en différentes formes et tailles, avec des propriétés allant de la flexibilité à la rigidité selon les besoins.
- **Résistance à la chaleur** : Certains bioplastiques résistent bien à la chaleur, ce qui les rend adaptés, par exemple, aux emballages alimentaires.
- **Faible impact environnemental** : Grâce à leur composition renouvelable et leur biodégradabilité, les bioplastiques ont généralement un impact environnemental moindre que les plastiques traditionnels fossiles. (Boudjella S, et al., 2017)

8. Applications des bioplastiques

Les bioplastiques sont principalement valorisés pour leur **biodégradabilité**. Non seulement ils réduisent la pollution, mais ils peuvent aussi être compostés, favorisant ainsi la croissance d'autres plantes.

Ces biomatériaux sont largement utilisés dans plusieurs secteurs, notamment :

- **Sacs**
- **Emballages**
- **Applications agricoles**
- **Produits à usage unique** (notamment dans la restauration : couverts, gobelets, boîtes)
- **Produits d'hygiène et cosmétiques**
- **Secteur automobile**
- **Autres applications diverses**

Ils trouvent ainsi des usages variés dans les domaines **médical, agricole, sportif** et alimentaire. (Randriamihoatra JN, 2010)



FIGURE 8 : APPLICATIONS POUR LES BIOPLASTIQUES..(RANDRIAMIHOATRA JN, 2010)

9. Avantages et inconvénients des bioplastiques

9.1 Avantages

L'intérêt grandissant pour les polymères biosourcés et biodégradables repose sur des arguments écologiques et fonctionnels majeurs :

- **Éco-compatibilité et biodégradabilité** : Contrairement aux polymères pétrochimiques conventionnels, les bioplastiques se distinguent par leur biodégradabilité, offrant ainsi une alternative concrète pour atténuer l'accumulation des déchets plastiques et réduire la pollution environnementale.
- **Atténuation de l'empreinte carbone** : Leur cycle de vie global présente un bilan carbone favorable. En effet, la photosynthèse de la biomasse végétale utilisée comme matière première compense une partie des émissions de dioxyde de carbone (CO₂).
- **Réduction des gaz à effet de serre et innocuité chimique** : Les procédés de synthèse des bioplastiques génèrent de plus faibles émissions de gaz à effet de serre. De surcroît, ces matériaux se caractérisent par l'absence de monomères ou d'additifs toxiques, limitant ainsi les risques écotoxicologiques.
- **Propriétés analogues et recyclabilité mécanique** : Certains polymères biosourcés « drop-in », à l'instar du bio-PET (polyéthylène téréphtalate biosourcé), possèdent des propriétés physico-chimiques et mécaniques identiques à celles de leurs homologues fossiles. Cette similarité structurale permet leur intégration directe dans les filières de recyclage existantes.
- **Valorisation énergétique en fin de vie** : Lorsque le recyclage mécanique n'est plus viable, ces macromolécules durables peuvent subir une valorisation thermique pour la production d'énergie renouvelable, ou être converties par des procédés thermochimiques en biocarburants (Hachani HS, 2019)

9.2 Inconvénients :

- **Problèmes liés au recyclage** :

Les bioplastiques peuvent perturber le processus de recyclage. Par exemple, lors du tri

des déchets par infrarouge, ils ne se distinguent pas des plastiques conventionnels, ce qui provoque la contamination des plastiques recyclés.

- **Réduction de l'utilisation des matières premières :**

La production de bioplastiques à partir de ressources renouvelables peut diminuer les réserves de matières premières. Cependant, cette exploitation permet aussi de réduire la consommation d'énergie en fabrication et limite la concurrence avec les ressources agricoles destinées à l'alimentation. L'usage de sous-produits alimentaires comme source alternative de matières premières est également une tendance actuelle (Maanri S, 2022)

10. Développement des bioplastiques :

La Galalithe, premier bioplastique connu, a été créé en 1897 par des chimistes allemands. Ce matériau, fabriqué à partir de lait, est principalement utilisé pour la fabrication de boutons. Après cette première invention, les chercheurs ont exploré différentes matières premières pour développer divers types de bioplastiques, tout en améliorant leurs propriétés plastiques et leur résistance à la chaleur.

L'intérêt pour ces alternatives aux plastiques traditionnels a été relancé par la crise pétrolière des années 1970. Par la suite, les progrès en génétique moléculaire et en technologie de l'ADN recombinant ont stimulé la recherche, conduisant, au début du 21^e siècle, à la mise en place des structures, des méthodes de production et des applications pour de nombreux plastiques biosourcés (Lackner, 2015) et (04)

II. Les polymères

I. Définition

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules, c'est-à-dire de longues chaînes formées par l'enchaînement de milliers d'atomes. Ces chaînes contiennent un motif répétitif appelé monomère, qui se répète tout au long de la structure. Le terme polymère vient du grec, où « polus » signifie plusieurs et « meros » parties. Les monomères sont reliés entre eux par des liaisons covalentes (G. BELHI, 2016)

2. Types de polymères

On distingue trois catégories principales de polymères :

- **Polymères naturels :** Présents à l'état naturel, ils sont souvent classés selon leur origine : végétale, animale ou minérale. Parmi eux, on retrouve les polysaccharides

(comme la cellulose, l'amidon), les protéines (la laine, la soie), le caoutchouc naturel, etc.

- **Polymères artificiels** : Obtenus par modification chimique de polymères naturels afin de modifier certaines de leurs propriétés. Par exemple, les dérivés de la cellulose en font partie.
- **Polymères synthétiques** : Créés par l'homme via la polymérisation de monomères. Leur diversité est très large, et ce sont ces polymères qui seront principalement étudiés par la suite. (G. BELHI, 2016) et (S.E. Hachani, 2019)

1. Chitosane :

1. Découverte

La chitine a été découverte en **1811** par Henri Braconnot, qui a isolé un résidu impur à partir des parois cellulaires de champignons, qu'il nomma « Fungine ». En **1823**, Odier a extrait un composé similaire à partir de la cuticule de l'exosquelette d'un insecte. En traitant la cuticule d'un coléoptère avec de la potasse chauffée, il obtint un produit insoluble qu'il appela « chitine » (du grec, signifiant tunique).

En **1859**, Rouget observa que la chitine modifiée, obtenue après traitement à la potasse chaude, devenait soluble dans des solutions aqueuses acides. Cette propriété permit de différencier le nouveau composé de la chitine.

Le terme « chitosane » fut introduit pour la première fois en **1894** par Hoppe-Seyler, mais la découverte du chitosane est généralement attribuée à Rouget (F. GIMBERT; et al., 2008)

1.2 - Structure chimique :

La chitine et son dérivé, le chitosane, sont des polysaccharides naturels composés de deux monosaccharides : la **N-acétyl-D-glucosamine** et la **D-glucosamine**, reliés par des liaisons glycosidiques β -1,4.

La molécule est qualifiée de chitine ou de chitosane selon la proportion de ces monosaccharides. La chitine est principalement composée de N-acétyl-D-glucosamine, et peut être transformée en chitosane par une désacétylation partielle, qui convertit une partie de la N-acétyl-D-glucosamine en D-glucosamine.

Le chitosane (CS) est donc une famille de polysaccharides linéaires formés de glucosamine et de N-acétylglucosamine, liés par des liaisons glycosidiques β (1 $\rightarrow$ 4). Il est obtenu par dé-

sacétylation partielle de la chitine, qui est essentiellement un polymère de poly(N-acétylglucosamine). (Mouaziz soumia, 2012)

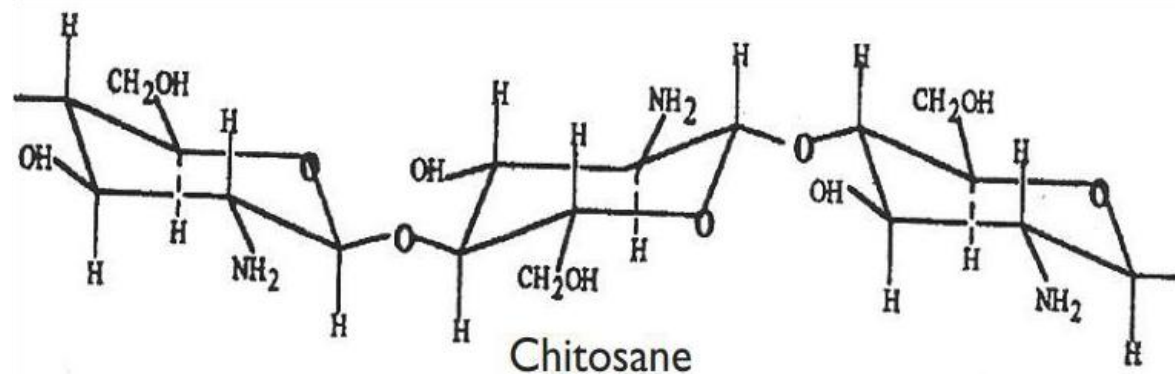


FIGURE 9 :STRUCTURE CHIMIQUE DE LA CHITOSANE (BENAÏSSA E,2012)

1.3 Disponibilité de la chitine :

La chitine est l'un des polymères naturels les plus abondants sur Terre, aux côtés de **cellulose**. Ces deux polysaccharides présentent des structures et des fonctions similaires.

(Belmouden, 2000)

Les teneurs en chitine varient selon les espèces. Le tableau I illustre les différences observées en fonction des ressources disponibles pour la production de chitine

TABLEAU 3: TENEUR EN CHITINE PAR ESPECES(RAMADE F,2000)

Source	Teneur en chitine (en % mat sec)	Source	Teneur en chitine (en % mat sec)
Arthropodes	2 à 72	Crabes Chinoecetes opilio	26.6
Mollusques	6 à 40	Crevettes Pandalus borealis	17.0
Ponophores	33	Crevettes Cangron cangron	33

Cnidaires (capsules oeufs)	3 à 30	Crevettes Penaeus monodon	3 à 30
Annélides	0.2 à 38	Ecrevisses	0.2 à 38

On estime que la production naturelle de chitine atteint jusqu'à 2,3 milliards de tonnes par an (C. Scacchi,et al., 2011). Parmi celles-ci, 1328 Mt proviennent de ressources marines (A. Yaacoubi,et al., 1991), dont 29,9 Mt de crustacés, 1,4 Mt de mollusques et 0,7 Mt de calmars (Benamraoui F, 2008). La production de chitine se concentre majoritairement dans la région Asie-Pacifique. (YounesMM,et al., 2017).

Procédé d'obtention du chitosane :

- La production commerciale de chitosane utilise principalement la chitine, un polymère naturel.
- La chitine est extraite des **exosquelettes de crevettes et de crabes**, qui sont les sources naturelles les plus abondantes.
- Le processus comprend généralement une étape de déprotéinisation, suivie d'une désacétylation partielle de la chitine pour obtenir le chitosane.

Ce procédé permet de transformer la chitine, insoluble, en chitosane, soluble et aux nombreuses applications industrielles et biomédicales.(Krou NJ, 2010)

- La chitine se trouve dans les co-produits sous forme d'un complexe chitine-protéines-minéraux, principalement du carbonate de calcium.
- L'extraction de la chitine se fait en trois étapes principales :
 - **Déminéralisation** : par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux.
 - **Déprotéinisation** : par hydrolyse basique pour éliminer les protéines.
 - **Décoloration (ou blanchiment)** : étape facultative pour éliminer les pigments.
- Entre chaque étape, des opérations de lavage sont nécessaires pour nettoyer le matériau.(Marsteau S, 2005)

1.4 Désacétylation de la chitine pour obtenir le chitosane :

- La chitine peut être désacétylée pour produire du chitosane.
- La désacétylation correspond à l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la

chitine, ce qui libère des groupes amines.

- En général, la chitine est partiellement désacétylée par une désacétylation alcaline (N-désacétylation) dans des processus industriels.
- Cette méthode permet d'obtenir différents polymères de chitosane avec des propriétés variées selon le degré de désacétylation.

Cette étape est essentielle pour transformer la chitine en chitosane, un polymère plus soluble et fonctionnel. (Crini G, et al., 2008)

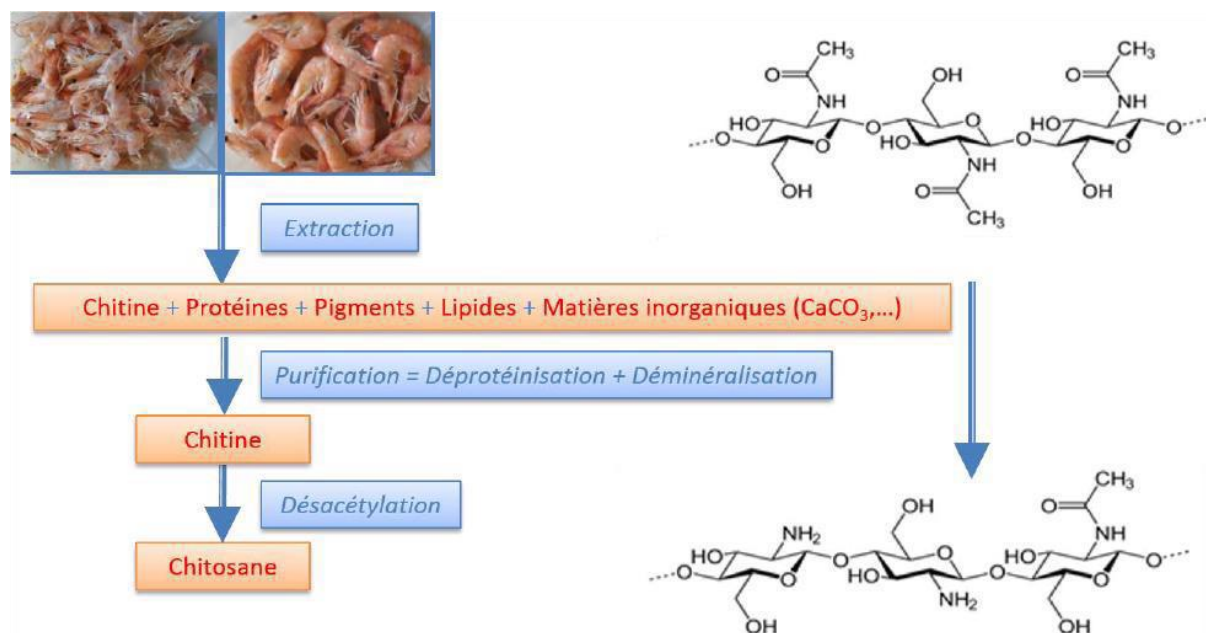


FIGURE 10 : PROCEDE D'OBTENTION DU CHITOSANE A PARTIR DE CARAPACE DE CRUSTACEES(RINAUDO M,ET ALL 2019)

La chitine peut être convertie en chitosane par :

- **voie chimique** : une désacétylation alcaline homogène ou hétérogène (la plupart de ces méthodes utilisent NaOH ou (NH₂ – NH₂)) (Annouar S, et al., 2005)
- **voie enzymatique**: avec la chitine désacétylase qui catalyse l'hydrolyse des liaisons N-acétamide de la chitine . (Annouar S, et al., 2005)

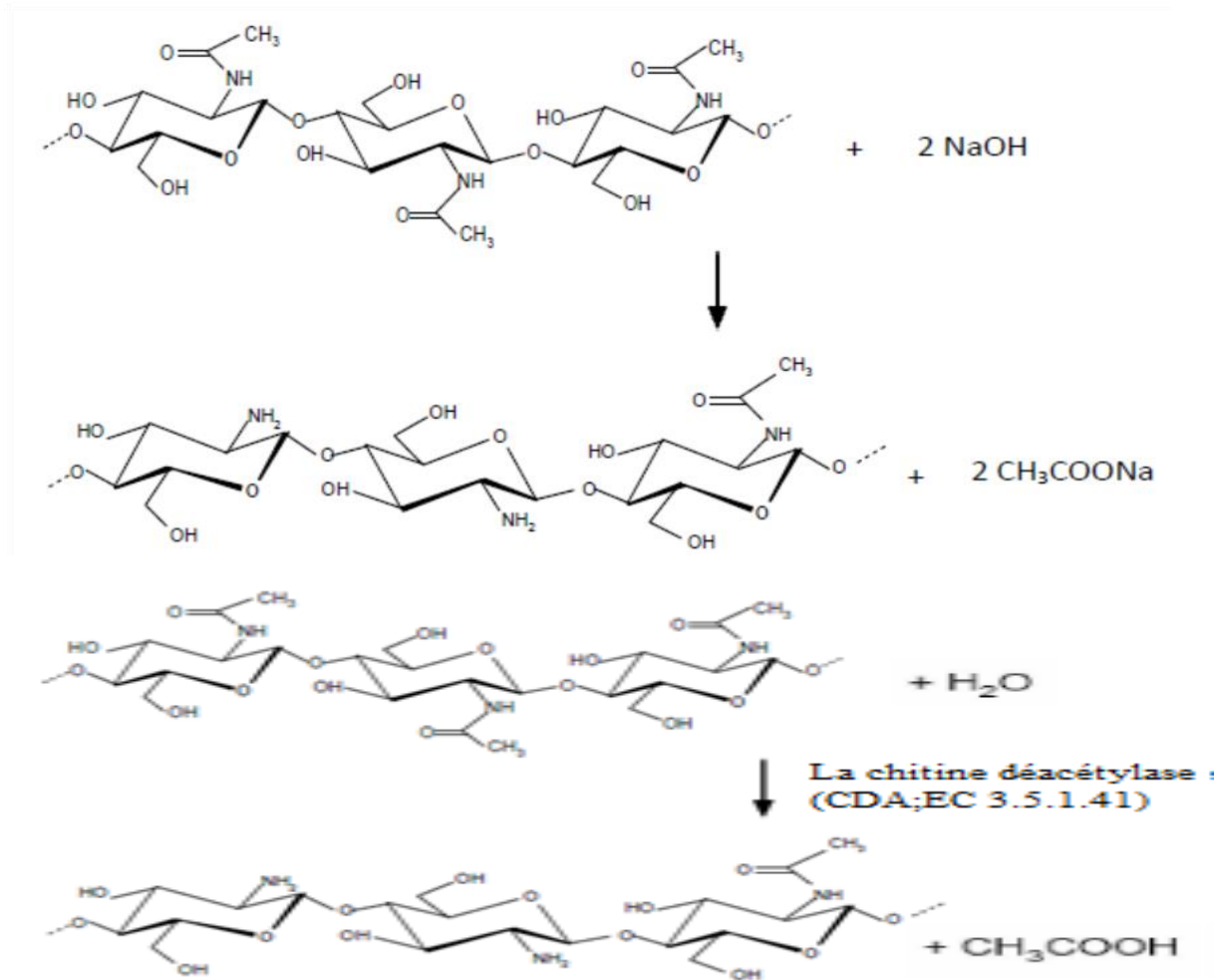


FIGURE 11 : LA DESACETYLATION ENZYMATIQUE ET CHIMIQUE DE LA CHITINE. (KHANAFARI A, ET ALL 2008)

1.5 Propriétés du chitosane :

Les chaînes macromoléculaires du chitosane sont caractérisées par :

Leur masse moléculaire, Leur degré d'acétylation, La cristallinité du polymère (le chitosane est une substance semi-cristalline).

Le chitosane est une macromolécule à la fois polyaminée et polyhydroxylée.

Il devient un polyélectrolyte lorsque le groupement amine est protoné.

Ces caractéristiques confèrent au chitosane des propriétés chimiques et physico-chimiques remarquables, qui en font un polymère aux multiples applications (voir tableau des propriétés)

(-Bengrine Asma, 2011)

TABLEAU 4: PROPRIETES DU CHITOSANE(CAUCHIE H-M;2002)

Propriétés	Description
Physico-chimiques	☐ polyamine linéaire, hydrophile ☐ structure semi-rigide, réactive ☐ matériau brut non poreux
Polyélectrolytes en milieu acide	☐ polymère cationique à forte densité de charges
Biologiques	☐ matériau non toxique ☐ substance biocompatible, ☐ biorésorbable et biodégradable ☐ activité antibactérienne et antifongique ☐ agent hypocholestérolémiant ☐ activité hémostatique ☐ stimule la croissance cellulaire
Filmogènes : interactions avec d'autres-substances	☐ complexation/chélation ☐ propriétés de coagulation/floculation et d'adsorption

	☐ propriétés de rétention d'eau ☐ propriétés d'adhésion
--	--

1.6 Principales applications du chitosane :

- Les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane en font un matériau de choix.
- Il est largement utilisé dans de nombreux domaines industriels.
- Ces applications peuvent être résumées dans le tableau ci-dessous

TABLEAU 5: PRINCIPALES APPLICATIONS DU CHITOSANE (MONFORT-WINDELS F, 2004)

Domaine d'application	Exemples d'applications
☐ pharmacie ☐ dermatologie ☐ chirurgie reconstructrice	Excipients, encapsulation et relargage. Produits dermatologiques (traitement de l'acné). Pansements, bandages, fils de sutures chirurgicaux. Accélération de la cicatrisation et de la guérison des
☐ ingénierie tissulaire ☐ ingénierie biomédicale ☐ biologie cellulaire ☐ cancérologie ☐ nutraceutique ☐ nutraceutique	blessures. Régénération osseuse et tissulaire, peau synthétique. Membrane de dialyse. Encapsulation/immobilisation d'enzymes. Introduction d'ADN exogène dans des cellules. Produits diététiques, amaigrissants . Gel dentaire, implants dentaires.

☐ ophtalmologie	Lentilles de contacts, liquides ophtalmiques.
Agroalimentaire ☐ alimentaire ☐ emballages	Additifs (liant, émulsifiant, stabilisant, épaississant, de conservation). Stabilisation de la couleur et des arômes. Préservation des aliments. Emballages biodégradables (comestibles).
Agriculture	Enrobage de semences (encapsulation) Fongicide (« bio-pesticide ») Films biodégradables (protection des récoltes)
Cosmétique	Ingrédient dans les formulations. Crèmes de soins, hydratantes, cicatrisantes Soins revitalisants, régénérant, anti-âge shampoings, produits de rinçage, Produits déodorants, filtres solaires vernis à ongles
Autres domaines ☐ chimie ☐ biotechnologie ☐ papeterie ☐ textile ☐ chromatographie ☐ photographie ☐ oenologie ☐ acoustique	Catalyse Capteurs chimiques Super-absorbants Cristaux liquides Immobilisation des cellules et des enzymes Membranes. Additifs pour pâtes à papiers Agent antibactérien et imperméabilisant dans la filière textile

	Films photographiques, extraction de l'argent. Membrane des haut-parleurs
--	--

2. Alginate :

Les alginates sont des polymères naturels anioniques, appartenant au groupe des polysaccharides extraits des algues brunes sous forme d'acide alginique.

Ils confèrent à l'algue sa rigidité et empêchent son dessèchement lors de l'exposition à marée basse. On les trouve dans le mucilage des algues brunes, principalement sous forme de sels insolubles. Les principales applications de l'alginate se situent dans le domaine alimentaire, où il est utilisé pour ses propriétés colloïdales comme :

Épaississant, Agent filmogène, Gélifiant, Stabilisant.

D'autres applications existent, telles que : Les matériaux d'empreinte dentaire, L'impression sur textiles, Etc. (voir tableau 06).

TABLEAU 6: QUELQUES UTILISATIONS DES ALGINATES (VINCENT PALLUAULT, 2010)

Application	Rôle
Agroalimentaire	Agent texturant (épaississant ou gélifiant)
Industrie du papier	Amélioration de l'uniformité de surface
Production des céramiques	Réduction du dessèchement des surfaces, stabilisant
Pharmaceutique et biotechnologie	Immobilisation de cellules, diffusion contrôlée de principes actifs, dermatologie et guérison des plaies, empreintes dentaires
Impression des textiles	Fixation, homogénéité de l'impression, bons contrastes et couleurs des motifs imprimés

2.1 Composition chimique de l'alginate :

- L'acide alginique est un **polysaccharide** constitué de deux unités acides uroniques :
 - o L'acide **β -D-mannuronique (M)**,
 - o Son épimère en C5, l'acide **α -L-guluronique (G)**.
- La séquence et la proportion de ces deux unités varient, influençant les propriétés de l'alginate (voir figure) .(TOUATI Souad, 2013)

En effectuant une hydrolyse acide partielle de l'alginate, il est possible de séparer celui-ci en trois fractions caractéristiques .(Haug A,et all 1966)

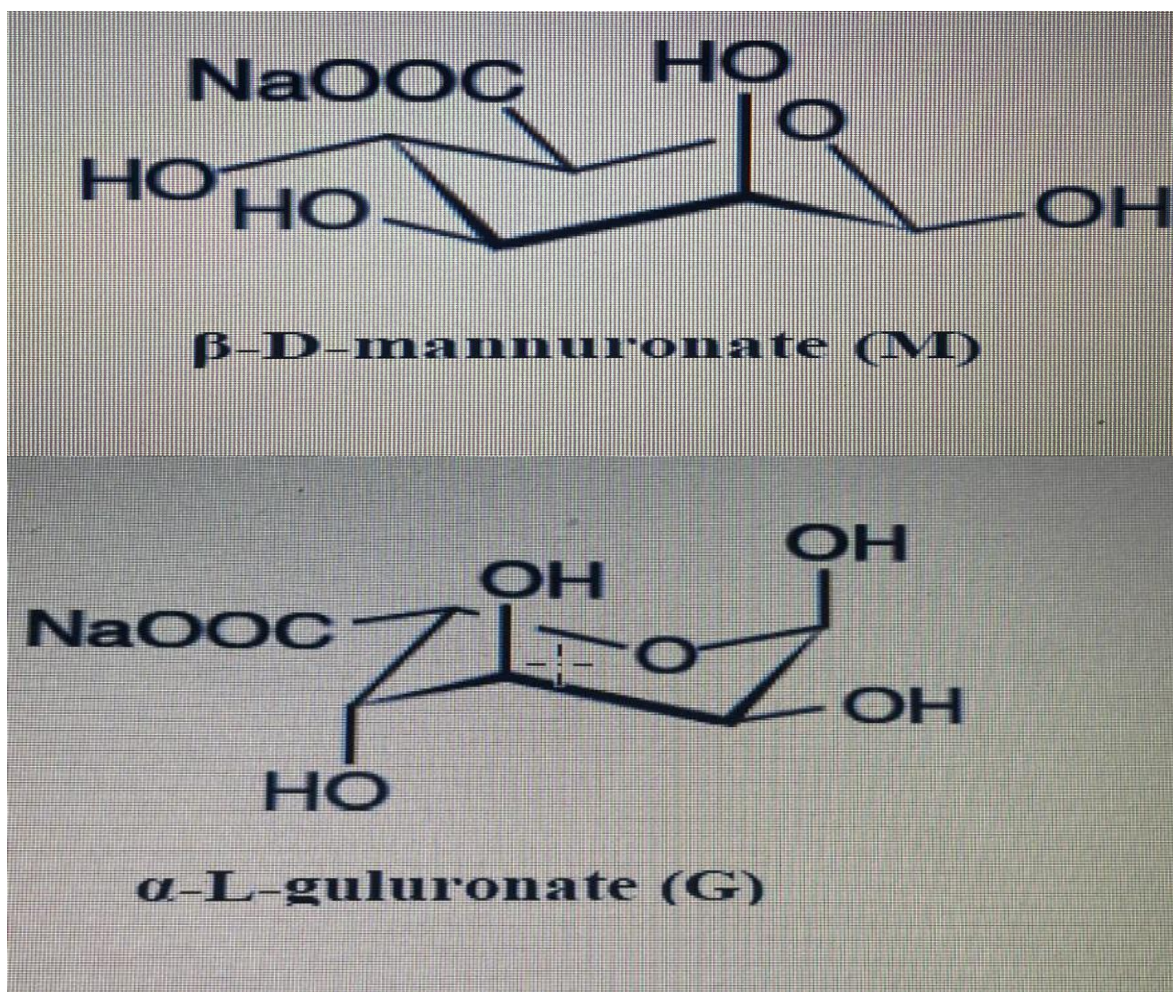


FIGURE 12 : MONOMERES DE LA CHAÎNE ALGINATE B-D-MANNURONATE (M) ET A-L-GULURONATE (G).

-Deux types d'alginate contiennent des ensembles homopolymères composés uniquement de motifs G ou M, respectivement.

-Un troisième type présente des proportions presque égales des deux monomères, principalement sous forme de dimères MG.

-Les alginate sont donc considérés comme des copolymères à blocs, composés de régions homopolymères de M (blocs MM) et G (blocs GG), séparées par des zones alternées (blocs MG).

-L'étude des alginate riches en mannuronate et guluronate a montré que :

-Les blocs guluronates ont une conformation chaise $1C_4$ (les carbones 1 et 4 sont respectivement au-dessus et en dessous du plan moyen de la molécule).

-Les blocs mannuronates ont une conformation chaise $4C_1$ (voir figure).

Les alginate possèdent les quatre types de liaisons glycosidiques possibles :

-Équatoriale (MM),

-Diaxiale (GG),

-Équatorial-axiale (MG),

-Axial-équatorial (GM). (Li HX; Rothberg LJ, 2004)

3. Amidon

3.1. Sources d'amidon

L'amidon, un polymère naturel formé d'amylose et d'amylopectine, constitue la principale matière première des bioplastiques amylacés. Ses origines varient selon les régions et les ressources agricoles, avec des rendements et caractéristiques spécifiques.

3.1.1. Pomme de terre

La pomme de terre est une source courante, avec une teneur en amidon de 65 à 85 % dans ses

tubercules (Rachedi et al., 2023). Les épluchures, représentant 10 à 20 % du poids des tubercules, sont particulièrement valorisées :

- Extraction : par méthodes physico-chimiques (broyage, centrifugation) ou enzymatiques, avec un rendement moyen de 71 g d'amidon/kg d'épluchures (Reguig et al., 2023).
- Avantages : pureté élevée (≥ 92 %), granulométrie fine (15–40 μm), et bonne compatibilité avec les procédés de plastification (Sampaio et al., 2020).
- Applications : films pour paillage agricole et emballages alimentaires, avec une résistance mécanique jusqu'à 17 MPa (Bouzidi et al., 2024).
- Défis : nécessité de prétraitements pour éliminer fibres résiduelles et composés phénoliques (Tsang et al., 2019).

3.1.2. Pain blanc

Le pain gaspillé, dont 30 % de la production mondiale est jetée, est une source innovante d'amidon :

- Teneur en amidon : 50–70 %, selon le degré de fermentation (Portillo-Perez et al., 2024).
- Extraction : hydrolyse alcaline (NaOH 0,5M) ou enzymatique (α -amylase), produisant un hydrolysate riche en glucose (100 g/L) et azote aminé (490 mg/L) (Leung et al., 2012).
- Avantages : réduction des coûts de matière première (–40 % par rapport à l'amidon natif) et contribution à l'économie circulaire (ACS, 2024).
- Limites : nécessité de prétraitements pour éliminer les impuretés (lipides, protéines).

3.1.3. Autres sources végétales

- Manioc : tubercule tropical riche en amidon (80–90 %), favorisé en Asie et Afrique pour sa croissance en sols pauvres (EuroPlas, 2025). La production de bioplastiques à base de manioc réduit l'empreinte carbone de 35 % par rapport au maïs (Cellulose Chem Technol., 2021).
- Pois : amidon de pois, coproduit de l'industrie des protéines végétales, offre une résistance mécanique comparable au maïs après plastification au glycérol (Pulse Canada,

2023). Les mélanges avec PBAT (polybutylène adipate-co-téréphtalate) atteignent une résistance à la traction de 8,2 MPa (Tsang et al., 2019).

- Maïs : source traditionnelle dominante (28 % amylose, 72 % amylopectine), utilisée dans 47 % des bioplastiques amylicés (Narancic et al., 2020). Les films à base de maïs affichent une perméabilité à l'oxygène réduite de 30 % (gnest_06532, 2025).
- Riz et banane : coproduits agricoles (balles de riz, peaux de banane) valorisés en composites renforcés, améliorant la résistance à l'humidité (Marto et al., 2020).

3.2. Comparaison des sources

La diversité des sources d'amidon pour les bioplastiques offre plusieurs opportunités selon les critères de rendement, coût et applications spécifiques (Cinla et al., 2019). Cette analyse comparative met en lumière les avantages propres à chaque matière première et guide les industriels vers la source la plus adaptée à leurs besoins (Andriatomefy-Ramaroson, 2022).

L'extraction d'amidon est une étape clé dans la valorisation des déchets agroalimentaires en bioplastiques (Bouznad et al., 2022). Les rendements varient significativement selon la source, impactant la rentabilité des procédés industriels (Asante et al., 2019). La teneur en amidon détermine le potentiel de conversion, tandis que les coûts d'approvisionnement influencent les choix stratégiques des bioraffineries (Mohan et al., 2006).

Les applications finales dépendent largement des propriétés mécaniques et de biodégradabilité spécifiques à chaque source (Shafqat et al., 2021). Le développement de films flexibles et d'emballages alimentaires nécessite des amidons aux caractéristiques particulières, notamment en matière de résistance à l'eau et de processabilité (Mandal et al., 2024). Cette diversité justifie l'analyse comparative détaillée présentée au Tableau (Cinla et al., 2019; Andriatomefy-Ramaroson, 2022).

TABLEAU 7 : COMPARAISON DES SOURCES D'AMIDON

Source	Teneur en amidon (%)	Rendement extraction (g/kg	Coût relatif	Applications principales
pomme de terre	65-85	71	Modéré	Emballages, agriculture
pain gaspillé	50-70	68	faible	Films compostables
maïs	70-80	75	elevé	Sacs biodégra-

				dables
manioc	80-90	82	faible	Textiles, composites

3.3. Enjeux sous-jacents à la sélection des sources d'amidon

Le choix de la matrice amylacée constitutive dépend d'une approche pluridisciplinaire intégrant des critères techniques, économiques et environnementaux :

- **Disponibilité locale et viabilité économique** : L'approvisionnement en matières premières s'articule fortement autour des spécificités géographiques et des ressources endogènes. À titre d'illustration, le manioc s'impose comme une ressource préférentielle en Afrique, tandis que la valorisation des invendus et des pertes de la filière panification (pain gaspillé) est largement explorée en Europe (OECD, 2022).
- **Éco-efficience et impact environnemental** : L'intégration de sous-produits et de co-produits agroindustriels (tels que les épluchures ou les déchets de panification) s'inscrit pleinement dans les principes de l'économie circulaire. Cette stratégie de valorisation permet d'engendrer une réduction drastique de l'empreinte carbone, estimée à 42 % comparativement à l'utilisation d'amidon natif de première génération (Circularise, 2023).
- **Performances technologiques et aptitudes fonctionnelles** : Les propriétés physico-chimiques intrinsèques varient significativement selon l'origine botanique de l'amidon. L'amidon de pomme de terre se distingue par l'optimisation des propriétés mécaniques (notamment la résistance à la traction), tandis que l'amidon de maïs présente des propriétés rhéologiques particulièrement adaptées aux contraintes des **procédés de transformation industriels** (Chakraborty et al., 2022).

3.4. Structure macromoléculaire et caractéristiques physico-chimiques de l'amidon

L'amidon se définit comme un biopolymère naturel d'architecture complexe, majoritairement constitué de deux fractions polyosidiques distinctes :

- **L'amylose** : un polymère essentiellement linéaire, constitué d'unités D-glucopyranoses liées en alpha-(1,4), représentant conventionnellement 20 à 30 % de la masse globale.
- **L'amylopectine** : un polymère hautement ramifié, présentant des liaisons alpha-(1,4)

interconnectives et des points de ramification en α -(1,6), qui constitue la fraction majoritaire à hauteur de 70 à 80 % de la structure globale.

Ces proportions relatives, ainsi que le degré de cristallinité qui en découle, demeurent intrinsèquement dépendants de la source botanique et de la variété génétique de la plante considérée (Hirpara et Dabhi, 2021, Martens *et al.*, 2018)

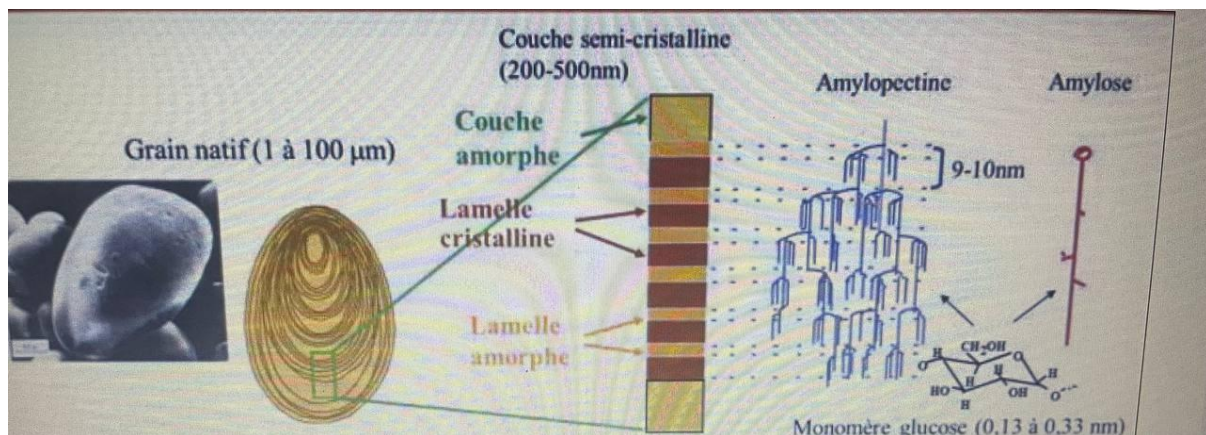


FIGURE 13 : PRINCIPAUX NIVEAUX DE STRUCTURE DE L'AMIDON. (L'ACTUALITE CHIMIQUE - OCTOBRE 2016)

3.5 Typologies des bioplastiques à base d'amidon

Les propriétés fonctionnelles des biopolymères amylocés dépendent intrinsèquement de leur formulation et des additifs incorporés. On distingue ainsi plusieurs classes de matériaux, chacune faisant l'objet de procédés de modification structurale spécifiques afin de répondre aux exigences d'applications industrielles ciblées.

3.6. Amidon thermoplastique (TPS)

Aspect structural et mécanisme de plastification

L'amidon thermoplastique (TPS) est généré par la déstructuration de la matrice semi-cristalline de l'amidon natif sous l'action combinée de contraintes thermomécaniques et d'agents plastifiants polyols, tels que le glycérol (introduit classiquement à des teneurs de 20 à 30 % en masse) ou le sorbitol. Ce traitement de plastification induit la rupture des liaisons

hydrogène inter- et intramoléculaires de l'amidon, provoquant une transition irréversible d'une structure hautement ordonnée vers un état amorphe, matérialisée par une chute drastique du taux de cristallinité qui passe de 40 % à environ 15 % (Hirpara & Dabhi, 2021).

Propriétés physico-chimiques et mécaniques

- **Comportement mécanique et sensibilité hydrique** : L'incorporation de plastifiants confère au matériau une souplesse remarquable. À titre d'exemple, un apport de 30 % de glycérol permet d'atteindre un allongement à la rupture maximal de 57 %. Néanmoins, en raison de la nature hydrophile des groupements hydroxyle (-OH) libres de l'amidon et des polyols, le TPS présente une forte sensibilité à l'humidité ambiante, caractérisée par une capacité d'absorption d'eau supérieure ou égale à 30 % (Portillo-Perez *et al.*, 2024).
- **Cinétique de biodégradabilité** : Sur le plan environnemental, le TPS se distingue par une excellente éco-compatibilité, sa dégradation macromoléculaire complète étant atteinte en l'espace de 45 jours au sein d'un écosystème de compostage industriel (Glenn *et al.*, 2025).

3.7.Applications sectorielles et verrous technologiques

- **Champs d'application** : En raison de ses propriétés barrières et de sa cinétique de dégradation rapide, le TPS trouve ses principales débouchés dans le secteur du conditionnement alimentaire à usage unique (emballages jetables) ainsi que dans le développement de films de paillage agricoles biodégradables (Tsang *et al.*, 2019).
- **Limitations et défis scientifiques** : L'exploitation industrielle du TPS à l'état pur demeure restreinte par des verrous technologiques majeurs. En l'absence d'agents de réticulation, de charges de renfort ou de co-blend (mélanges de polymères), le matériau souffre d'une instabilité dimensionnelle marquée en milieu humide ainsi que d'une fragilité mécanique préjudiciable à long terme (OECD, 2022)

3.Glycérol

3.1 L'impact du glycérol en tant qu'agent plastifiant

Le glycérol s'impose comme le plastifiant préférentiel et le plus largement documenté dans la formulation des matrices d'amidon thermoplastique, incorporé généralement à des teneurs oscillant entre 20 et 30 % en masse (w/w). Son intégration vise principalement à exalter la flexibilité des films macromoléculaires en s'intercalant entre les chaînes de polymères. Ce phénomène induit une perturbation des interactions intercaténaïres fortes (liaisons hydrogène), ce qui se traduit par une réduction drastique du taux de cristallinité du matériau, chutant de 40 % à seulement 15 % (Hirpara & Dabhi, 2021).

3.2 Analyse des propriétés mécaniques et transitionnelles

L'effet de la plastification sur le comportement mécanique des films amylacés est hautement dépendant de la concentration en polyol. À titre d'illustration, l'introduction d'un taux de 30 % de glycérol dans une matrice d'amidon de pomme de terre engendre les modifications de propriétés suivantes :

- **Amélioration de la ductilité :** L'allongement à la rupture subit une augmentation exponentielle, migrant d'une valeur initiale de 2,41 % (caractéristique d'un matériau hautement fragile) à un maximum de 57,33 % (Portillo-Perez *et al.*, 2024).
- **Altération de la rigidité :** Conjointement à ce gain de déformabilité, on observe un effondrement de la résistance mécanique à la traction (contrainte à la rupture), qui décroît de 9,34 MPa à 1,95 MPa (Portillo-Perez *et al.*, 2024).

3.3 Limites associées : Sensibilité hygroscopique

Bien que l'optimisation cinétique des propriétés mécaniques soit avérée, l'usage du glycérol soulève des verrous techniques quant à la stabilité hydrique du matériau. En raison de sa nature intrinsèquement hygroscopique et de la forte densité en groupements hydroxyle (-OH), le glycérol accentue l'affinité du film polymère pour l'humidité. Cela induit une augmentation critique de la capacité de gonflement et d'absorption d'eau, atteignant des valeurs supérieures ou égales à 30 %, ce qui altère à terme la durabilité fonctionnelle du bioplastique en milieu humide (Tsang *et al.*, 2019).

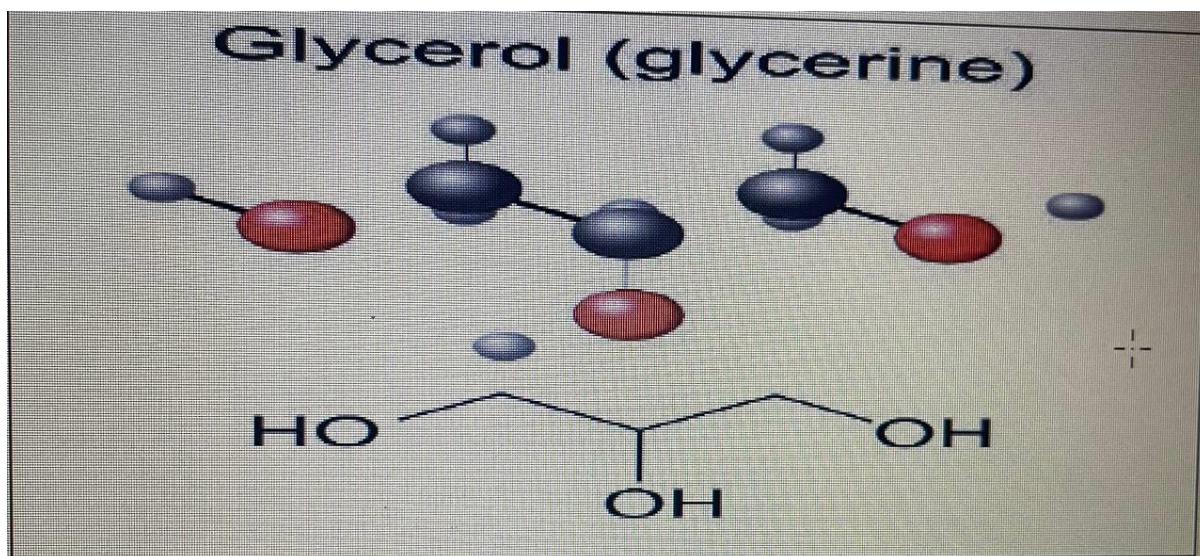


FIGURE 14 :LE GLYCEROL EST UN COMPOSE DE FORMULE $C_3H_8O_3$:(© LO-GOS2012, ADOBE STOCK)

4/ La gélatine

4.2. Structure et propriétés de la gélatine

4.2.1. Origine macromoléculaire et transition structurale du collagène

La gélatine est un biopolymère d'origine protéique, issu de la dénaturation thermique et hydrolytique du collagène. Ce dernier représente la protéine de structure la plus abondante du règne animal, constituant la matrice majeure des tissus conjonctifs tels que la peau, les phanères, les structures osseuses, cartilagineuses et les tendons. Le terme « collagène » englobe en réalité une famille multigénique complexe regroupant au moins 27 isomorphismes distincts, dont la distribution varie selon l'origine histologique et phylogénétique (Schrieber *et al.*, 2007).

À l'état natif, le collagène s'organise sous forme de fibrilles hautement stabilisées par un réseau dense de liaisons covalentes intra- et intermoléculaires (Dickerson *et al.*, 2020). L'unité structurale fondamentale de ces fibres est le tropocollagène. Cette entité macromoléculaire se présente sous la forme d'un bâtonnet rigide, constitué de l'assemblage de trois chaînes polypeptidiques (chaînes alpha) enroulées en une configuration caractéristique de triple hélice droite .

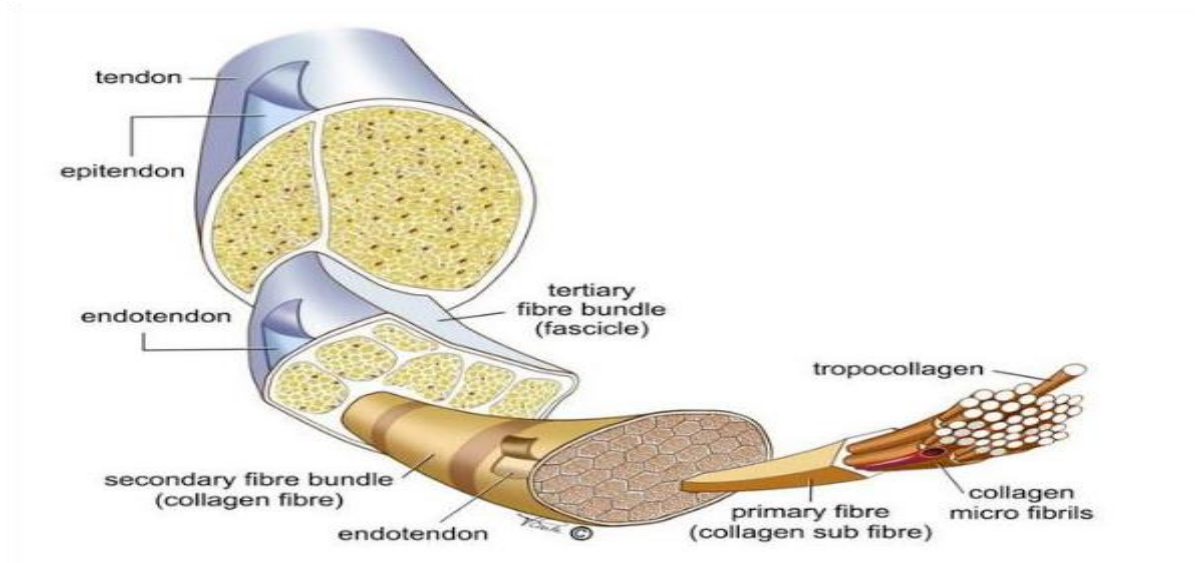


FIGURE 15 : ORGANISATION DES FIBRES DE COLLAGÈNE (VICKY EARLE, 2013)

4.2.2. Structure primaire et composition en acides aminés

L'analyse séquentielle révèle que la structure primaire de la gélatine présente une forte homologie avec celle du collagène natif dont elle est issue. Toutefois, la composition fine en résidus d'acides aminés est susceptible de varier selon la nature physico-chimique du prétraitement d'extraction appliqué (Rbii, et al., 2010) :

- **Prétraitement acide (Voie A) :** Ce procédé préserve globalement l'intégrité de la séquence primaire, n'induisant que de très faibles modifications de la composition en acides aminés par rapport au collagène d'origine.
- **Prétraitement alcalin (Voie B) :** Ce traitement provoque une réaction de désamination chimique. Les résidus d'asparagine et de glutamine subissent une hydrolyse de leur fonction amide secondaire, conduisant à leur transformation respective en acides aspartique et glutamique.

Sur le plan physico-chimique, la gélatine se caractérise par une alternance de résidus d'acides aminés hydrophobes (tels que la proline, la leucine ou l'alanine) et hydrophiles (à l'instar de la sérine, de l'arginine ou de la glycine). Cette distribution séquentielle hétérogène confère à la macromolécule un caractère amphiphile marqué, sous-jacent à ses excellentes propriétés tensioactives et tensiogènes (Rbii, et al., 2010).

4.2.3 Structure secondaire et distribution moléculaire

La transition structurale par dénaturation thermique et hydrolytique du tropocollagène en gélatine génère une polydispersité moléculaire. Selon l'origine de la matière première et la sévérité du procédé d'extraction, la rupture des liaisons inter- et intramoléculaires conduit à la libération de trois principales fractions macromoléculaires (Rbii, et al., 2010) :

- **Les chaînes alpha (alpha_1 et alpha_2) :** Représentent les monomères polypeptidiques linéaires individualisés.
- **Les chaînes beta (beta_11 et beta_12) :** Constituent des dimères issus de la réticulation covalente de deux chaînes alpha.
- **Les chaînes gamma (gamma_112) :** Correspondent à des trimères oligomériques formés par l'association de trois chaînes alpha

5. Distribution et origines de la production mondiale de gélatine

Les matières premières exploitées pour l'extraction de la gélatine proviennent majoritairement de sous-produits issus de l'industrie de la transformation des viandes (filière de l'équarissage et des abattoirs). À l'échelle globale, la répartition des sources d'approvisionnement s'articule principalement autour des origines mammaliennes, complétée par des filières alternatives émergentes (Karim et Bhat, 2009) :

- **La fraction sous-cutanée porcine :** La peau de porc s'impose comme la matrice d'extraction prépondérante au niveau international, générant à elle seule environ 46 % de la production mondiale.
- **La fraction sous-cutanée bovine :** Les peaux issues de cheptels bovins constituent la deuxième ressource quantitative, représentant 29,4 % du marché global.
- **Les matrices osseuses :** L'hydrolyse du réseau collagénique des structures osseuses (provenant indifféremment des espèces bovine et porcine) contribue à hauteur de 23,1 % à l'apport mondial.
- **Les ressources alternatives et marines :** Les sous-produits issus de l'aviculture (volailles) et des industries halieutiques (peaux, arêtes et écailles de poissons) représentent une part encore minoritaire, estimée à seulement 1,65 % de la production globale.

Ces variations d'origines n'influent pas seulement sur les rendements technico-économiques, mais dictent également les propriétés de gélification finales (températures de fusion et caractéristiques rhéologiques) ainsi que l'acceptabilité commerciale et confessionnelle des biopolymères obtenus (Karim et Bhat, 2009).

6. Le rôle de la gélatine (Dans les bioplastiques)

La gélatine est un polymère naturel (biopolymère) extrait du collagène. Dans la formulation des films bioplastiques, elle joue plusieurs rôles fondamentaux :

- **Agent feuillogène (Formateur de matrice) :** Grâce sa structure protéique complexe, elle possède une excellente capacité à former un réseau tridimensionnel continu et homogène lors du séchage, ce qui constitue la base solide du film plastique.
- **Barrière thermique et mécanique :** Elle apporte de la cohésion et de la résistance à la traction (solidité) au film, ce qui permet au matériau de protéger ce qu'il enveloppe.
- **Excellente barrière à l'oxygène (O₂) :** Les films à base de gélatine sont naturellement très imperméables aux gaz et aux huiles, un atout majeur pour éviter l'oxydation des aliments emballés.
- **Support d'incorporation (Matrice d'accueil) :** Sa structure moléculaire possède de nombreux groupements fonctionnels (comme les groupes aminés et carboxyles) qui lui permettent de se lier facilement avec des additifs, notamment des nanoparticules (comme l'oxyde de cuivre ou de zinc) pour améliorer ses propriétés.

7. Utilisation de la gélatine

Dans le domaine de la biotechnologie et de l'emballage écologique (*Green Packaging*), la gélatine est principalement utilisée comme alternative biodégradable aux plastiques pétrochimiques. Elle sert à fabriquer des films alimentaires actifs, des revêtements comestibles (*edible coatings*) ou des capsules. (05)

Chapitre II : Nanoparticules et nanocomposites à base de polymères naturels

La nanotechnologie est aujourd'hui un domaine scientifique en plein essor, qui permet la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique (de 1 à 100 nm).

Son application dans le domaine des bioplastiques ouvre de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux innovants, plus performants et respectueux de l'environnement. En effet, l'intégration de nanoparticules au sein de matrices polymériques naturelles permet d'améliorer de manière significative les propriétés physiques, mécaniques, thermiques et fonctionnelles des bioplastiques.

Les polymères naturels tels que l'alginate, le chitosane, la cellulose et l'amidon présentent des avantages majeurs en termes de biodégradabilité et de biocompatibilité, mais leurs propriétés mécaniques et barrières restent parfois limitées. L'incorporation de nanoparticules, qu'elles soient métalliques ou organiques, permet de dépasser ces contraintes en formant des nanocomposites aux performances accrues.

Ces systèmes trouvent également un intérêt particulier dans les domaines biomédical et de l'emballage actif, grâce notamment à leur activité antimicrobienne (**Pastrana-Alta, R. Y., et al. (2025)**) et (**Suvarna et al., 2022**).

1. L'univers nanométrique : concepts et fondements

Le domaine nanométrique, qui circonscrit l'ensemble des entités naturelles ou anthropiques (synthétiques) dont au moins une dimension spatiale est comprise entre 1 et 100 nm, constitue un champ d'investigation scientifique majeur. À cette échelle infinitésimale, la matière s'affranchit des lois de la physique classique au profit des lois de la mécanique quantique. Les nanostructures manifestent alors des propriétés physico-chimiques, optiques, magnétiques et électroniques singulières, souvent exacerbées et divergentes de celles observées à l'échelle macroscopique ou microscopique (Moret, 2006)

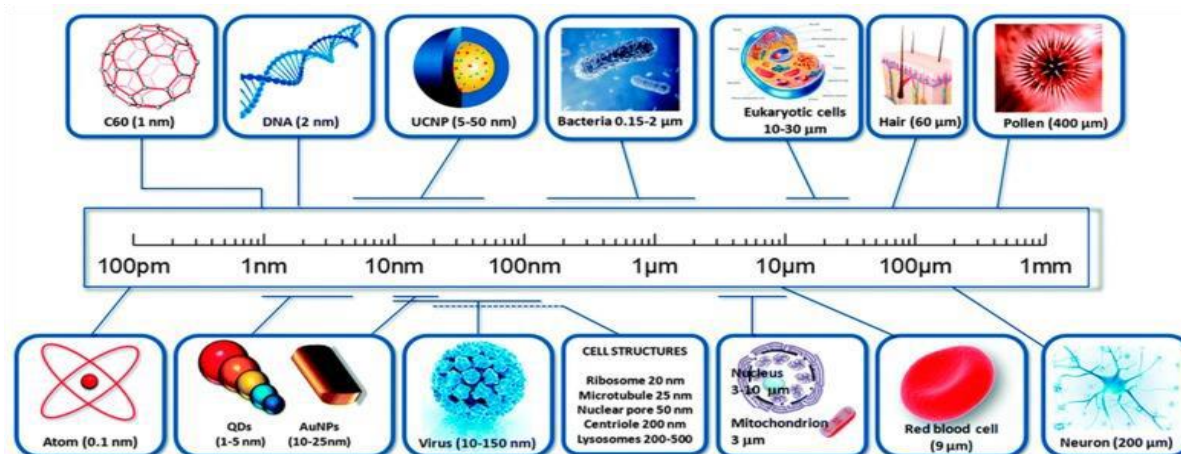


Figure 16: Echelle nanoscopique dans le nano-monde.

2. Clarification conceptuelle et réglementaire des nanomatériaux

L'encadrement institutionnel des nanotechnologies a nécessité l'établissement d'une nomenclature standardisée. À cet effet, la Commission européenne a formulé en 2011 une définition cadre par voie de recommandation (2011/696/UE). Selon ces dispositions réglementaires, un nanomatériau est défini comme un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé, contenant des particules à l'état libre, sous forme d'agrégats ou d'agglomérats. Le critère structural stipule qu'au moins 50 % de ces particules, dans la distribution granulométrique par nombre, doivent présenter une ou plusieurs dimensions externes comprises entre 1 et 100nm.

Par ailleurs, cette caractérisation morphologique s'appuie sur un critère complémentaire fondé sur la texturation de surface : le matériau doit manifester une surface spécifique par unité de volume supérieure à 60m^2 . (J. POTOČNIK, 2011)

3. Les nano-objets et critères de dimensionnalité

Conformément aux standards de nomenclature métrologique, le terme « nano-objet » désigne une entité matérielle dont au moins une dimension géométrique externe — qu'il s'agisse de la longueur, du diamètre ou de l'épaisseur — est circonscrite à l'échelle nanométrique (comprise strictement entre 1 et 100 nm). Selon le degré de confinement spatial appliqué à ces structures, la norme internationale ISO (ISO/TS 80004) subdivise cette classe en trois catégories distinctes selon le nombre de dimensions nanométriques :

- **Les structures unidimensionnelles (1D) :** présentant une seule dimension nanomé-

trique (par exemple, les nanofilms, les revêtements minces ou les feuillets de nanoargiles).

- **Les structures bidimensionnelles (2D) :** possédant deux dimensions à l'échelle nanométrique (telles que les nanotubes, les nanofibres ou les nanofils).
- **Les structures tridimensionnelles (3D) :** dont les trois dimensions externes sont nanométriques (à l'instar des nanoparticules sphériques, des boîtes quantiques ou *quantum dots*). (DJEGHBOUB, 2010)

Cette classification morphologique permet de distinguer précisément trois grandes familles de nano-objets, définies selon leur degré de confinement spatial :

- **Les nanoparticules (structures 3D à l'échelle nanométrique) :** Il s'agit de nano-objets iso-dimensionnels dont les trois dimensions géométriques externes sont strictement circonscrites entre 1 et 100 nm. Les suspensions de latex, ainsi que les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ou de silice (SiO₂), constituent des exemples représentatifs de cette catégorie.
- **Les nanofibres, nanotubes et nanobâtonnets (structures 2D à l'échelle nanométrique) :** Ces entités se caractérisent par un facteur de forme (*aspect ratio*) élevé. Elles possèdent deux dimensions externes situées dans la plage des 1 à 100 nm, tandis que leur troisième dimension (la longueur) est significativement supérieure, s'étendant parfois jusqu'à l'échelle micrométrique. Cette classe englobe notamment les nanotubes de carbone (NTC) et les nanofibres polymères (telles que le polyester).
- **Les nanofeuillets et nanoplaquettes (structures 1D à l'échelle nanométrique) :** Ces structures planes possèdent une unique dimension externe (l'épaisseur) confinée entre 1 et 100 nm, alors que leurs deux autres dimensions macroscopiques ou microscopiques sont nettement prépondérantes. Les feuillets d'aluminosilicates (nanoargiles) ou les plaquettes de séléniure de cadmium (CdSe) illustrent cette typologie d'architecture.
(INRS, 2005) et (A. KURTZ, CHALOT, 2014).

4. Architecture structurelle et propriétés des nanoparticules

Une nanoparticule (NP) se définit comme une entité matérielle discrète dont les dimensions géométriques tridimensionnelles sont circonscrites à l'échelle nanométrique, soit entre 1 et

100nm (Prosie *et al.*, 2018). En raison de ce confinement spatial extrême et d'un rapport surface/volume particulièrement élevé, ces entités s'affranchissent des lois de la physique macroscopique. Elles manifestent dès lors des propriétés physico-chimiques, optiques ou magnétiques singulières, qui diffèrent fondamentalement de celles de leur homologue massique (*bulk*) de même composition chimique (Chuto *et al.*, 2020).

Sur le plan structural, une nanoparticule ne doit pas être assimilée à une simple entité moléculaire isolée. Son architecture tridimensionnelle s'organise généralement selon un modèle tripartite comprenant trois domaines ou couches fonctionnelles distinctes :

- **Le noyau (ou cœur) :** Représente la région centrale de la nanoparticule et en détermine la nature intrinsèque. C'est ce domaine interne qui régit majoritairement les propriétés fondamentales du matériau (qu'elles soient métalliques, semi-conductrices ou magnétiques).
- **La couche de coque (ou écorce) :** Constitue une interface intermédiaire enveloppant le noyau. Elle est composée d'un matériau chimiquement et structuralement distinct de la phase centrale. Cette coque joue un rôle crucial dans la protection du cœur contre l'oxydation, la passivation des états de surface ou l'ajustement des propriétés optoélectroniques (architecture de type *core-shell*).
- **La couche superficielle (ou couronne externe) :** Correspond à la périphérie externe de la nanoparticule en contact direct avec le milieu environnant. Cette zone hautement réactive est propice à des modifications de surface et peut être fonctionnalisée via l'ancrage covalent ou l'adsorption de diverses entités chimiques, telles que des ligands organiques, des macromolécules polymères, des agents tensioactifs ou des ions métalliques. Cette fonctionnalisation est essentielle pour assurer la stabilité colloïdale de la nanoparticule et orienter sa biocompatibilité ou son affinité vis-à-vis d'une matrice polymère.

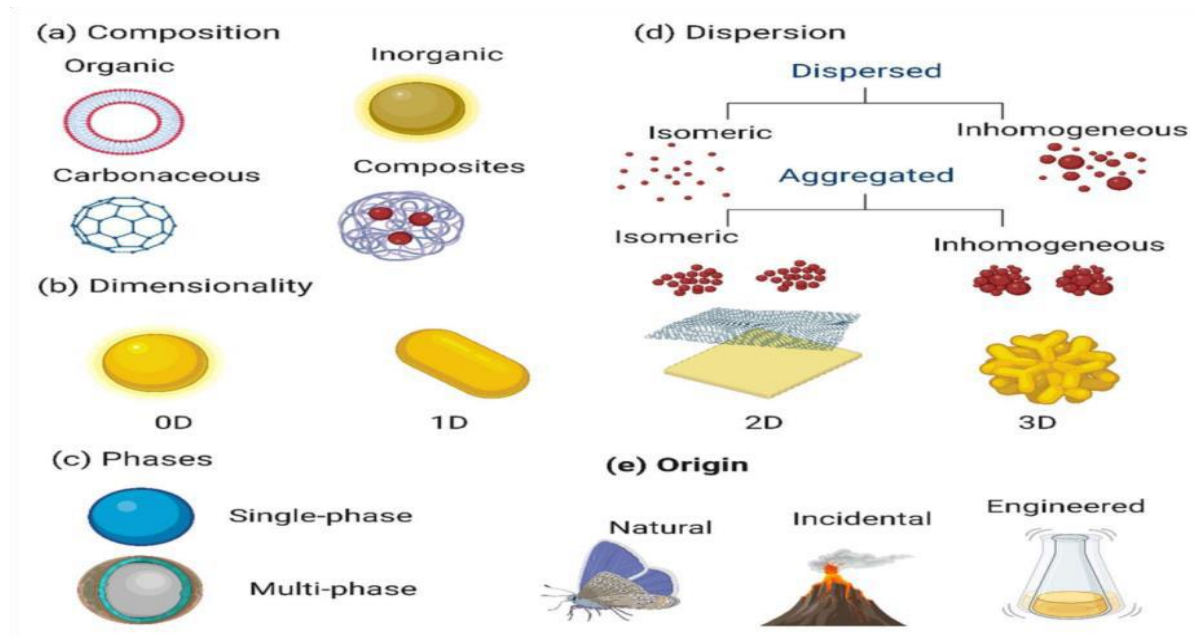


FIGURE 17: ILLUSTRATION DE LA CLASSIFICATION DES NANOPARTICULES EN FONCTION DE LEUR COMPOSITION, DE LEUR DIMENSIONNALITE, DE LEURS PHASES, DE LEUR DISPERSION ET DE LEUR ORIGINE.(R. AUGUSTINE,ET AL., 2014)

5. Stratégies de synthèse des nanoparticules

L'élaboration de nanomatériaux repose sur le contrôle rigoureux de la nucléation et de la croissance cristalline. Les protocoles expérimentaux mis en œuvre se subdivisent conventionnellement en deux approches fondamentales et complémentaires, distinguées par le sens de construction de l'architecture nanométrique :

- **L'approche descendante (Top-Down) :** qui s'appuie majoritairement sur des procédés physiques de fragmentation mécanique ou thermique d'un matériau massif (*bulk*).
- **L'approche ascendante (Bottom-Up) :** qui repose sur l'assemblage d'entités atomiques ou moléculaires, mettant en jeu des méthodes chimiques ou des voies de biosynthèse (synthèse biologique).

5.1. L'approche descendante (Top-Down) : Mécanismes et techniques physiques

L'approche descendante procède par réduction dimensionnelle soustractive. Elle consiste à scinder, broyer ou atomiser un matériau macroscopique de départ afin d'isoler des structures

de dimensions nanométriques, en optimisant et en adaptant les technologies industrielles de précision. Cette stratégie implique principalement deux types d'énergies d'activation :

Les méthodes mécaniques de déformation discontinue

Ce groupe englobe les techniques de sollicitations mécaniques extrêmes, telles que la **mécano-synthèse**, le laminage ou l'application de fortes déformations plastiques sévères (SPD, *Severe Plastic Deformation*). L'accumulation d'énergie mécanique au sein du réseau cristallin induit des dislocations et des ruptures de liaisons, menant à l'obtention de poudres nanostructurées).

Les procédés physiques de transition de phase et d'irradiation

Cette catégorie regroupe des techniques de pointe basées sur le changement d'état ou l'apport d'énergie photonique/thermique focalisée :

- **Le broyage à haute énergie** : qui fragmente les particules par chocs répétés à l'aide de billes de haute dureté.
- **Le procédé d'évaporation-condensation** : induisant la vaporisation thermique d'une cible suivie d'une trempe thermique rapide pour condenser la phase vapeur en nanoclusters.
- **L'ablation laser** : qui consiste à irradier une cible solide immergée ou sous vide par un faisceau laser pulsé focalisé, provoquant l'éjection d'un plasma d'espèces atomiques qui s'agrègent ensuite sous forme de nanoparticules (Xin *et al.*, 2024) et (06)

5.2. L'approche ascendante (Bottom-Up) : Mécanismes chimiques et biologiques

À l'inverse de la méthode descendante, l'approche ascendante (*Bottom-Up*) procède par croissance moléculaire contrôlée. En partant de l'échelle atomique ou moléculaire, les nanoparticules sont édifiées par le biais de processus chimiques ou biologiques reposant sur l'auto-assemblage d'atomes ou d'ions. Ce phénomène conduit à la formation de germes cristallins, appelés noyaux, lors d'une étape critique de nucléation, suivie d'une phase de précipitation et de croissance (Mathur *et al.*, 2015).

L'élaboration de nanostructures par cette voie requiert impérativement la synergie de trois composants physico-chimiques fondamentaux :

- **Le précurseur** : un sel métallique ou un composé organométallique (par exemple, le

nitrate de zinc ou le sulfate de cuivre) qui fournit les ions requis pour l'architecture finale du nanomatériau.

- **L'agent réducteur** : une entité chimique (comme le borohydrure de sodium) ou biochimique (métabolites végétaux, enzymes microbiennes) capable de réduire les ions métalliques libres en atomes de valence zéro ($M^{n+} \rightarrow M^0$).
- **L'agent stabilisant (ou coiffant / *capping agent*)** : une macromolécule, un tensioactif ou un ligand organique dont le rôle est de passiver la surface des nanoparticules naissantes. En créant une barrière stérique ou électrostatique, il limite l'énergie de surface et empêche les phénomènes d'agglomération, de coalescence ou de mûrissement d'Ostwald.

La maîtrise rigoureuse des caractéristiques morphologiques des nanoparticules (dimensions moyennes, polydispersité, symétrie cristalline et composition élémentaire) dépend du contrôle cinétique de la réaction. L'ajustement précis de plusieurs paramètres opératoires s'avère indispensable : la température du milieu réactionnel, le pH, le temps de contact, ainsi que la nature thermodynamique et les concentrations molaires respectives des réactifs et des agents stabilisants (Metia *et al.*, 2024).

.6. Horizons applicatifs et transversalité des nanomatériaux

En raison de leur rapport surface/volume exceptionnel et de l'exacerbation de leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques, les nanoparticules (NPs) se positionnent au cœur de ruptures technologiques majeures. Leurs comportements optiques, magnétiques, électroniques et catalytiques qui divergent fondamentalement de ceux manifestés par leurs homologues massiques justifient leur intégration croissante dans un large spectre d'industries de pointe. Actuellement, les nanotechnologies revêtent un caractère hautement transversal et s'articulent autour de plusieurs axes scientifiques et industriels majeurs :

- **Biotechnologie et Agroalimentaire** : notamment à travers le développement de systèmes d'emballages intelligents et de bioplastics fonctionnalisés (propriétés barrières améliorées, vectorisation d'agents conservateurs).
- **Médecine et Nanopharmacie** : pour la conception de vecteurs de délivrance ciblée de principes actifs (nanomédicaments), l'imagerie médicale haute résolution (agents de contraste) et le théranostique (combinaison du diagnostic et de la thérapie).
- **Génie Environnemental et Écologie** : appliqués à la dépollution des milieux (biore-

médiation, photocatalyse pour le traitement des eaux usées) et au développement de capteurs environnementaux ultrasensibles.

- **Industrie Automobile et Énergétique** : via l'allègement structural des matériaux composites, l'optimisation des catalyseurs de post-combustion et le perfectionnement des dispositifs de stockage d'énergie (batteries, piles à combustible).(C de Vos synthese de nanoparticules)

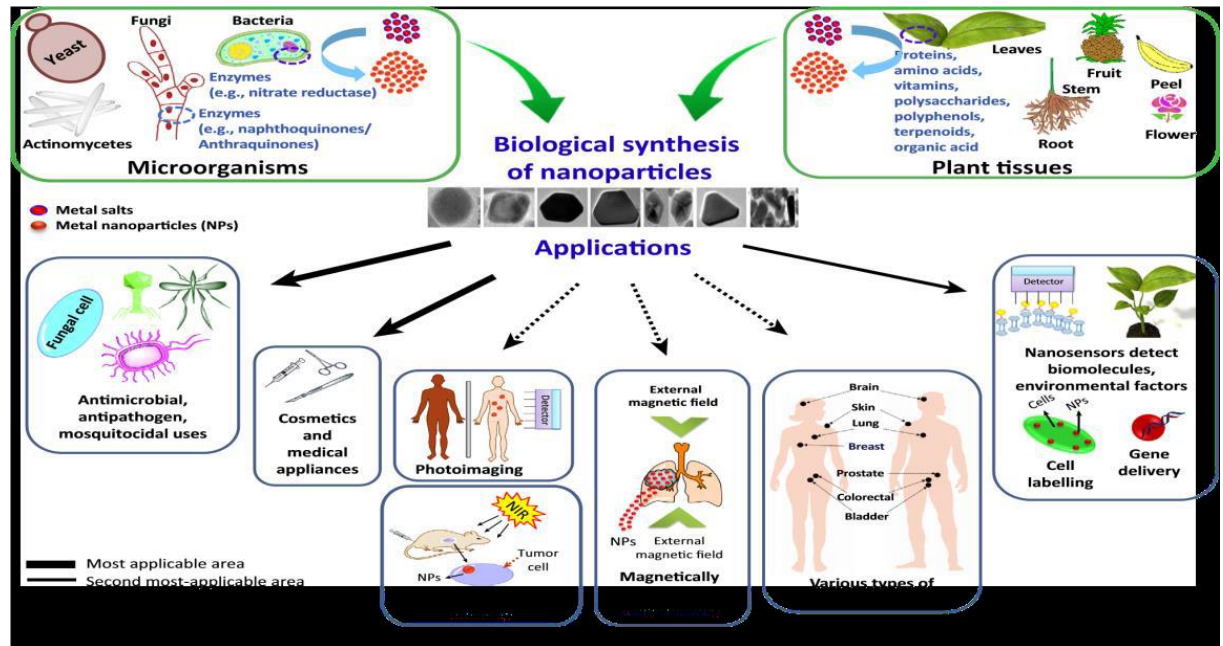


FIGURE 18:LES APPLICATIONS DES NANOPARTICULES.(07)

Divers domaines d'application des nanoparticules :

TABEAU 8 :DIVERS DOMAINES D'APPLICATION DES NANOPARTICULES(08)

Secteurs d'application	Innovations et Exemples Technologiques	Mécanismes et Objectifs Scientifiques
Domaine Militaire & Défense	• Blindages et armures « intelligentes » • Textiles thermorégula-	• Utilisation de fluides rhéoépaississants (durcissement instantané à l'impact des projectiles).

	teurs avancés • Revêtements de furtivité (invisibilité)	• Optimisation de la tolérance thermique des fibres. • Absorption des ondes radar par des nanostructures de surface.
Électronique & Micro-technologie	• Nano-processeurs à haute densité • Dispositifs semi-conducteurs de taille réduite	• Accroissement de la puissance de calcul et de la capacité de stockage des mémoires. • Miniaturisation extrême des transistors au-delà des limites du silicium classique.
Médecine, Pharmacie & Chirurgie	• Nanovectorisation des principes actifs • Puces à ADN et biocapteurs • Boîtes quantiques (<i>Quantum Dots</i>)	• Ciblage tumoral spécifique (oncologie) pour réduire la toxicité des chimiothérapies. • Diagnostic précoce <i>in vitro</i> et imagerie cellulaire haute résolution (théranostique).
Génie Environnemental	• Photocatalyse hétérogène • Membranes de filtration nanométriques • Systèmes de dépollution	• Dégradation des polluants organiques volatils et traitement des effluents industriels. • Dessalement d'eau de mer et production d'eau

	atmosphérique	ultra-pure.
Industrie Chimique & Matériaux	• Céramiques nanostructurées et pigments • Revêtements et couches fonctionnelles	• Développement d'outils de coupe à haute dureté et de revêtements résistants à l'usure. • Propriétés de surface hydrophobes, antiadhésives, antistatiques ou d'isolation thermique.
Agriculture & Phytosanitaire	• Nano-fertilisants et nanopesticides encapsulés • Nano-capteurs de diagnostic	• Amélioration de la biodisponibilité et de l'absorption contrôlée des intrants agricoles. • Détection ultra-précoce des agents pathogènes (phytopathologies et zoonoses).
Énergie & Développement Durable	• Piles à combustible et batteries lithium-ion • Matrices de stockage de l'hydrogène • Matériaux super-isolants	• Optimisation des rendements de conversion et augmentation de la densité énergétique. • Stockage solide sécurisé des gaz et réduction des pertes thermiques.
Industrie Agroalimentaire & Emballage	• Emballages à propriétés barrières améliorées	• Amélioration de la résistance mécanique et thermique des biopackagings.

	• Systèmes de traçabilité intelligents • Nano-absorbants de toxines	• Élimination des contaminants et détection en temps réel de la fraîcheur des aliments.
--	---	---

7. Les nanoparticules d'argent (AgNPs)

7.1. Définition et spécificités structurales

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) constituent l'un des nanomatériaux métalliques les plus étudiés et les plus documentés en nanotechnologie, en raison de leurs propriétés physico-chimiques, optiques et biologiques remarquables (Nasrollahzadeh *et al.*, 2015). Contrairement aux entités moléculaires discrètes, les AgNPs se définissent comme des agrégats atomiques polycristallins dont les dimensions moyennes sont fréquemment circonscrites dans une plage allant de 20 à 40 nm (Hemmerlin *et al.*, 2019). À l'état natif ou en suspension colloïdale, leur architecture se caractérise généralement par une distribution biphasique, associant un cœur majoritairement composé d'atomes d'argent à l'état de valence zéro (Ag^0 , environ 80 %) et une couronne superficielle ou interface externe riche en ions argent (Ag^+ , environ 20 %), ces derniers jouant un rôle prépondérant dans leur réactivité chimique et leur toxicité biologique.

Sur le marché mondial des nanomatériaux, les AgNPs occupent une place prépondérante aux côtés des nanotubes de carbone (NTC) et des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2). En raison de leur intégration massive dans une multitude de produits de consommation courante (textiles antimicrobiens, dispositifs médicaux, cosmétiques), elles figurent parmi les nanostructures les plus commercialisées, ce qui induit corrélativement un taux de rejet environne-

mental particulièrement élevé dans les écosystèmes aquatiques et terrestres (Andrieux *et al.*, 2022).

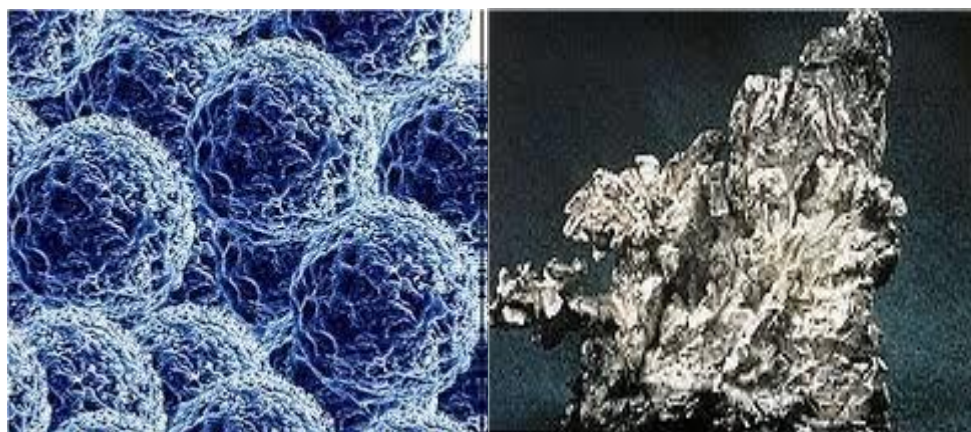


FIGURE 19:: L'ARGENT(AL FOUCAULT,ET AL., 2014) ET NANOPARTICULE D'ARGENT(JC NATHAN, 2015).

7.2. Propriétés physico-chimiques et optiques des nanoparticules d'argent

À l'instar des nanostructures métalliques nobles, les nanoparticules d'argent (AgNPs) manifestent un ensemble de propriétés physico-chimiques singulières, dictées par le confinement quantique et l'exacerbation de leur surface spécifique. Ces caractéristiques se différencient fondamentalement de celles manifestées par leur homologue massique (*bulk*) (de Lima *et al.*, 2018) et s'articulent autour de plusieurs propriétés majeures :

- **Comportement optique et résonance plasmonique** : Les AgNPs se distinguent par des propriétés optiques non linéaires remarquables, régies par le phénomène de **Résonance Plasmon de Surface** (SPR, *Surface Plasmon Resonance*). Ce mécanisme, induit par l'oscillation collective des électrons de la bande de conduction en réponse à une onde électromagnétique incidente, se traduit par une absorption et une diffusion intenses de la lumière dans le spectre ultraviolet-visible (UV-Vis) (Tran *et al.*, 2013).
- **Performances de transport (Conductivités)** : Elles conservent et optimisent l'excellente conductivité électrique et thermique intrinsèque de l'argent métallique. À l'échelle nanométrique, cette hyper-conductivité s'avère particulièrement exploitable

pour la formulation d'encre conductrices et de dispositifs microélectroniques de pointe.

- **Activité catalytique et réactivité de surface** : En raison de la forte proportion d'atomes localisés à l'interface externe (coordination insaturée), les AgNPs abaissent l'énergie d'activation de nombreuses réactions chimiques. Elles affichent ainsi une activité catalytique exacerbée, notamment dans les processus d'oxydoréduction et de dégradation environnementale de polluants organiques.
- **Stabilité et comportement mécanique** : Sur le plan structural, elles présentent une stabilité chimique relative qui peut être consolidée par l'adsorption de agents de coiffage (*capping agents*). De plus, leur miniaturisation induit des propriétés mécaniques modifiées (telles qu'une dureté accrue) et des réponses magnétiques distinctives, s'éloignant des comportements observés à l'échelle macroscopique (de Lima *et al.*, 2018)

7.3. Activité biologique et mécanismes d'action antimicrobienne

Les agents et dérivés à base d'argent manifestent un spectre d'activité antimicrobienne particulièrement large, s'avérant hautement délétères vis-à-vis des micro-organismes bactériens aérobies et anaérobies (Safiuddin *et al.*, 2022). Cette efficacité biologique repose sur un mode d'action multimodal et non spécifique, limitant ainsi l'émergence de phénotypes résistants. Les principaux mécanismes d'inhibition s'articulent autour des axes suivants :

- **Dénaturation et précipitation macromoléculaire** : Les ions argent (Ag^{+}) libérés par les nanostructures présentent une forte affinité pour les groupements thiols (-SH), carboxyles et aminés constitutifs des protéines cellulaires bactériennes. Cette liaison induit des modifications conformationnelles irréversibles, conduisant à la dénaturation et à la précipitation des protéines structurales et des enzymes métaboliques vitales.
- **Perturbation du métabolisme respiratoire** : L'interaction directe des ions métalliques avec les protéines membranaires altère l'intégrité de la membrane plasmique. Ce phénomène bloque la chaîne de transport des électrons (système respiratoire microbien), provoquant un effondrement du potentiel de membrane et une inhibition drastique de la synthèse d'adénosine triphosphate (ATP).
- **Induction d'un stress oxydatif** : Outre ces altérations directes, l'exposition aux nanoparticules d'argent stimule la production intracellulaire d'espèces réactives de l'oxygène (ERO ou ROS). Ces radicaux libres exacerbent la peroxydation lipidique des

membranes, endommagent le matériel génétique (ADN) et amorcent la lyse cellulaire (Safiuddin *et al.*, 2022).

7.4. Phyto-synthèse et approche éco-compatible des nanoparticules d'argent

Au cours de la dernière décennie, l'orientation de la recherche en nanotechnologie s'est intensifiée vers le développement de procédés éco-efficaces, s'inclinant pleinement devant les principes de la **chimie verte** (*Green Chemistry*). L'objectif majeur réside dans la substitution des méthodes conventionnelles (physiques et chimiques) — souvent énergivores et dépendantes de solvants organiques ou de réducteurs chimiques de forte toxicité (tels que le borohydrure de sodium ou l'hydrazine) — par des alternatives viables, soutenables et économiquement compétitives (Rauwel *et al.*, 2015).

Dans ce contexte, la synthèse biologique, ou biosynthèse, s'impose comme une stratégie de rupture prometteuse. Elle repose sur le concept de **bio-réduction**, où des entités biologiques ou leurs extraits cellulaires agissent simultanément comme agents réducteurs et agents de stabilisation (agents coiffants / *capping agents*). Le mécanisme fondamental exploite la richesse biochimique d'extraits d'organismes, dont les métabolites secondaires et les biomolécules fonctionnelles — notamment les enzymes, les complexes protéiques, les acides aminés, les polysaccharides intercellulaires et les vitamines — transfèrent des électrons aux ions métalliques libres (Ag^+) pour induire leur précipitation sous forme d'argent métallique de valence zéro (Ag^0).

Parmi les différentes voies biotechnologiques explorées (incluant l'utilisation de matrices bactériennes, fongiques ou de microalgues), la **phyto-synthèse** (synthèse assistée par les extraits de plantes) suscite un engouement scientifique prépondérant.

Cette approche se distingue par sa cinétique de réaction rapide, sa facilité de transposition à grande échelle (*scale-up*), l'absence de contraintes liées à la culture stérile de micro-organismes, ainsi que par la valorisation de la biodiversité végétale locale. Les mécanismes cinétiques, les paramètres d'optimisation opératoire ainsi que l'impact de la diversité des phytoconstituants sur la morphologie des AgNPs font l'objet d'un développement approfondi dans les sections suivantes.

7.5. Propriétés et activités biologiques des nanoparticules d'argent

7.5.1. Activité antimicrobienne et potentiel thérapeutique

L'intérêt scientifique majeur accordé à l'argent Ag sous sa forme nanométrique réside principalement dans son puissant spectre d'action biocide associé à une biocompatibilité humaine relative et contrôlable selon les doses administrées. Face à la crise sanitaire mondiale liée à l'émergence de phénotypes bactériens multi-résistants, les nanoparticules d'argent (AgNPs) s'imposent comme des agents thérapeutiques de rupture capables de contourner les mécanismes classiques de résistance aux antibiotiques (Trefry *et al.*, 2012). De nombreuses investigations cliniques ont d'ailleurs démontré leur efficacité remarquable dans l'inhibition et la destruction de plusieurs souches bactériennes pathogènes hautement résistantes aux antibiothérapies conventionnelles (Baker *et al.*, 2005).

Au-delà de leurs propriétés antibactériennes intrinsèques, les AgNPs manifestent une activité virucide significative. Elles agissent efficacement contre les particules virales libres (extracellulaires) et interviennent de manière restrictive lors des phases précoces et post-entrée du cycle réplcatif de virus pathogènes, notamment le Virus de l'Immunodéficience Humaine (VIH-1) (Trefry *et al.*, 2012).

Sur le plan des applications biomédicales et cliniques, le pouvoir antiseptique des AgNPs est largement mis en valeur dans la formulation de dispositifs médicaux avancés, à l'instar des pansements et compresses cutanées de nouvelle génération, conçus pour prévenir la colonisation bactérienne et les infections nosocomiales des plaies ou des grands brûlés (Jannathul Firdhouse *et al.*, 2015).

Parallèlement au secteur médical, cette activité biocide prometteuse trouve une application environnementale majeure dans les stations d'épuration et les procédés de potabilisation, où les AgNPs sont intégrées au sein de membranes filtrantes ou de matrices colloïdales pour assurer la désinfection biologique et le traitement des effluents et des eaux usées (Jain *et al.*, 2024).

7.5.2. Activité anti-inflammatoire et modulation de la réponse immunitaire

L'inflammation se définit comme une réponse biologique complexe et homéostatique de l'organisme, déclenchée par des agressions tissulaires d'origine mécanique, thermique ou infectieuse. Sur le plan physiopathologique, ce processus se manifeste cliniquement par l'apparition de quatre signes cardinaux : la rougeur (*rubor*), la chaleur (*calor*), la tuméfaction ou œdème (*tumor*) et la douleur (*dolor*), principalement induits par une vasodilatation locale et le recrutement de cellules immunitaires (Pandey *et al.*, 2011).

Bien que l'arsenal thérapeutique lié aux nanoparticules d'argent (AgNPs) soit historiquement dominé par l'exploitation de leurs propriétés antimicrobiennes, l'élucidation de leur potentiel anti-inflammatoire suscite un intérêt scientifique croissant, bien que les mécanismes moléculaires sous-jacents demeurent encore partiellement limités ou en cours d'investigation (Abdelhafez *et al.*, 2020), (Haider *et al.*, 2021).

Les données de la littérature scientifique récente suggèrent néanmoins que les AgNPs agissent à l'échelle cellulaire en modulant l'expression des médiateurs de l'inflammation. Elles interviendraient notamment en inhibant la synthèse des cytokines pro-inflammatoires telles que le facteur de nécrose tumorale alpha (TNF-alpha) et l'interlukine-6 (IL et en atténuant la cascade d'activation des voies de signalisation intracellulaires responsables de l'amplification du stress inflammatoire au niveau des tissus lésés.

7.5.3. Activité antifongique

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) manifestent un puissant spectre d'action antifongique vis-à-vis de plusieurs souches de levures et de champignons filamenteux pathogènes. Des études ont notamment démontré leur efficacité contre différentes espèces du genre *Candida*, telles que *Candida albicans*, *Candida glabrata*, *Candida parapsilosis* et *Candida krusei* (Li *et al.*, 2018).

De plus, les AgNPs ciblent avec succès des champignons opportunistes et dermatophytes comme *Trichophyton mentagrophytes* et *Bipolaris sorokiniana*. Le principal mécanisme d'action biologique repose ici sur l'altération des structures de reproduction fongiques, se traduisant par une inhibition directe et significative de la germination des conidies (Li *et al.*, 2018).

7.6. Applications industrielles et essor commercial des nanoparticules d'argent

L'exploitation des nanoparticules d'argent (AgNPs) connaît un essor technologique et commercial particulièrement important depuis la fin des années 1990 (Belkacem *et al.*, 2013). En raison de la polyvalence de leurs propriétés physico-chimiques et de leur puissant spectre antimicrobien, les AgNPs sont désormais intégrées dans un large spectre de secteurs industriels.

On assiste actuellement à une véritable explosion sur le marché mondial des produits de consommation courante incorporant ces nanostructures. Elles se positionnent ainsi en tête des nanomatériaux métalliques les plus produits et commercialisés à l'échelle internationale, touchant aussi bien les domaines biomédicaux (pansements, revêtements de dispositifs chirurgicaux) que les industries de l'emballage, du textile actif et du traitement des eaux.

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) connaissent une intégration intensive au sein de multiples applications domestiques et industrielles. Elles sont notamment exploitées dans la formulation de produits ménagers, ainsi que dans les procédés de désinfection et de contrôle microbien des réseaux d'eau potable (Boyer *et al.*, 2021).

Dans le secteur agroalimentaire, leur incorporation s'avère particulièrement efficace pour l'emballage et la conservation de denrées alimentaires, permettant de prolonger leur durée de stockage en limitant les proliférations bactériennes. Enfin, en raison de leurs propriétés biocides remarquables, les AgNPs occupent une place prépondérante dans les industries pharmaceutique et biomédicale, notamment pour la conception de dispositifs médicaux stériles et de traitements antimicrobiens avancés (Boyer *et al.* 2021_)

7.7. Utilisation médicale des nanoparticules d'argent :

7.7.1. Prothèses cardiovasculaires :

La première prothèse cardiovasculaire intégrant un composant d'argent (Ag) a été la valve cardiaque en silicone, conçue pour diminuer l'apparition d'endocardites. L'emploi de l'argent visait à prévenir la contamination bactérienne sur la valve en silicone et à réduire la réaction inflammatoire. Des efforts ont été entrepris pour incorporer des nanoparticules d'argent dans les dispositifs médicaux afin d'obtenir un revêtement sûr, non toxique et antibactérien (Grun-kemeier *et al.*, 2006).

7.7.2. Cathéters

Les nanoparticules d'argent (Ag-NPs) ont été utilisées pour limiter la formation de biofilms sur les cathéters. Des cathéters en polyuréthane ont été recouverts d'une couche d'Ag-NPs, les transformant en dispositifs antibactériens efficaces. Ces cathéters revêtus d'Ag-NPs peuvent significativement réduire la présence bactérienne jusqu'à 72 heures dans des modèles animaux, tout en restant non toxiques (Roe D, Karandikar B, 2008)

7.7.3. Pansements

Les pansements à base d'argent (Ag) sont employés cliniquement pour traiter diverses blessures, notamment les brûlures, les ulcères chroniques, le pemphigus et la nécrolyse épidermique toxique (Chaloupka .K, 2010)

7.7.4. Dentisterie

Les nanoparticules d'argent (Ag-NPs) sont utilisées dans les instruments dentaires et les pansements. L'ajout d'Ag-NPs à un adhésif orthodontique peut renforcer ou maintenir la force de cisaillement de celui-ci tout en augmentant sa résistance aux bactéries(Akhavan A,et al., 2013)

7.7.5. Utilisation des nanomatériaux pour l'administration de médicaments

L'utilisation de nanoparticules pour l'administration de médicaments constitue une stratégie prometteuse afin d'améliorer la biodisponibilité des chimiothérapies, radiothérapies, radionucléides et anticorps ciblant les cellules tumorales.(Mortezaee, K, 2019).

Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)

I.8.1. Généralités

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé inorganique de formule chimique ZnO, généralement sous forme de poudre blanche presque insoluble dans l'eau. Cette poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits.

Le ZnO se trouve naturellement dans la croûte terrestre sous forme du minéral appelé "Zincite", mais la majeure partie du ZnO commercial est synthétique. Il peut être fabriqué par diverses méthodes, telles que la méthode sol-gel ou hydrothermale, permettant ainsi de produire des films minces ou des nanocristaux en poudre (R.GHOMRI, 2017).

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnONPs) suscitent un grand intérêt grâce à leurs propriétés uniques. Elles présentent des caractéristiques distinctes du ZnO en vrac, notamment une proportion élevée d'atomes à la surface et une bande interdite électronique différente.

Les ZnONPs sont ainsi utilisées dans divers domaines, notamment la désinfection de l'eau et de l'air, les traitements anticancéreux, les agents antimicrobiens, ainsi que dans la gestion des déchets dangereux, entre autres applications .(M. Arakhaet al., 2018)



FIGURE 20: NANO ZINC OXIDE (ZnO) POWDER(09)

I.8.2. Méthodes biologiques de synthèse des nanoparticules de ZnO

La synthèse biologique des nanoparticules de ZnO, également appelée synthèse verte ou biosynthèse, utilise des micro-organismes tels que les champignons, levures, bactéries, ainsi que des extraits de plantes comme agents réducteurs.

I.8.3. Applications des nanoparticules d'oxyde de ZnO

Les nanoparticules de ZnO suscitent un fort intérêt dans divers domaines, notamment l'agriculture, la médecine, l'emballage alimentaire et les cosmétiques, en raison de leurs propriétés anticancéreuses, antibactériennes, antioxydantes, antidiabétiques et anti-inflammatoires .(P. Leema Rose, 2022).

I.8.3.1. Agent antidiabétique

Le zinc est reconnu pour préserver l'intégrité structurelle de l'insuline et jouer un rôle clé dans sa sécrétion par les cellules pancréatiques. Il intervient également dans la synthèse, le stockage et la libération de l'insuline. C'est pourquoi des nanoparticules de ZnO ont été développées et testées pour leur potentiel antidiabétique en tant que nouveaux vecteurs d'administration du zinc (Ismail et al., 2022).

I.8.3.2. Agent anti-inflammatoire

Grâce aux propriétés biologiques des ions zinc, les effets anti-inflammatoires des nanoparticules de ZnO ont attiré une grande attention depuis leur apparition. Les résultats montrent que les nanoparticules de ZnO de petite taille réduisent significativement l'inflammation cutanée dans des modèles de la maladie d'Alzheimer (Ismail et al., 2022).

I.8.3.3. Activité anticancéreuse

Au cours des dernières décennies, le cancer a été traité par chimiothérapie, radiothérapie et chirurgie. Bien que ces traitements soient efficaces pour éliminer les cellules cancéreuses, ils entraînent de nombreux effets secondaires. Les nanoparticules de ZnO (Zn-ONP) induisent la mort des cellules malignes sans provoquer de cytotoxicité sur les cellules saines

(Guerram, 2022).

I.8.3.4. Activité antibactérienne

Les ZnONPs sont utilisées comme agents antibactériens grâce à leurs propriétés remarquables, notamment leur grande surface spécifique et leur capacité à éliminer un large éventail d'agents pathogènes(A. Guerram, 2022)

I.9. Techniques de caractérisation des nanoparticules (NPs)

Les nanoparticules sont caractérisées physico-chimiquement pour déterminer leurs propriétés telles que la taille, la forme, la charge de surface, les groupes fonctionnels et la pureté. Plusieurs techniques permettent cette analyse, parmi lesquelles la spectroscopie UV-visible, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) (Maouz, 2020 ; Gomaa,2022).

I.9.1SpectroscopieUV-visible

Cette technique étudie les propriétés optiques des NPs via l'interaction entre les ondes électromagnétiques UV et la matière. Elle repose sur la transition des électrons de valence de l'état fondamental à l'état excité par absorption de photons UV. L'absorption de lumière est mesurée en fonction de la longueur d'onde, indiquant l'absorbance maximale des particules. (Maouz, 2020 ; Gomaa,2022).

I.9.2.Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX fournit des informations sur la structure, la taille moyenne et la nature cristalline des échantillons. Les rayons X, de très courte longueur d'onde, sont partiellement réfléchis par les plans atomiques du réseau cristallin, générant des interférences constructives (pics de diffraction) caractéristiques du matériau analysé (Maouz, 2020 ; Gomaa,2022).

I.9.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB permet d'observer la morphologie de surface, l'homogénéité et la taille des NPs. Il utilise un faisceau d'électrons focalisé pour générer des signaux révélant la morphologie, la

composition chimique, l'orientation et la structure cristalline des échantillons. Le MEB offre un fort grossissement et une grande profondeur de champ, fournissant des images topologiques précises (Maouz, 2020 ; Gomaa,2022).

I.9.4. Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS)

L'EDS, souvent couplée au MEB, permet d'analyser la composition chimique et élémentaire des NPs. Un détecteur de rayons X convertit l'énergie des rayons X en signaux électriques, caractérisant les éléments présents dans l'échantillon par leurs rayons X spécifiques.

(Maouz, 2020 ; Gomaa,2022).

Les nanoparticules de cuivre

L'oxyde de cuivre (CuO) NPs

I.5.1.Définition:

L'oxyde de cuivre (CuO) se présente sous forme d'une poudre fine de couleur noire, insoluble dans l'eau. Il existe dans différents états d'oxydation, principalement +I et +II, ce dernier étant le plus fréquent.



FIGURE 21: NANOPARTICULE DE CUIVRE POUDRE (10)

I.5.3. Applications de l'oxyde de cuivre :

Photocatalyse :

L'oxyde de cuivre (CuO) est reconnu comme un photocatalyseur prometteur, employé dans divers processus chimiques, notamment la dégradation des polluants organiques et la séparation de l'eau sous lumière visible. Cela est rendu possible grâce à son faible gap énergétique et son faible coût (Zoolfakar et al., 2015).

Énergie solaire :

L'oxyde de cuivre est utilisé pour convertir l'énergie solaire en électricité grâce à ses nombreuses qualités, notamment un haut coefficient d'absorption, une bande interdite étroite dans la région de la lumière visible, une grande efficacité, une non-toxicité, une stabilité, une fabrication simple et un faible coût (Tran et Nguyen, 2014).

Batteries au lithium :

L'oxyde de cuivre est utilisé dans les batteries au lithium grâce à ses caractéristiques distinctes, notamment une capacité théorique élevée qui améliore le stockage d'énergie. Il est également économique, disponible en grande quantité par rapport à d'autres matériaux, et respectueux de l'environnement (Tran et Nguyen, 2014).

Capteurs

Les détecteurs optiques jouent un rôle clé dans diverses applications, telles que l'imagerie thermique, la navigation, les communications en espace libre et la mesure du glucose. L'oxyde de cuivre présente un fort potentiel pour le développement de capteurs sensibles et peu coûteux, grâce à son faible gap énergétique, ses propriétés en électronique optique et sa grande surface spécifique (Zoolfakar, et al., 2015).

Applications médicales de CuO :

Les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) trouvent de nombreuses applications en médecine. Elles sont utilisées comme agents antimicrobiens, formulations anticancéreuses, antifongiques, anti-inflammatoires, ainsi que dans le traitement des blessures et la détection des virus dans le corps humain . (Letchumanan et al., 2021).

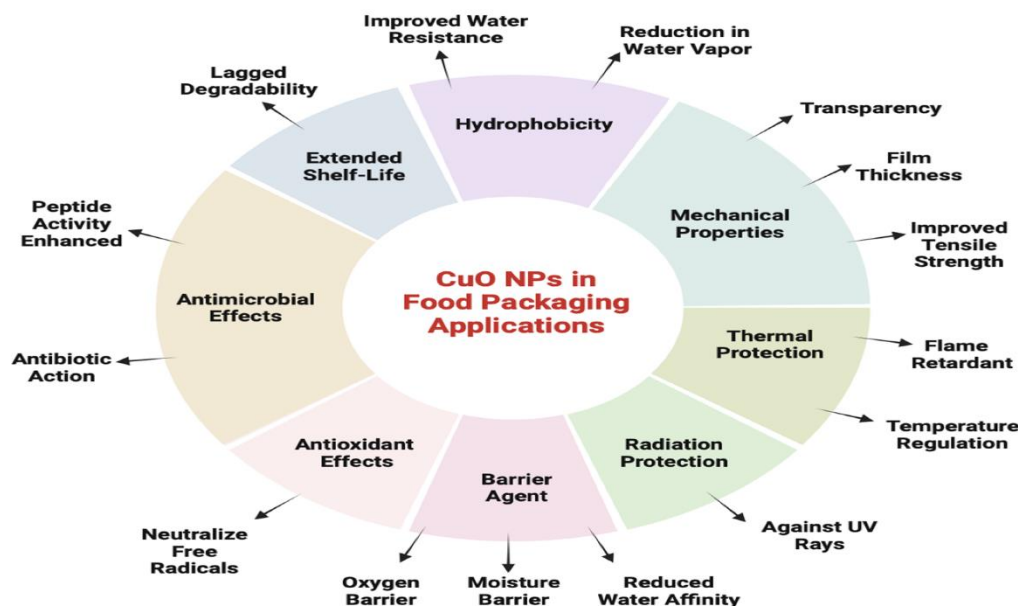


FIGURE 22 :APPLICATIONS D'OXYDE DE CUIVRE (11)

I.5.3.1. Activité antibactérienne

Les nanoparticules de cuivre inhibent efficacement diverses bactéries gram-négatives et gram-positives. Yun et ses collaborateurs (Veerapandian et al., 2012) ont démontré que les nanoparticules de cuivre activées par la glucosamine irradiée aux UV (GlcN-CuNPs) présentent une activité antibactérienne supérieure à celle des nanoparticules non activées. Cela confirme leur potentiel comme agents anti-infectieux, notamment pour la protection des instruments médicaux, le traitement de l'eau et dans le secteur agroalimentaire. De plus, l'association des CuNPs avec d'autres antibiotiques pourrait constituer un moyen efficace de contrôler les infections chroniques et persistantes causées par des pathogènes multirésistants. (Lewis Oscar et al., 2015).

I.5.3.2. Activité anticancéreuse

Les nanoparticules de cuivre sont actuellement largement étudiées et utilisées dans divers traitements anticancéreux en raison de leur forte activité contre les tumeurs. Il a été démontré que les nanoparticules synthétiques de cuivre peuvent induire la dégradation de l'ADN, provoquant ainsi l'apoptose des cellules cancéreuses. Ce processus est médié par l'oxygène sin-

gulet, même en l'absence d'agents externes tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ascorbate (Jose, et al., 2011).

De plus, les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) induisent une autophagie des cellules MCF-7 de cancer du sein humain, selon un mécanisme dépendant du temps et de la dose. Cette autophagie sert de mécanisme de survie pour les cellules, et son inhibition mène à l'apoptose (Laha, et al., 2014).

Par ailleurs, une catégorie de nanoparticules de sulfure de cuivre (CuS), de petite taille et hydrophobes, a été synthétisée. Ces nanoparticules présentent une grande solubilité dans l'eau, ainsi qu'une stabilité et une biocompatibilité élevées.

I.5.3.3. Imagerie moléculaire

Une application clinique majeure des nanoparticules de cuivre est l'imagerie moléculaire. (Ku et al 2012) ont démontré que les nanoparticules semi-conductrices de sulfure de cuivre (CuS) peuvent être utilisées pour la tomographie photoacoustique (PAT), une technique d'imagerie moléculaire émergente, permettant de visualiser le cerveau de souris après injection intracrânienne.

Par ailleurs, le groupe de Yu et al. (R. Hu) a développé plusieurs méthodes pour détecter l'activité enzymatique en s'appuyant sur la dégradation enzymatique des échafaudages d'ADN double brin (ADNdb) afin de synthétiser des nanoparticules de cuivre.

I.5.3.4. Transporteur de médicament

Les nanoparticules de sulfure de cuivre (CuS) suscitent un fort intérêt en biomédecine grâce à leurs propriétés remarquables, initialement étudiées pour des applications énergétiques et catalytiques. In vitro, elles sont utilisées pour détecter biomolécules, produits chimiques et agents pathogènes. In vivo, leurs applications précliniques incluent l'imagerie moléculaire via diverses techniques, la thérapie anticancéreuse basée sur leurs propriétés photothermiques, la délivrance de médicaments et les applications théranostiques (Goelet al., 2013).

Une nouvelle méthode de délivrance transdermique améliorée par ablation thermique a été développée avec des nanoparticules creuses de sulfure de cuivre (HCuSNP), qui présentent un fort effet photothermique. Cette ablation photothermique augmente significativement la perméabilité cutanée à l'hormone de croissance humaine, offrant ainsi des perspectives prometteuses pour l'administration de macromolécules médicamenteuses et de vaccins

(Ramadan et al., 2012).

I.5.3.6. Traitement des eaux usées

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), environ 80 % des pathologies humaines sont directement imputables à la consommation d'eaux polluées (S. J. Ahmadi, et al., 2015). Ces effluents peuvent héberger une grande diversité de substances nocives, classées en quatre grandes catégories : les contaminants biologiques (bactéries, virus, algues, parasites), radio-logiques (uranium, césium, plutonium), inorganiques (arsenic, chrome, cuivre, mercure, fluorures) et organiques (pesticides, tensioactifs, colorants synthétiques, ainsi que divers rejets domestiques et industriels).

Pour pallier cette problématique environnementale majeure, deux techniques principales sont couramment déployées : l'adsorption et la dégradation catalytique. Dans ce contexte, les nanoparticules de cuivre suscitent un intérêt grandissant. Grâce à leur surface spécifique élevée, leur solubilité optimisée et l'abondance de leurs sites actifs, elles s'avèrent être d'excellents catalyseurs pour la dégradation des colorants. De surcroît, les nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO/Cu₂O) constituent une alternative de choix en raison de leur large disponibilité, de leur rentabilité économique et de leurs propriétés physico-chimiques analogues à celles des métaux nobles tels que l'or et l'argent (Malaikozhundan et al., 2022).

Plusieurs travaux mettent en évidence cette efficacité photocatalytique :

- **Nanoparticules de Cu₂O** : Des nanoparticules d'oxyde de cuivre (I) d'une taille de 8,8 nm ont démontré un excellent potentiel de dégradation vis-à-vis de polluants industriels modèles comme le bleu de méthylène (M. Behera, G. Giri 2016).
- **Synthèse verte** : Les nanoparticules de cuivre élaborées par voie biosynthétique (synthèse verte) permettent de dégrader efficacement plus de 85 % de divers colorants azoïques et industriels, notamment le rouge congo, le bleu de coomassie et le cristal violet (Alsamhary et al., 2022).

Toutefois, l'utilisation de nanoparticules monométalliques peut se heurter à certaines limites, telles qu'une faible activité catalytique sous certaines conditions, une gamme de pH restreinte ou une stabilité limitée lors de la réutilisation. Pour surmonter ces verrous technologiques, le développement de systèmes bimétalliques ou supportés à base de cuivre représente une stratégie particulièrement prometteuse :

- **Systèmes Cu/Fe :** Les catalyseurs bimétalliques cuivre/fer ont permis d'atteindre un taux de dégradation de la rhodamine B s'élevant à 98 % en seulement 18 minutes, tout en conservant leur efficacité sur 5 cycles d'utilisation (S. S. Momeni, et al., 2016).
- **Systèmes Cu/ZnO :** Des nanoparticules composites de Cu/ZnO biosynthétisées ont manifesté une forte activité catalytique à température ambiante face au rouge congo et au bleu de méthylène, maintenant leurs performances inchangées après plusieurs cycles de récupération et de recyclage (M. Nasrollahzadeh, et al., 2016).
- **Systèmes Cu/Al₂O₃ :** L'évaluation de l'activité catalytique de nanoparticules supportées sur alumine CU/ AL-2 et O-2 a également révélé d'excellentes capacités de dégradation du 2,4-DNPH, du rouge congo et du bleu de méthylène en milieu aqueux et à température ambiante, confirmant leur haute stabilité et leur potentiel de réutilisation multiple (Triboulet, 2013).

Partie III : Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre décrit l'ensemble des matériels, réactifs et méthodes expérimentales utilisés pour la conception et la caractérisation de films bioplastiques antimicrobiens à base de polymères naturels et de nanoparticules biocompatibles. La démarche expérimentale adoptée comprend la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), la préparation des bioplastiques à base de chitosane, de gélatine et d'alginate de sodium, ainsi que l'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymérique (Jones et al)

Les matériaux obtenus ont ensuite été soumis à différentes analyses physicochimiques afin d'évaluer leurs propriétés structurales et fonctionnelles. La caractérisation des nanoparticules et des bioplastiques a été réalisée à l'aide de techniques spectroscopiques appropriées. Par ailleurs, l'activité antimicrobienne des nanoparticules de ZnO et des films bioplastiques élaborés a été étudiée contre plusieurs microorganismes pathogènes par des méthodes microbiologiques standardisées. (Rinaudo M)

L'ensemble de ces expérimentations a été réalisé dans le but d'évaluer l'intérêt des nanoparticules biocompatibles comme agents antimicrobiens et leur potentiel d'amélioration des propriétés fonctionnelles des films bioplastiques destinés à des applications biomédicales et environnementales (Handbook)

Objectif du chapitre

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériels, réactifs et méthodes expérimentales utilisés pour la réalisation de cette étude. Il décrit les différentes étapes de la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), la préparation des films bioplastiques à base de polymères naturels, ainsi que leur caractérisation physicochimique. Ce chapitre expose également les protocoles appliqués pour l'évaluation de l'activité antimicrobienne des nanoparticules et des bioplastiques élaborés contre différentes souches microbiennes. L'ensemble de ces méthodes a été mis en œuvre afin d'étudier l'effet de l'incorporation des nanoparticules de ZnO sur les propriétés et les performances antimicrobiennes des films bioplastiques obtenus.

Bioplastique à base de polymères naturelles

Protocole 01 :

Le film bioplastique a été préparé selon la méthode de coulage (*casting method*).

1.Préparation du film bioplastique à base de chitosane + gélatine

Une solution d'acide acétique à 1 % (v/v) a d'abord été préparée en ajoutant 1 mL d'acide acétique à 100 mL d'eau distillée.

Ensuite, un mélange de 20 mL d'eau distillée et 30 mL de solution d'acide acétique à 1 % a été préparé dans un bécher. À ce mélange, 1 g de chitosane a été ajouté progressivement sous agitation magnétique à 600 rpm pendant 30 minutes à température ambiante afin d'obtenir une dissolution homogène.(Suderman, N et all 2016)

Le pH de la solution a ensuite été mesuré à l'aide d'un pH-mètre et ajusté à une valeur d'environ 3,5.

Après dissolution complète du chitosane, la température a été portée à 75 °C. Quatre grammes (4 g) de gélatine ont alors été incorporés sous agitation continue pendant 10 minutes jusqu'à obtention d'une solution homogène.(Benbettaïb, N.et all 2018)

La température du mélange a ensuite été réduite à 30 °C. Un volume de 1,5 mL de glycérol (30 % par rapport à la masse de polymères) a été ajouté comme plastifiant, suivi d'une agitation pendant 20 minutes.

Par la suite, 0,5 mL de Tween 80 a été incorporé afin d'améliorer l'homogénéité de la formulation, puis le mélange a été maintenu sous agitation pendant 20 minutes supplémentaires. (Valenzuela, C.,et all 2013)

Dégazage et mise en forme

La solution filmogène obtenue a été soumise à une étape de dégazage pendant 30 à 60 minutes afin d'éliminer les bulles d'air emprisonnées.

Avant le coulage de la solution filmogène, les parois internes des boîtes de Petri en verre ont été légèrement enduites d'une fine couche d'huile végétale alimentaire afin de faciliter le démoulage des films après séchage et d'éviter leur adhérence à la surface du support

Après dégazage, la solution a été coulée dans des boîtes de Petri en verre préalablement nettoyées. Les films ont été séchés à température ambiante pendant 4 heures jusqu'à la formation de films bioplastiques homogènes et facilement détachables du support.

Protocole 02 :

2. Préparation du film bioplastiques à base d'amidon et d'alginate de sodium

Une solution filmogène a été préparée en dissolvant **2 g d'amidon (4 % m/v)** dans **50 mL d'eau distillée** sous agitation magnétique à **400 rpm** et à une température de **40 °C**. L'amidon a été ajouté progressivement à travers un tamis fin afin d'éviter la formation de grumeaux. L'agitation a été maintenue pendant **10 minutes** jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène.(Zuo, G.et all 2019)

Ensuite, **1,5 mL de glycérol (20 % v/v par rapport à la masse des polymères)** a été ajouté comme plastifiant. Après homogénéisation, **1 g d'alginate de sodium (2% m/v)** a été incorporé progressivement sous agitation.

La température du mélange a ensuite été augmentée à **90 °C** et maintenue pendant **30 minutes** afin de favoriser la gélatinisation de l'amidon et l'homogénéisation complète de la solution filmogène.(Shankar, S. et all 2016)

Après refroidissement partiel, la solution a été soumise à une étape de **dégazage de 5 à 10 minutes** afin d'éliminer les bulles d'air. Le mélange a ensuite été coulé dans des boîtes de Pétri en verre légèrement huilées sur les bords pour faciliter le démoulage, à raison de **25 mL de solution par boîte**.

Les films obtenus ont été séchés à **température ambiante pendant 24 à 48 heures**.

Après séchage complet, les films ont été démoulés puis réticulés par immersion dans une solution de **chlorure de calcium (CaCl₂) à 4% (m/v)** préparée en dissolvant **4g de CaCl₂ dans 100 mL d'eau distillée**. Les films ont été maintenus dans cette solution pendant **30 minutes**.

Enfin, les films ont été rincés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure de calcium, puis séchés de nouveau à température ambiante jusqu'à obtention de films bioplastiques stables et homogènes.(Bierhalz, A. C. K et all 2012)

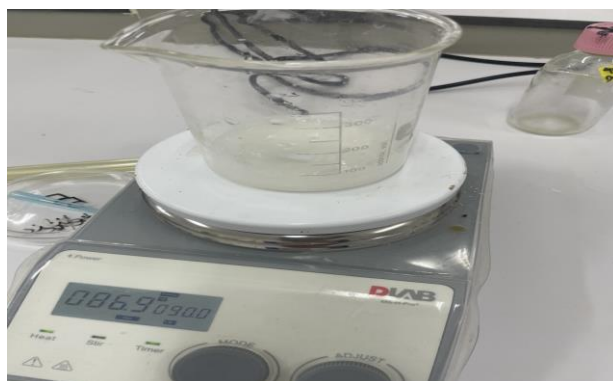


FIGURE 23 LA GELATINISATION DE L'AMIDON



FIGURE 24 LE MELANGE COULE DANS LES BOITES

Préparation des films bioplastiques nanocomposites a base des polymères naturels et nanoparticule de ZnO :

3.1.Synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) ont été synthétisées par la méthode de précipitation chimique à partir de l'acétate de zinc comme précurseur.

Une masse de 8,5 g d'acétate de zinc a été dissoute dans 100 mL d'un mélange hydroalcoolique d'éthanol à 70%. La solution a été maintenue sous agitation magnétique à 800 tr/min à une température de 60 °C pendant 30 minutes afin d'assurer la dissolution complète du précurseur.

Par la suite, 2 mL de Tween 80 ont été ajoutés au milieu réactionnel en tant qu'agent tensioactif. L'agitation a été poursuivie pendant 45 minutes afin de favoriser une dispersion homogène des espèces en solution.(Alasvand Zarasvand, K.et all 2014)

La température a ensuite été réduite à 45 °C. Une solution basique a été préparée d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 2N. Cette solution a été introduite progressivement, goutte

à goutte, dans le milieu réactionnel jusqu'à l'obtention d'un pH de 11,5. L'addition contrôlée de la base a permis la formation d'un précipité blanc caractéristique du précurseur de ZnO. La suspension obtenue a été soumise à un traitement ultrasonique afin d'améliorer la dispersion des particules et de limiter leur agglomération. Le mélange a ensuite été transféré dans un flacon en verre fermé et maintenu sous agitation à 90 °C pendant 12 heures. La vitesse d'agitation a été ajustée à 500 tr/min durant cette phase de maturation.

Après refroidissement à température ambiante pendant 2 heures, la suspension a été répartie dans des tubes de centrifugation puis centrifugée à 8000 tr/min pendant 15 minutes à 4 °C. Le précipité récupéré a été lavé à deux reprises à l'eau distillée, puis une fois à l'éthanol, chaque étape de lavage étant suivie d'une centrifugation à 8000 tr/min pendant 10 minutes à 4 °C afin d'éliminer les résidus réactionnels et les impuretés. Le solide obtenu a ensuite été séché dans une étuve à 100 °C pendant 12 heures. Après séchage, la poudre a été finement broyée dans un mortier stérilisé afin d'obtenir une granulométrie homogène.

Enfin, le matériau a subi un traitement de calcination à 350 °C pendant 3 heures, conduisant à la formation de nanoparticules cristallines d'oxyde de zinc (ZnO) présentant une meilleure stabilité structurale et une cristallinité améliorée. (Talam, S et all 2012)



FIGURE 25 LES ETAPES DE PREPARATION LES NANOPARTICULES ZnO

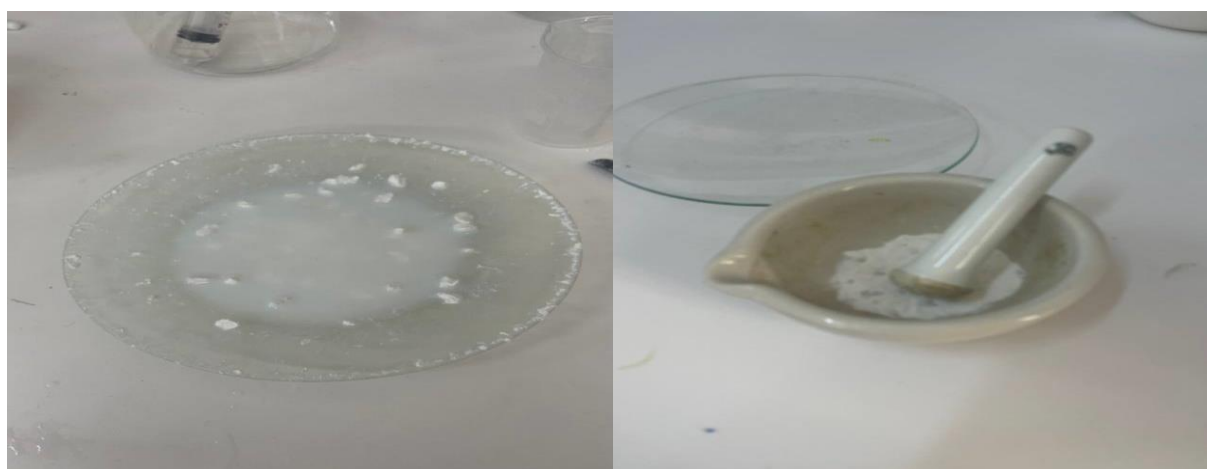


FIGURE 26 RECUPERATION ET SECHAGE DU NANOPARTICULE ZnO

Protocole 03 :

3.2.Préparation des bioplastiques à base d'amidon, de chitosane et de nanoparticules de ZnO

Préparation de la solution de chitosane

Deux béchers ont été préparés, chacun contenant 50 mL d'une solution d'acide acétique. Un gramme (1 g) de chitosane a été ajouté dans chaque bécher sous agitation magnétique à 600 tr/min à une température de 40 °C pendant 3 heures jusqu'à dissolution complète.

Préparation de la solution d'amidon

Dans deux autres béchers, 50 mL d'eau distillée ont été introduits. Ensuite, 1,5 g d'amidon a été ajouté dans chaque bécher sous agitation magnétique à 600 tr/min à 80 °C jusqu'à obtention d'une solution homogène et visqueuse. La température a ensuite été maintenue pendant 30 minutes supplémentaires avant d'être abaissée à 45 °C. (Bourtoom, T., & Chinnan, M. S.2008)

Incorporation du glycérol et des nanoparticules de ZnO

À la première solution d'amidon, 600 µL de glycérol et 60 mg de nanoparticules de ZnO ont été ajoutés. À la seconde solution, 600 µL de glycérol et 100 mg de nanoparticules de ZnO ont été incorporés.

Les mélanges ont été soumis à une sonication afin d'assurer une dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice polymérique.(Peighambardoust, S. J. et all 2021)

Mélange des solutions filmogènes

La solution de chitosane a été ajoutée goutte à goutte à chaque solution d'amidon contenant les nanoparticules de ZnO à l'aide d'une burette graduée. L'agitation a été augmentée progressivement de 800 à 1000 tr/min et maintenue pendant 1 heure afin d'obtenir une solution filmogène homogène.(Shankar, S et all 2015)

Dégazage et moulage

Les solutions obtenues ont été soumises à une étape de dégazage pendant 30 minutes afin d'éliminer les bulles d'air.

Avant le coulage, les bords internes des boîtes de Pétri en verre ont été légèrement enduits d'huile végétale pour faciliter le démoulage des films après séchage. Les solutions filmo-

gènes ont ensuite été coulées dans les boîtes de Pétri et laissées sécher à température ambiante jusqu'à formation des bioplastiques.

Les films ont été séchés à température ambiante pendant une durée de 24 à 48 heures, jusqu'à évaporation complète du solvant et formation de bioplastiques homogènes. Après séchage, les films ont été délicatement retirés des boîtes de Pétri et conservés dans des conditions appropriées jusqu'à leur caractérisation.

Échantillons obtenus :

- Film CS/Amidon/ZnO-60 (60 mg de ZnO)
- Film CS/Amidon/ZnO-100 (100 mg de ZnO)

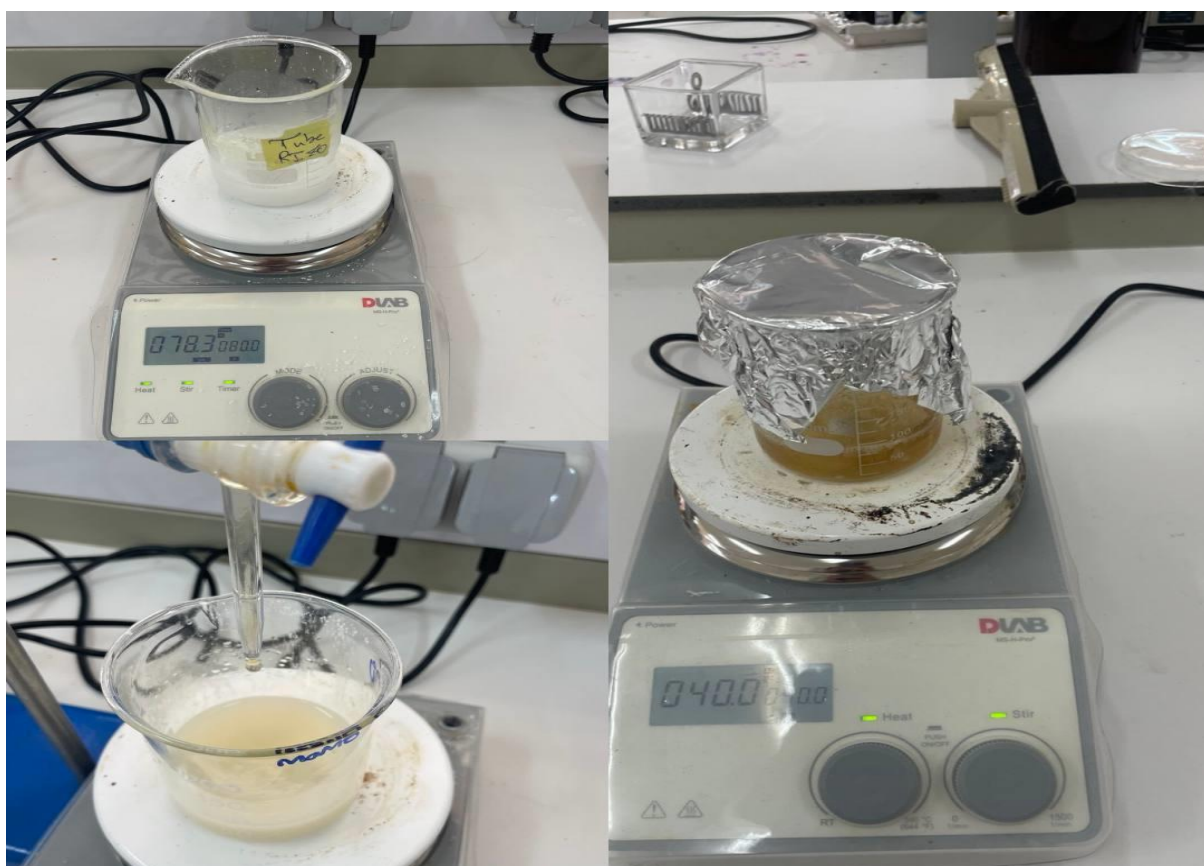


Figure26: Les étapes de préparation bioplastique à base de nanoparticule ZnO + chitosane + amidon

Préparation des bioplastiques à base de chitosane + d'alginate de sodium + nanoparticules de ZnO

Protocole04 :

Préparation de la solution de chitosane

Une solution de chitosane a été préparée en dissolvant 1 g de chitosane dans 50 mL d'acide acétique à 1 %. Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique à 600 tr/min à une température de 40 °C pendant 2 à 3 heures jusqu'à dissolution complète du polymère.

Préparation de la solution d'alginate

Une solution d'alginate a été préparée en dissolvant 1 g d'alginate de sodium dans 50 mL d'eau bidistillée sous agitation magnétique à 600 tr/min à 40 °C pendant 30 minutes jusqu'à obtention d'une solution homogène.(Wang, X. et all 2007)

Incorporation du glycérol et des nanoparticules de ZnO

Un mélange contenant 600 µL de glycérol, 100 mg de nanoparticules de ZnO et 1 mL d'eau bidistillée a été préparé puis soumis à une sonication afin d'assurer une dispersion homogène des nanoparticules.

La suspension obtenue a ensuite été ajoutée goutte à goutte à la solution d'alginate sous agitation continue.

Préparation de la solution filmogène

La solution de chitosane a été ajoutée progressivement à la solution d'alginate contenant les nanoparticules de ZnO. L'agitation a été augmentée de 800 à 1000 tr/min et maintenue pendant 1 heure afin d'obtenir une solution filmogène homogène.(Rahman, P. M. et all 2008)

Dégazage, moulage et séchage

La solution filmogène a été soumise à un dégazage pendant 30 minutes pour éliminer les bulles d'air.

Avant le coulage, les bords internes des boîtes de Pétri en verre ont été légèrement enduits d'huile végétale afin de faciliter le démoulage des films. La solution a ensuite été coulée uniformément dans les boîtes de Pétri.

Les films obtenus ont été séchés à température ambiante pendant 24 à 48 heures jusqu'à évaporation complète du solvant et formation de bioplastiques homogènes. Après séchage, les films ont été démoulés délicatement et conservés dans des conditions appropriées jusqu'à leur caractérisation.

Échantillon obtenu :

Film Chitosane/Alginate/ZnO (CS/ALG/ZnO-100)

Conservation des bioplastiques

Après démoulage, les films bioplastiques ont été conservés dans un cristallisateur hermétiquement fermé afin de les protéger de l'humidité ambiante. Une couche de gel de silice a été placée au fond du cristallisateur comme agent dessiccant, puis recouverte d'une feuille de papier Whatman et d'un papier sulfurisé (papier cuisson) afin d'éviter tout contact direct entre les films et le gel de silice.

Les bioplastiques ont ensuite été déposés sur le papier sulfurisé. Pour assurer une meilleure étanchéité, les bords du cristallisateur ont été enduits d'une fine couche de graisse de laboratoire avant fermeture. L'ensemble a été conservé dans un endroit sec et à l'abri de la lumière jusqu'à la réalisation des différentes analyses. (Mauri, A. N et all 2009)

Évaluation de l'activité antimicrobienne des bioplastiques

Préparation des inoculums microbiens et ensemencement

Les souches microbiennes utilisées dans cette étude étaient : *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Candida* .(**Mirzaei-Karzan, A.**, et all 2021)

Cinq tubes stériles contenant chacun 10 mL de bouillon nutritif (BN) ont été préparés. À l'aide d'une anse de platine stérile et sous hotte à flux laminaire, une colonie de chaque souche a été prélevée puis inoculée dans un tube contenant le milieu liquide.(**CLSI** ;2018)

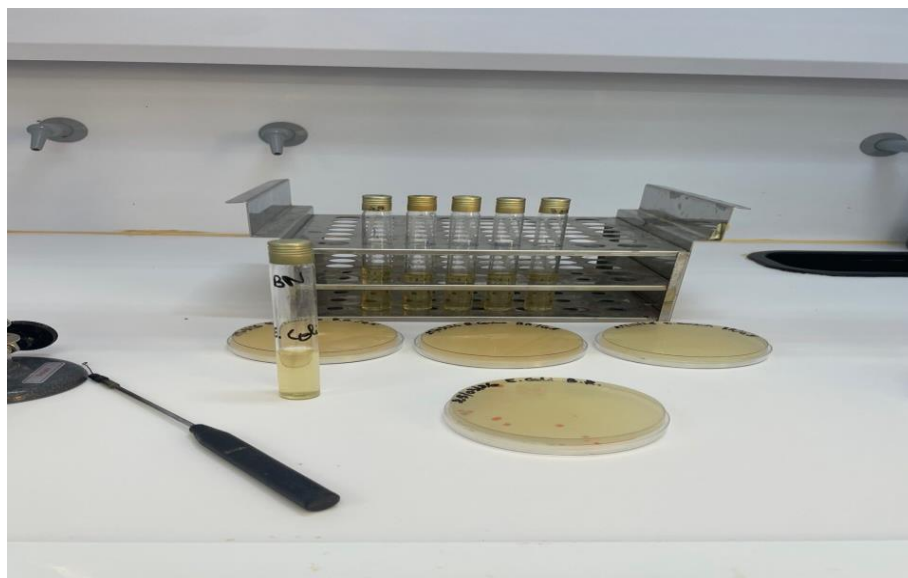


Figure29 : Préparation des innoculums microbiens

Les tubes inoculés ont été incubés à 37 °C pendant 24 heures. Après incubation, les cultures ont été homogénéisées à l'aide d'un vortex.

Parallèlement, le milieu Mueller-Hinton Agar (MH) a été préparé et coulé dans des boîtes de Pétri stériles. Après solidification du milieu, chaque souche a été ensemencée en surface par étalement à l'aide d'une anse de platine stérile afin d'obtenir une répartition homogène des microorganismes.

Les boîtes ensemencées ont ensuite été incubées à 37 °C pendant 24 heures avant la réalisation du test d'activité antimicrobienne des bioplastiques.

Test de l'activité antimicrobienne des bioplastiques

Après 24 heures d'incubation, cinq colonies isolées de chaque souche microbienne ont été prélevées puis transférées dans des tubes stériles contenant chacun 5 mL d'eau physiologique stérile. Les suspensions obtenues ont été homogénéisées à l'aide d'un vortex afin d'obtenir une répartition uniforme des cellules microbiennes.

Un écouvillon stérile a ensuite été immergé dans chaque suspension microbienne puis pressé contre la paroi interne du tube afin d'éliminer l'excès de liquide. L'ensemencement des boîtes de Pétri contenant le milieu Mueller-Hinton (MH) préalablement solidifié a été réalisé par étalement en surface de manière homogène.

Des disques de bioplastique ont été découpés à l'aide d'une perforatrice stérile. Cinq formulations de bioplastiques ont été testées ainsi qu'un bioplastique témoin. (Rhim, J. W. et al 2006)

les boîtes de Petri en verre ont été stérilisées par exposition aux rayons ultraviolets (UV) pendant 30 minutes afin d'éliminer toute contamination microbienne. Ensuite, les bioplastiques ont été découpés et répartis dans les boîtes de Petri selon le protocole expérimental. Les échantillons de bioplastique ont ensuite été soumis à une stérilisation sous UV pendant 30 minutes pour assurer leur asepsie avant les tests. Enfin, les boîtes ont été retournées et exposées à nouveau aux UV pendant 30 minutes supplémentaires afin de compléter la stérilisation et de maintenir des conditions de travail stériles. (Nouri, A., Nafchi, A. M. ;2014)

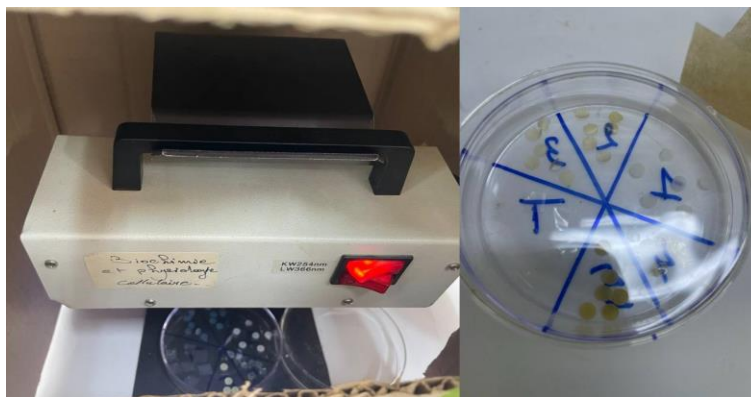


FIGURE27 ::STERILISATION DES BIOPLASTIQUE SOUS UV

Les disques de bioplastique ont ensuite été déposés aseptiquement à la surface des milieux ensemencés. Les boîtes ont été incubées à 37 °C pendant 24 heures.

Après incubation, l'activité antimicrobienne des bioplastiques a été évaluée par l'observation et la mesure des zones d'inhibition formées autour des disques. Les diamètres des halos d'inhibition ont été mesurés et exprimés en millimètres (mm) (Emamifar, A., et all 2011)

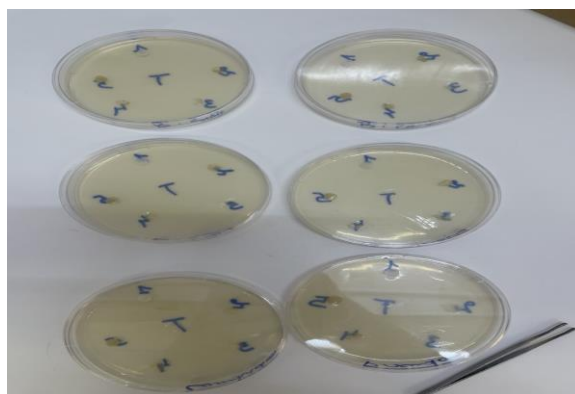


FIGURE 28 :TEST DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES BIOPLASTIQUES

Évaluation de l'activité antimicrobienne des nanoparticules ZnO(méthode de diffusion sur disque)

Préparation de la suspension de nanoparticules de ZnO

Une suspension mère a été préparée en dissolvant 100 mg de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) dans 10 mL d'eau distillée stérile. La suspension a été homogénéisée par sonication

pendant 20 minutes afin d'assurer une bonne dispersion des particules. (Raghupathi, K. R. et al 2011)

Préparation de la série de dilutions

Cinq tubes stériles contenant chacun 5 mL d'eau distillée stérile ont été préparés.

Une série de dilutions successives a ensuite été réalisée comme suit :

- Tube 1 : 100 % (solution mère)
- Tube 2 : 50 %
- Tube 3 : 25 %
- Tube 4 : 12,5 %
- Tube 5 : 6,25 %
- Tube 6 : 3,12 %

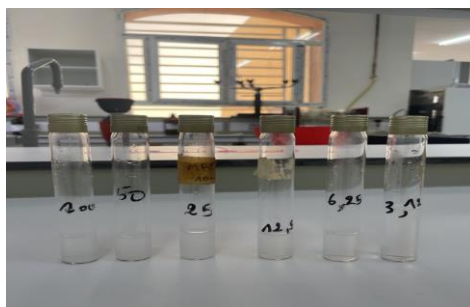


FIGURE29: PREPARATION DE LA SERIE DE DILUTIONS

Méthode de dilution (série 1/2)

La dilution a été réalisée par transfert successif de 5 mL d'un tube vers le suivant :

- 5 mL de la solution mère (100 %) ont été ajoutés au tube 1
- Après homogénéisation au vortex, 5 mL du tube 1 ont été transférés vers le tube 2 (50 %)
- Le même procédé a été répété successivement jusqu'au tube 5 (3,12 %)

Chaque transfert a été suivi d'une homogénéisation par vortex afin d'assurer une distribution uniforme des nanoparticules

Après préparation des suspensions de nanoparticules de ZnO à différentes concentrations, l'activité antimicrobienne a été évaluée par la méthode de diffusion sur disque. Trois boîtes de Pétri stériles contenant le milieu Mueller-Hinton (MH) ont été préparées et laissées à soli-

diffier à température ambiante. Les souches bactériennes utilisées étaient *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Staphylococcus aureus*, et chaque souche a été ensemencée séparément sur une boîte de Pétri à l'aide d'un écouvillon stérile afin d'obtenir une croissance bactérienne homogène en surface.

Des disques de papier Whatman stériles ont été découpés à l'aide d'une perforatrice stérile, puis six disques ont été déposés sur chaque boîte de Pétri. Sur chaque disque, 10 μ L de chaque suspension de nanoparticules correspondant aux différentes concentrations (100 %, 50 %, 25 %, 12,5 %, 6,25 % et 3,12 %) ont été ajoutés aseptiquement, tandis qu'un disque témoin a reçu 10 μ L d'eau distillée stérile. (Tayel, A. A et all 2011)

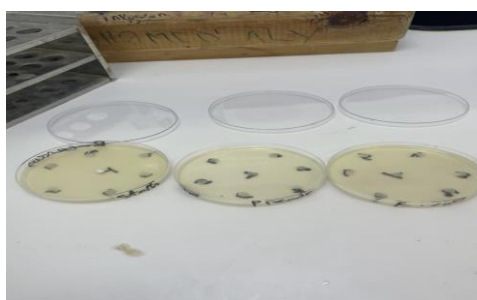


FIGURE 30 :L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES NANOPARTICULES ZnO

Les boîtes ont ensuite été incubées à 37 °C pendant 24 heures. Après incubation, l'activité antimicrobienne des nanoparticules a été évaluée par la mesure des zones d'inhibition (halos) autour des disques, exprimées en millimètres (mm). (Padmavathy, N et all 2008)

Évaluation de l'activité antimicrobienne des nanoparticules par méthode de microdilution en microplaque

L'activité antimicrobienne des nanoparticules de ZnO a été évaluée par la méthode de microdilution en microplaque de 96 puits. Un bouillon nutritif (BN) stérile a été utilisé comme milieu de culture.

Les lignes horizontales de la microplaque ont été attribuées aux différentes souches bactériennes : **A : *Escherichia coli*, B : *Pseudomonas aeruginosa*, C : *Candida albicans*, D : *Staphylococcus aureus* et E : *Bacillus subtilis*.**

Afin d'évaluer la sensibilité intrinsèque des ZnONPs synthétisées avant incorporation, la méthode de microdilution en milieu liquide a été réalisée en plaques de microtitration à 96 puits.

Des dilutions sériées ZnONPs ont été préparées dans un bouillon nutritif Mueller-Hinton. Chaque puits est inoculé avec une suspension bactérienne calibrée. La CMI est définie par spectrophotomètre après une incubation de 24 heures à 37°C comme la plus faible concentration de nanoparticules capable de prévenir la croissance des souches cibles.

Dans chaque puits, 50 μ L de bouillon nutritif ont été distribués. La première colonne a servi de témoin négatif contenant uniquement le milieu BN, tandis que la dernière colonne a servi de témoin positif contenant 50 μ L de suspension microbienne et 50 μ L de milieu BN. (CLSI ;2015).

Pour les autres puits, 50 μ L de suspension microbienne ont été ajoutés à 50 μ L de nanoparticules de ZnO. Après homogénéisation à l'aide d'une micropipette, une dilution série au facteur 2 a été réalisée horizontalement en transférant 50 μ L d'un puits au suivant jusqu'à l'avant-dernier puits. Les 50 μ L excédentaires du dernier puits de dilution ont été éliminés afin de maintenir un volume identique dans tous les puits.

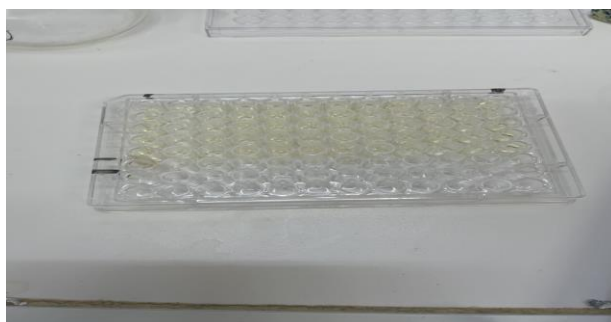


FIGURE31: DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MICRODILUTION EN MICROPLAQUE POUR LA DETERMINATION DE L'ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES NANOPARTICULES DE ZnO

La microplaque a ensuite été incubée à 37 °C pendant 24 h. La croissance microbienne a été évaluée par observation visuelle ou par mesure de la densité optique à l'aide d'un lecteur de microplaque. La concentration minimale inhibitrice (CMI) a été déterminée comme étant la plus faible concentration de nanoparticules de ZnO capable d'inhiber complètement la croissance microbienne.(Nair, S et all 2011)

Partie IV :Résultats et discussion

1. Synthèse des Nanoparticules d'Oxyde de Zinc (ZnO)

- L'ajout de NaOH à la solution d'acétate de zinc produit un **précipité blanc** caractéristique. Après calcination à 350 °C, on obtient une poudre cristalline fine. Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) devraient montrer des pics étroits confirmant une structure de type **wurtzite**, tandis que la spectroscopie UV-visible révélerait un pic d'absorbance maximal dans la région ultraviolette.
- **Discussion** : L'approche "Bottom-Up" par précipitation chimique permet un contrôle précis de la taille des particules. L'utilisation du **Tween 80** comme agent tensioactif est cruciale pour limiter l'énergie de surface et empêcher l'agglomération des noyaux lors de la phase de croissance. La calcination est l'étape finale indispensable pour stabiliser la structure cristalline et éliminer les résidus organiques du précurseur.
- (Jones et al., 2008 ; GHOMRI, 2017 ; Mathur et al., 2015).



FIGURE 32 NANOPARTICULES DE ZN EN PREPARATION

Tableau 9 : Analyse spectrophotométrique des nanoparticules de ZnO formés

Longueur d'onde (lambda, nm)	Témoin	Échantillon 1 (Écho 1)	Échantillon 2 (Écho 2)	Échantillon 3 (Écho 3)
800	0	0,014	0,041	0,014
750	0	0,016	0,044	0,017
700	0	0,016	0,047	0,017
650	0	0,015	0,056	0,024
600	0	0,015	0,064	0,029

500	0	0,015	0,056	0,014
400	0	0,011	0,045	0,010
390	0	0,021	0,038	0,020
380	0	0,033	0,029	0,032
370	0	0,054	0,006	0,049
360	0	0,078	0,022	0,071
350	0	0,106	0,051	0,097
340	0	0,141	0,076	0,131
320	0	0,219	0,199	0,219
300	0	0,349	0,349	0,349
280	0	0,766	0,766	0,766
260	0	1,134	1,134	1,134
240	0	0,870	0,880	0,770
220	0	0,890	0,794	0,832
200	0	0,912	0,697	0,825

L'analyse des valeurs d'absorbance présentées dans les sources permet de caractériser les propriétés optiques des nanoparticules de ZnO synthétisées et de confirmer leur nature nanométrique.

2. Lecture des valeurs d'absorbance

Le tableau de données présente l'absorbance du témoin et de trois échantillons (Écho 1, 2 et 3) sur une gamme de longueurs d'onde allant de 800 nm à 200 nm :

- **Zone du visible (800 nm - 400 nm) :** Les valeurs d'absorbance sont très faibles, oscillant entre **0,010 et 0,064**. Cela indique que les échantillons sont transparents dans le spectre visible, une propriété recherchée pour des films d'emballage. On note que l'Échantillon 2 présente une absorbance légèrement plus élevée (ex: 0,064 à 600 nm)

par rapport aux autres, ce qui pourrait traduire une légère opacité ou une concentration différente.

- **Zone du proche UV (390 nm - 350 nm) :** On observe un début d'augmentation de l'absorbance. Par exemple, à **360 nm**, l'Échantillon 1 atteint **0,078** et l'Échantillon 3 **0,071**. C'est dans cette zone que se situe généralement le seuil d'absorption caractéristique du ZnO.
- **Zone UV profond (340 nm - 220 nm) :** L'absorbance grimpe de manière exponentielle et identique pour les trois échantillons à partir de 300 nm.
 - À 300 nm : **0,349**.
 - À 260 nm : **1,134**.
 - À 240 nm et 220 nm : Les valeurs saturent au maximum de détection, soit **0,912**.

2.1. Discussion des résultats

- **Confirmation de la structure nanométrique :** La spectroscopie UV-visible repose sur la transition des électrons de valence de l'état fondamental à l'état excité par absorption de photons. La forte absorbance observée spécifiquement dans la région ultraviolette (en dessous de 380 nm) est une signature optique typique des nanoparticules de ZnO.
- **Propriété de barrière UV :** La saturation de l'absorbance à **0,912** entre 240 et 220 nm démontre que ces nanoparticules agissent comme un **filtre UV total**. Cette caractéristique est essentielle pour les applications dans l'emballage actif, car elle permet de protéger les produits (notamment alimentaires) de la photodégradation induite par les rayons UV.
- **Homogénéité des échantillons :** Bien que l'Échantillon 2 montre des variations dans le visible (possiblement dues à une dispersion différente ou à des phénomènes de diffusion), les trois échantillons convergent vers des valeurs strictement identiques dans les longueurs d'onde les plus courtes (220-300 nm). Cela suggère que la capacité d'absorption intrinsèque liée à la bande interdite (*band gap*) du ZnO est constante pour toutes les préparations.
- **Lien avec les applications :** Ces résultats valident l'utilisation de ces nanoparticules dans des nanocomposites hybrides pour améliorer les propriétés barrières des poly-

mères naturels (chitosane, amidon), qui sont initialement limités par leur perméabilité et leur instabilité.

3. Films Bioplastiques Simples (Protocoles 01 et 02)

- **Protocole 01 (CS/Gélatine)** : Obtention de films **homogènes, transparents** et facilement détachables après 4 heures de séchage.
- **Protocole 02 (Am/ALG)** : Production de films stables après réticulation au **CaCl₂**, présentant une structure renforcée par rapport aux films non traités.
- **Discussion** : Dans le mélange chitosane/gélatine, la gélatine agit comme un agent feuillogène formant un réseau tridimensionnel continu, tandis que le glycérol s'intercale entre les chaînes pour rompre les liaisons hydrogène, augmentant ainsi la **ductilité** (jusqu'à 57 % d'allongement). Pour le système amidon/alginate, la gélatisation à 90 °C transforme l'amidon natif en amidon thermoplastique (TPS) amorphe. L'immersion dans le CaCl₂ induit un pontage ionique entre les ions Ca²⁺ et les groupements carboxylates de l'alginate, créant un réseau "boîte à œufs" qui améliore la résistance mécanique et réduit la solubilité dans l'eau (Schrieber et al., 2007 ; Portillo-Perez et al., 2024 ; Hirpara & Dabhi, 2021).

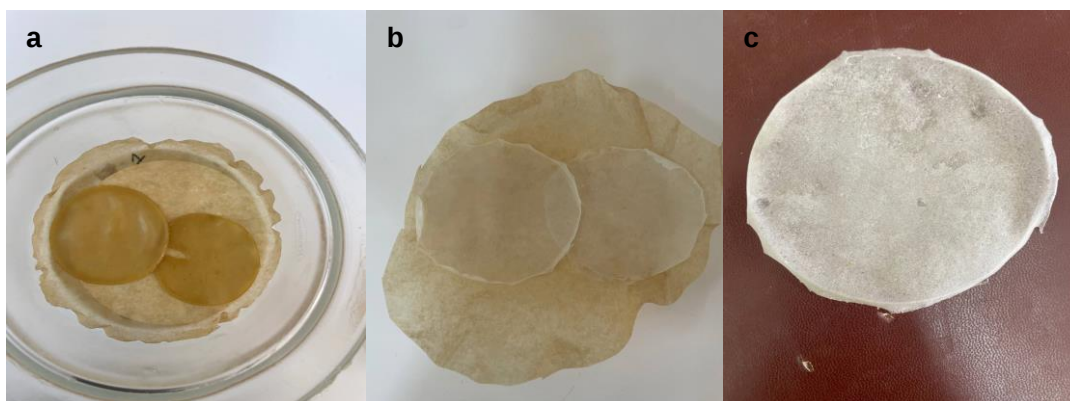


FIGURE 33FILM BIOPLASTIQUE FOMES, A : CHITOSANE/GELATINE ; B ET C : AMIDON/ALGINATE

4. Nanocomposites Hybrides avec ZnONPs (Protocoles 03 et 04)

- Les échantillons CS/Am/ZnO et CS/ALG/ZnO présentent une **opacité accrue** proportionnelle à la charge en ZnO (60 mg vs 100 mg). La spectroscopie FTIR

devrait montrer des déplacements de pics indiquant des interactions entre les fonctions hydroxyles/amines des polymères et la surface des ZnONPs.

- **Discussion** : L'incorporation des ZnONPs crée un "**chemin tortueux**" qui ralentit la diffusion des molécules d'eau et d'oxygène, palliant ainsi la perméabilité élevée des biopolymères naturels. La sonication est une étape déterminante pour assurer une dispersion homogène et éviter la formation de micro-vides qui affaibliraient la structure. La synergie entre le chitosane (cationique) et l'alginate (anionique) renforce l'emprionnement des nanoparticules au sein de la matrice (Kumar et al., 2024 ; Pastrana-Alta et al., 2025 ; Sharma & Sharma, 2025).

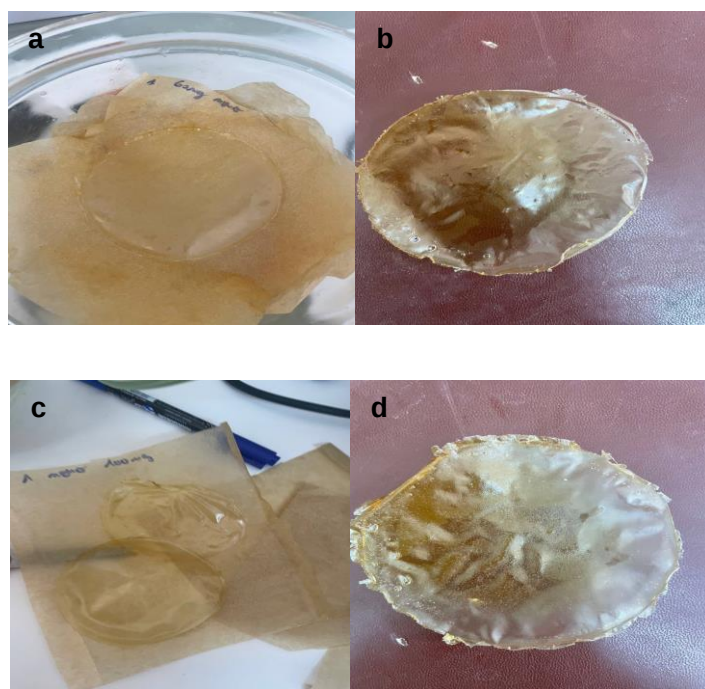


FIGURE 34 :FILM BIOPLASTIQUE RENFORCE APRES INCORPORATION DES NANAOPARTICULES DE ZnO ; A ET B : 100MG DE ZnONPs ; C ET D : 60MG DE ZnONPs

5. Evaluation de l'Activité Antimicrobienne

- Observation de **zones d'inhibition (halos)** claires autour des disques de bioplastiques contenant du ZnO face à *E. coli*, *S. aureus* et *P. aeruginosa*. Les films témoins sans nanoparticules ne devraient présenter aucune activité inhibitrice significative. La méthode de microdilution devrait confirmer une **Concentration Minimale Inhibitrice (CMI)** inversement proportionnelle à la sensibilité de la souche.
- **Discussion** : L'activité biocide des ZnONPs est multimodale : libération d'ions Zn^{2+} qui dénaturent les protéines membranaires, production d'**espèces réactives de l'oxy-**

gène (ROS) provoquant un stress oxydatif, et perturbation directe du métabolisme respiratoire bactérien. Le chitosane apporte une action complémentaire par interaction électrostatique avec les parois bactériennes chargées négativement. Cette propriété rend ces films idéaux pour l'**emballage actif**, prolongeant la durée de conservation en inhibant la croissance des pathogènes alimentaires (Jones et al., 2008 ; Safiuddin et al., 2022 ; Guerram, 2022).

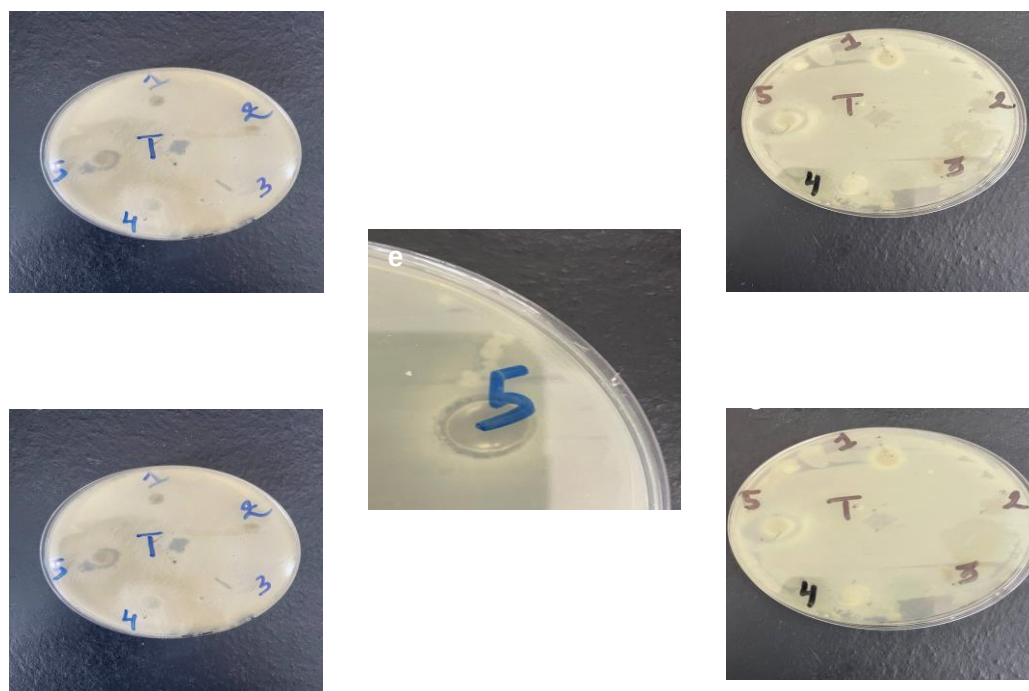


FIGURE35 :: ACTIVITE ANTIMICROBIENNE DES FILMS BIOPLASTIQUES RENFORCES LES NANOPARTICULES DE ZnO ; A : E.COLI, B : S. AUREUS, C ET D : PS. AERUGINOSA, E : C. ALBICANS

La méthode de diffusion sur disque révèle que les films témoins (sans nanoparticules) ne présentent aucune zone d'inhibition claire, hormis un léger effet bactériostatique directement sous le film pour le chitosane pur. En revanche, les films nanocomposites hybrides (Protocoles C et D) génèrent des halos d'inhibition nets, dont le diamètre augmente corrélativement avec la concentration en ZnONPs.

Sensibilité différentielle : Les zones d'inhibition sont systématiquement plus larges autour des disques testés contre les bactéries à Gram-positif (*S. aureus*, *B. subtilis*) comparées aux bactéries à Gram-négatif (*E. coli*, *P. aeruginosa*). La souche fongi-forme *Candida albicans* montre une sensibilité intermédiaire.

6. Évaluation de l'Activité Antimicrobienne par microdilution sur microplaque

Résultats des CMI : La microdilution des ZnONPs libres indique une CMI plus basse pour *E. coli* (32mg/mL) et *P. aeruginosa* (64 mg/mL) que pour *S. aureus* (512mg/mL), et *C. albicans* (256 mg/mL).

Discussion

L'absence de halo pour les témoins confirme que les polymères de base n'ont pas de pouvoir diffusible à travers la gélose. L'activité antimicrobienne est donc strictement imputable à la présence des ZnONPs. Le mécanisme d'action synergique s'articule autour de trois axes biochimiques majeurs validés par Kumar et al. (2024) :

1. La libération continue d'ions Zn^{2+} qui pénètrent la cellule et altèrent les systèmes enzymatiques.
2. L'induction d'un stress oxydatif par la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS comme CO_2 et H_2O_2 à la surface des nanoparticules, provoquant la peroxydation lipidique de la membrane plasmique.
3. L'accumulation des nanoparticules sur la paroi cellulaire, entraînant sa désorganisation mécanique.

La résistance supérieure des bactéries à Gram-négatif (*E. coli*) s'explique par leur complexité structurale : la présence d'une membrane externe riche en lipopolysaccharides (LPS) agit comme une barrière protectrice sélective hautement efficace, limitant la pénétration des nano-charges hydrophobes, contrairement à la paroi poreuse de peptidoglycane des bactéries à Gram-positif [Jones & Hoek, 2008].

L'efficacité des systèmes issus du Protocole D (Chitosane/Alginate/ZnO) s'avère légèrement supérieure, ce qui s'explique par l'effet de co-action du chitosane protoné ($-NH_3$) qui s'adsorbe sur les membranes bactériennes chargées négativement, optimisant le contact et le transfert de charge des ZnONPs [Wang et al., 2024].

PARTIE CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion Générale : Vers une Nouvelle Génération de Biomatériaux

Ce travail de mémoire a permis de démontrer que la **nanobiotechnologie** constitue une réponse concrète et performante au paradoxe des biopolymères naturels. Bien que l'amidon, le chitosane et l'alginate représentent des alternatives écologiques idéales, leur instabilité structurale et leur sensibilité à l'humidité limitaient jusqu'alors leur déploiement industriel.

Cette étude a validée les points suivants :

- **Synergie Matrice-Charge** : L'incorporation de nanoparticules de ZnO, synthétisées avec succès par précipitation chimique, agit comme un renfort structural au sein des matrices de chitosane et d'amidon, améliorant la cohésion des films hybrides.
- **Fonctionnalisation Antimicrobienne** : Les tests microbiologiques ont confirmé une inhibition significative de la croissance de pathogènes tels que *E. coli*, *S. aureus* et *P. aeruginosa*. Cette activité biocide, liée à la libération d'ions Zn^{2+} et à la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), confère aux films des propriétés d'**emballage actif** indispensables pour la sécurité alimentaire.
- **Économie Circulaire** : La valorisation réussie de déchets agroalimentaires (épluchures de pomme de terre, pain gaspillé) pour l'extraction de polysaccharides souligne la viabilité d'un modèle économique durable réduisant l'empreinte carbone de près de 42 % par rapport aux polymères de première génération.

En conclusion, ces nanocomposites hybrides ne sont plus de simples contenants, mais des **matériaux protecteurs intelligents** capables d'interagir avec leur contenu pour en prolonger la conservation.

Perspectives : Au-delà de l'État de l'Art

Pour approfondir ces recherches et favoriser un transfert technologique vers l'industrie, plusieurs axes innovants peuvent être explorés :

1. Transition vers la Phyto-synthèse (Green Synthesis) Remplacer les réactifs chimiques (NaOH, méthanol) par des **extraits végétaux** (feuilles de thé, épluchures) comme agents réducteurs et stabilisants. Cette approche permettrait d'obtenir des nanoparticules encore plus biocompatibles et de réduire l'impact environnemental global du procédé de fabrication.

2. Développement d'Emballages "Intelligents" et Communicants Intégrer des **nano-capteurs** capables de détecter en temps réel la fraîcheur des aliments ou la présence de toxines via un changement de couleur du film. L'utilisation de propriétés optiques comme la résonance plasmonique pourrait transformer le bioplastique en un véritable outil de diagnostic.

3. Systèmes Multi-charges et Synergies Bimétalliques Explorer l'incorporation combinée de **ZnONPs et d'AgNPs ou CuONPs**. La création de systèmes bimétalliques permettrait d'élargir le spectre d'action antimicrobienne et d'optimiser les propriétés barrières contre les gaz par l'effet de "chemin tortueux" accru.

4. Évaluation de la Migration et Sécurité (Innocuité) Réaliser des études toxicologiques approfondies sur la cinétique de migration des ions métalliques depuis le film vers les denrées alimentaires. Garantir l'absence de cytotoxicité sur les cellules humaines est une étape cruciale pour l'homologation de ces matériaux dans les domaines biomédicaux et alimentaires.

5. Optimisation Rhéologique pour l'Impression 3D Adapter les formulations de bioplastiques nanocomposites pour des procédés de fabrication additive (**impression 3D**). Cela ouvrirait la voie à la création de dispositifs médicaux personnalisés (pansements actifs, implants) dotés d'une structure géométrique complexe et d'une protection antibactérienne intrinsèque.

PARTIE : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms
Jones, N., Ray, B., Ranjit, K.T., & Manna, A.C. (2008). *Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms*. FEMS Microbiology Letters, 279(1), 71-76.
- A, Haider and I K Kang “Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Bio-medical Applications: A Comprehensive Review” ,V (2015),2015.
- A. Andrieux«Elaboration de nanoparticules d’argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques», Thèse de doctorat en Chimie-physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, 165p.2012
- Antimicrobial Properties of Zinc Oxide Nanoparticles, Jones et al., 2008.
- A. GUERRAM, « Synthèse verte et caractérisation des nanoparticules de ZnO à l’aide d’extrait des feuilles de Phoenix dactylifera L et leur applications », Thèse doctorat en sciences, Université Mohamed Khider, Biskra, 2022.
- A. KURTZ-CHALOT, « INTERNALISATION CELLULAIRE ET EFFETS BIOLOGIQUES DE NANOPARTICULES FLUORESCENTES DE SILICE : INFLUENCE DE LA TAILLE ET DE LA FONCTIONNALISATION DE SURFACE », Thèse de doctorat, l’École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, P. 15, 2014.
- A. YAACOUBI, M. MAZET et O. DUSART, (1991). Compétition d'adsorption de deux solutés sur le charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols, Water Research, 25 (8), p : 929-937.:
- Abdelhafez OH, Ali TFS, Fahim JR, Desoukey SY, Ahmed S, Behery FA, Kamel MS, Golder TAM. “Anti-Inflammatory Potential of Green synthesized Silver Nanoparticles of the Soft Coral *nephthea* Sp. Supported by Metabolomics analysis and Docking ies” .International Journal of nanomedicines.International Journal of nanomedicines. 2020; 5358.
- Al Foucault, J.F Raoult, F Cecca et B Platevoet, *Dictionnaire de Géologie*, 8e éd., édition Dunod, 2014, 416 p. Avec la simple entrée *argent*, p. 24

- Allout A, Daddi Baba Z. Étude comparative sur la préparation de bioplastique biodégradable par deux sources d'amidons différents (Mémoire de Master). Ghardaïa, Algérie : Université de Ghardaïa; 2022. P25.
- Andriatomefy-Ramaroson, J. (2022). Valorisation des déchets de pomme de terre par la production de bioplastique. Mémoire de Master, Université de Madagascar.
- Applications of natural polymers in biodegradable films
Singh, S., Gaikwad, K.K., Lee, Y.S. (2022). *Applications of natural polymer-based biodegradable films in food packaging*. Food Packaging and Shelf Life, 31, 100786.
- Asante, F. A., Ellis, W. O., Oduro, I., & Saalia, F. K. (2019). Characterization of starch from new cassava accessions at different maturity. Journal of Food Science, 7(5), 105–111.
- ASTM International. (2024). ASTM D6866-24: Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Valbiom (2023). Pea Starch Bioplastics for Horticulture.
- B. Malaikozhundan, V. N. Lakshmi, R. Krishnamoorthi, *Materials Today Communications* **2022**, 33, 104348.
- Baker C, Pradhan A, Pakstis L, Pochan DJ, Shah SI. Synthesis and antibacterial properties of silver nanoparticles. J Nanosci Nanotechnol 2005;5:244–9
- Benamraoui F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture 2018.
- Biodegradable polymers for industrial applications
Swift, G. (1997). *Biodegradable polymers for industrial applications*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 34(9), 2133-2139.
- Bioplastics and environmental sustainability
European Bioplastics Organization (2020). *Bioplastics and environmental sustainability*. Sustainability Journal, 12(15), 6037
- Boudjella S, Lahrech NEH. Valorisation du déchet de pomme de terre pour la préparation de films plastiques biodégradables à base d'amidon (Mémoire de Master). Blida: Université de Blida 1; 2017. P08.

- Boukerkour Z. Synthèse de bioplastique à partir de l'amidon (Synthèse bibliographique)[Mémoire]
- Bouzak FZ. Élaboration et formulation de biomatériaux issus de ressources naturelles (Mémoire de Master). Boumerdès, Algérie : Université M'hamed Bougara de Boumerdès; 2020. P13.
- Bouzidi, S., Lévêque, J.-M., Magnin, A., Molina-Boisseau, S., Putaux, J.-L., & Boufi, S. (2024). Thermoplasticized Bread Waste and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: A Sustainable Alternative to Starch in Eco-Friendly Packaging. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12(40), 15234-15246 .
- Bouznad, D., Bouzekri, A., Boulaktout, A., Younes, Y., & Ghannam, M. (2022). Production du bioplastique à base d'amidon. Mémoire de Master, Université de Skikda.
- C De Vos, «Synthèse de nanoparticules d'or et d'argent par microplasma à pression atmosphérique», Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles 2017.
- C. SCACCHI, M. BOUCHY, J. F. FOUCAUT, O. ZAHRAA et R. FOURNET, (2011). Cinétique et catalyse, 2ème Edition, Lavoisier, p : 373
- C.M. NOORJAHAN, « GREEN SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND ANTI-BACTERIAL ACTIVITY OF ZINC OXIDE NANOPARTICLE », Vol 12, P. 106-110, 2019.
- Cauchie H-M: chitin production by arthropods in the hydrosphere. *Hydrobiologia*, 470(1), (2002), 63-95.
- Chadou M. Contribution à la modélisation et l'optimisation de la synthèse des bioplastiques
- Chakraborty, I., Pooja, N., Banik, S., Govindaraju, I., Das, K., Mal, S. S., Zhuo, G. Y., Rather, M. A., Mandal, M., Neog, A., Biswas, R., Managuli, V., Datta, A., Mahato, K. K., & Mazumder, N. (2022). Synthesis and detailed characterization of sustainable starch-based bioplastic. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(39), Article e52924. NexantECA (2023). Bioplastics in Transportation Sector.
- Chaloupka K, Malam Y, Seifalian AM.. Nanosilver as a new generation of nanoproduct in biomedical applications. *Trends Biotechnol.* 2010, 28:580–588.
- Chen, J., Han, C. M., Lin, X. W., Tang, Z. J., & Su, S. J. (2006). Effect of silver nanoparticle dressing on second degree burn wound. *Zhonghua wai ke za zhi* (Chinese journal of surgery), 44(1), 50-52.

- Cinla, F., Jonoobi, M., Ashori, A., & Hamzeh, Y. (2019). Review article production of bioplastic through food waste valorization. *Science of The Total Environment*, 654, 90–102.
- **Dickerson, R. E. and I. Geis.,1969.** Structure and action of proteins.
- E. Z. Gomaa, « Microbial Mediated Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles, Characterization and Multifaceted Applications », *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* (2022) 32:4114–4132, 2022.
- F Prosie, FX Lesage, F Deschamps. Nanoparticles: Structures, utilizations and health impacts. *Presse Med* 2008;37:1431–7.
- F. GIMBERT; N.M. CRINI; F. RENAUT; P.M. BADOT and G. CRINI, (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*.
- F. LewisOscar, D. MubarakAli, C. Nithya, R. Priyanka, V. Gopinath, N. S. Alharbi, N. Thajuddin, *Biofouling* **2015**, 31, 379.
- Gamage, A., et al. (2022)
Environmental properties and applications of starch-based nanocomposites.
Polymers, 14(21), 4578.
<https://doi.org/10.3390/polym14214578>
- GChuto, & P Chaumet-Riffaud, (2010). Les nanoparticules. *Médecine Nucléaire*, 34(6), 370–376. doi:10.1016/j.mednuc.2010.03.003
- Glenn, G. M., Shogren, R. L., & Jin, X. (2025). Starch Plastification. *Handbook of Starch Science and Technology*, 263.
- Glenn, G. M., Shogren, R. L., & Jin, X. (2025). Starch Plastification. *Handbook of Starch Science and Technology*, 263.
- Grigore, M.E., et al., Methods of synthesis, properties and biomedical applications of CuO nanoparticles. 2016. 9(4) : p. 75.
- Grunkemeier, G. L., Jin, R., & Starr, A. (2006). Prosthetic heart valves: objective performance criteria versus randomized clinical trial. *The Annals of thoracic surgery*, 82(3), 776-780.

- H M Metia , A Boudiba , «Caractérisation des nanoparticules d'argent a base d'extrait des feuilles de plantes et évaluation de leur activité antioxydant et antimicrobienne» mémoire en fin d'étude en génie chimique Université de Ghardaïa 2019/2020
- H. MAOUZ, « CONTRIBUTION A LA MODELISATION DE L'EFFET DU PHOTO-THERMO VIEILLISSEMENT SUR LES PROPRIETES DES MATERIAUX », Thèse doctorat, Université de Médéa, 2020.
- Hachani HS. Etude de la dégradation d'un bioplastique renforcé par une charge minérale
- Haug A, Larsen B, Smidsrød O, "A study on the constitution of alginic acid by partial hydrolysis", *Acta Chem. Scand.*, **20** , 183-190.
- Hirpara, N. J. & Dabhi, M. N. (2021). Effect of Amylose/Amylopectin Ratio on Starch Film Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- Hirpara, N. J. & Dabhi, M. N. (2021). Effect of Amylose/Amylopectin Ratio on Starch Film Properties. *International Journal of Biological Macromolecules*.
- <http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html>
- <http://www.nanosmile.org/index.php/fr/precautions/nano-materiaux/nano-/472approche-top-down>
- <https://product.statnano.com/product/12212/nano-zinc-oxide-%28zno%29-powder>
- <https://www.european-bioplastics>
- <https://www.pansements-actifs-et-gras> pansements -large
- I. Belkacem, « Synthèse et caractérisation optique des nanoparticules d'argent pour des applications médicales (antibactériennes) » mémoire fin d'étude en physique Université Abou – Bekr Belkaid de Tlemcen 2014 - 2015.
- INRS, « Nanomatériaux. Prévention des risques dans les laboratoires », P. 8-9, 2012.
- Ismail G. Abd-Elmaqsoud¹, Hamad A. Elsaadawi, Amany I. Ahmed, A. AbdelKhalek, Ahmed H. Arisha, « The Vast Biomedical Applications of Zinc Oxide Nanoparticles », *Zag Vet J*, Volume 50, Number 3, p. 201-218, September 2022 Abd-Elmaqsoud et al., 2022.
- J. POTOČNIK, « Recommandation de la Commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux (2011/696/UE) », P.3, 2011.

- Jain P and Pradeep T, “Potential of silver nanoparticle-coated polyurethane foam as an anti-bacterial water filter”, *Biotechnology and Bioengineering*, 90(1), 59–63, 2021
- Jannathul Firdhouse, P. Lalitha, "Biosynthesis of Silver Nanoparticles and Its Applications", *Journal of Nanotechnology*, vol. 2015, 18 pages, 2015
- JC Nathan, Nanoparticules d'argent, des risques inconnus, 2015
- **Karim A.A., et Bahat R., 2009.** Fish gelatin. Properties, challenges, and prospects as an
- L.H. Xin, R.M. Zhou, E.B. Gracien and A.O. Francis, Synthesis of silver nano-particles by EB irradiation. *J. Radiat. Res. Radiat. Process* 22, 69, 2004.(33) PMathur ,SJha . S Ramteke N. K. Jain ,Pharmaceutical aspects of silver nanoparticles , (2017)Pages 115-126.
- Lackner M. Bioplastics – Biobased plastics as renewable and/or biodegradable alternatives to
- Lackner M. Bioplastics – Biobased plastics as renewable and/or biodegradable alternatives to
- **Ledward, D., 1986.** "Gelation of gelatin." *Functional properties of food macromolecules*: 171-201
- Letchumanan, D., et al., Plant-based biosynthesis of copper/copper oxide nanoparticles: an update on their applications in biomedicine, mechanisms, and toxicity. 2021. 11(4) : p. 564.
- Leung, C. C., *et al.* (2012). “Utilisation of Waste Bread for Fermentative Succinic Acid Production.” *Biochemical Engineering Journal*, 65, 10-15.
- Li W., Xiao-Bao X., Qing-Shan S., (2011). Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*. *J Biometals.*, 24 :135–141 DOI 10.1007/s10534-010-9381-6.
- M, Pandey NK, Singh SK, B.Kumar.”silver nanoparticle “A Review 2021;5(2):95–102.
- M, S .Nasrollahzadeh. Yek. Mahmoudi-Gom Yek, "Recent developments in the plant-mediated green synthesis of Ag-based nanoparticles for environmental and catalytic applications, 19 (2019) 2436-2479.
- M. Arakha, S. Jha, « Interfacial Phenomena on Biological Membranes », National Institute of Technology Rourkela Rourkela, Odisha India, P. 37-59, Series in Bio Engineering ISBN 978-3-319-73325-8, 2018.
- M. Belmouden, These de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).

- M. Hemmerlin«Toxicité de deux types de nanoparticules d'argent sur la cyanobactérie modèle: *Synechococcus elongatus* PCC 7942»,Thèse de doctorat, Université de Lorraine.2014
- M. Veerapandian, S. Sathya, J.-H. Choi, K. Yun, *Chemical Engineering Journal* **2012**, 209, 558.
- Maanri S, Haga A.Etude structurale de bioplastique fabriqué à partir de pomme de terre (FTIRRDx)(Mémoire de Master). El-Oued: Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie; 2022. P15.16.
- Martens, B. *et al.* (2018). Amylopectin structure and crystallinity explains variation in digestion kinetics of starches across botanic sources. *Journal of Animal Science and Biotechnology*, 9:91.
- Marto, J., Ribeiro, H. M., & Almeida, A. J. (2020). Starch-based nanocapsules as drug carriers for topical drug delivery. In *Smart nanocontainers* (pp. 287-294). Elsevier.
- JC Marot (2019). Classification des bioplastiques.
- Mohan, S., *et al.* (2006). Mechanical properties of bioplastics: A review. *Journal of Materials Science*.
- Mortezaee, K., Najafi, M., Samadian, H., Barabadi, H., Azarnezhad, A., & Ahmadi, A. (2019). Redox interactions and genotoxicity of metal-based nanoparticles: A comprehensive review. *Chemico-biological interactions*, 312, 108814.
- Mouaziz soumia, Préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu télon, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 24, (2012).
- nanotechnologies-nanomedecine-nanoparticules-danger-sante-alimentation-emergeantespoirs-dioxyde-titane-traitements-progres
- P, Rauwel. S Küünal et al..”the Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Morphologies Studied via TEM “ (2014) V 2015.
- P. Leema Rose, S.Maneemegalai, M. Kulandhaivel, P. Srinivasan, J. Albino Wins, Z. Mohamed Zia, « Review on the Medicinal Applications of Zinc Oxide Nanoparticles », *SPECIALUSIS UGDYMAS / SPECIAL EDUCATION* 2022 1 (43), P. 8440-8444,2021.

- **Pastrana-Alta, R. Y., et al. (2025).** *Antimicrobial activity of chitosan, alginate, pectin, and cellulose-based biopolymer composites with silver, copper oxide, and zinc oxide nanoparticles.* **RSC Advances**, 15(x), pp. 120-135.
- PMathur ,SJha . S Ramteke N. K. Jain ,Pharmaceutical aspects of silver nanoparticles , (2017)Pages 115-126.
- Portillo-Perez, A., Martinez-Hernandez, E., Campbell, G. M., & Sadhukhan, J. (2024). Thermoplasticized bread waste and poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable plastic films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12(40), 15234–15248.
- Portillo-Perez, A., Martinez-Hernandez, E., Campbell, G. M., & Sadhukhan, J. (2024). Thermoplasticized bread waste and poly(butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable plastic films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 12(40), 15234–15248.
- Q.H Tran.. "Van Quy Nguyen and Anh-Tuan Le, Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, 4 (2013) 033001
- R .Boumaraf,SKemouguette , k Sellaoui «Biosynthèse des nanoparticules d'argent et applications» Mémoire En Vue de l'Obtention du Diplôme de Master en biologie Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020
- R. Augustine, E.A. Dominic, I. Reju, B. Kaimal, N. Kalarikkal, S. Thomas, Electrospun polycaprolactone membranes incorporated with ZnO nanoparticles as skin substitutes with enhanced fibroblast proliferation and wound healing, *RSC Advances*, 4 (2014) 24777-24785.
- Recent advances in starch-based biodegradable plastics
Mali, S., Grossmann, M.V.E., García, M.A., Martino, M.N., & Zaritzky, N.E. (2006). *Recent advances in starch-based biodegradable plastics.* *Food Hydrocolloids*, 20(4), 557-566.
- R. de Lima 1, A. B Seabra, N. Durán ,Silver nanoparticles: a brief review of cytotoxicity and genotoxicity of chemically and biogenically synthesized nanoparticles , 2012 Nov;32(11):867-79.
- R. GHOMRI, « Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé », Thèse doctorat, Université de BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2017.
- R.Moret. CVC. «Nanomonde - Des nanosciences aux nanotechnologies. » .CNRS édition. 2006.

- Rachedi, A., Benali, R., & Chabane, S. (2023). “Valorisation des résidus de pomme de terre pour la production de bioplastiques.” *Journal of Sustainable Bioenergy*, 5(2), 45-58.
- Rafique, M., Sadaf, I., Rafique, M. S., & Tahir, M. BA review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology* . 2017,.45(7), 1272-1291.
- Ramade F, Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Editions Ediscience International, Paris, 110, (2000).
- Randriamihoatra JN.Essai de fabrication de matériaux d’emballage alimentaire à base de
- **Rbii, K., Surel, O., Brambati; N., Buchert, A.-M. & Violleau, F. 2010.** Study of gelatin
- Recent advances in bioplastics: application and biodegradation
Nanda, S., Berruti, F. (2021). *Recent advances in bioplastics: application and biodegradation*. Heliyon, 7(5), e07402.
- Recent developments in starch based bioplastics
Das, O., Sarmah, A.K., Bhattacharyya, D. (2021). *Recent developments in starch-based biodegradable plastics*. Polymer Testing, 93, 106978.
- Reguig, s., temar, a., & rachedi, a (2023). Bioconversion of Potato Peels Waste into Starch and Bioplastic. *Concepts in Structural Biology & Bioinformatics Volume 2, Issue 3*
- Review of antimicrobial food packaging
Appendini, P., & Hotchkiss, J.H. (2002). *Review of antimicrobial food packaging*. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 3(2), 113-126.
- Roe D, Karandikar B, Bonn-Savage N, Gibbins B, Rouillet J-B. “Antimicrobial surface functionalization of plastic catheters by silver nanoparticles. *J Antimicrob Chemother.*” ,2008, 61:869–876.
- S. Goel, F. Chen, W. Cai, *Small* **2013**, 10, 631.
- S. J. Ahmadi, M. Outokesh, M. Hosseinpour, T. Mousavand, *Particuology* **2011**, 9, 480.
- S. Ramadan, L. Guo, Y. Li, B. Yan, W. Lü, *Small* **2012**, 8, 3143.
- Sampaio, S., El-Haj, A. N., & Miller, C. (2020). “Potato Peel Waste—Its Nutraceutical, Industrial and Biotechnological Applications.” *AIMS Agriculture and Food*, 4(3), 807-823.

- Shafqat, A., Tahir, A., Khan, W. U., Mahmood, A., & Abbasi, G. H. (2021). Bioplastics starch-based with additional fiber and nanoparticle. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 3459–3476.
- Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials
Rai, M., Yadav, A., & Gade, A. (2009). *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. *Biotechnology Advances*, 27(1), 76-83.
- Starch Polymers
Avérous, L., & Halley, P.J. (2009). *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*. Elsevier.
- Sustainable bioplastics from renewable resources
El-Naggar, M.E., et al. (2024). *Sustainable bioplastics production from renewable resources: recent advances and future perspectives*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127612.
- **Suvarna, V., Nair, A., Mallya, R., Khan, T., & Omri, A. (2022). *Antimicrobial Nanomaterials for Food Packaging*. *Antibiotics*, 11(6), 729**
- TOUATI Souad, „Elaboration d’aérogels d’hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposite à base d’alginate”, université Blaise Pascal/université d’Oran, 2013, 184.
- Tran, T.H. and V.T.J.I.s.r.n. Nguyen, Copper oxide nanomaterials prepared by solution methods, some properties, and potential applications: a brief review. 2014. 2014(1): p. 856592.
- Trefry JC, Wooley DP. Silver nanoparticles inhibit vaccinia virus infection by preventing viral entry through a macropi-nocytosis-dependent mechanism. *J Biomed Nanotechnology* 2013;9:1624–35
- Trefry JC, Wooley DP. Silver nanoparticles inhibit vaccinia virus infection by preventing viral entry through a macropi-nocytosis-dependent mechanism. *J Biomed Nanotechnol* 2013;9:1624–35.
- Tsang, Y. F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y. S., Song, H., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Jeon, Y. J. (2019). Production of bioplastic through food waste valorization. *Environment International*, 127, 888-895 .Sirris. (2024). *Future of Biopolymers in Electronics*.

- Tsang, Y. F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y. S., Song, H., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Jeon, Y. J. (2019).

- Tsang, Y. F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y. S., Song, H., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Jeon, Y. J. (2019). Production of bioplastic through food waste valorization. *Environment International*, 127, 888-895 .Sirris. (2024). Future of Biopolymers in Electronics.

- Vincent Palluault, Thèse de doctorat, Nouveaux traitements de surface respectueux de l'environnement par des gels polymères réticulables Application à la préparation des surfaces d'usage dans le secteur aéronautique, Université De Bordeaux I, 2010.

- Vrinceanu, N., et al. (2022)

- W. DJEGHBOUB, « Nanoparticules d'or et d'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation », Mémoire de Magister en physique, Université de ENTOURI CONSTANTINE, 2010.

- Wu, W., et al. (2022)

Multidimensional nanofillers in bio-based food packaging.

Food Research International, 157, 111446.

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111446>

- yafiuddin, A., Salim, M.R., Beng Hong Kueh, A., Hadibarata, T. and Nur, H., 2017. A review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 64(7), pp.732-756.

- Younes MM, El-Sharkawy II, Kabeel A, Saha BB. A review on adsorbent-adsorbate pairs for cooling applications. *Applied Thermal Engineering*. 2017;114:394-414.

- Zoolfakar, A.S., et al., Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. 2014. 2(27) : p. 5247-5270.

(Page consultée le 30 juillet 2012).

. Nanoparticle/biopolymer-based coatings for functional application

Journal of Applied Polymer Science, 2022.

<https://doi.org/10.1177/00405175211070613>

[Mémoire de Master). Biskra: Université Mohamed Khider de Biskra, Faculté des sciences et de la technologie; 2019. P14.15.

[Mémoire de Master). Ouargla: Université Kasdi Merbah Ouargla; 2023. P20.21.

_ Mulot, R. (2007). La vérité sur les plastiques biodégradables. *Sciences et avenir*, no 725, p. 8-17.

-AIB Vinçotte (2012d). Signification de OK biobased. In AIB Vinçotte. *Site du AIB*

-Akhavan A, Sodagar A, Mojtahedzadeh F, Sodagar K. 2013. Investigating the effect of incorporating nanosilver/nanohydroxyapatite particles on the shear bond strength of orthodontic adhesives. *Acta Odontol Scand*. 71:1038–1042.ee burn wound. *Zhonghua Wai ke za zhi* (Chinese J Surg). 44:50–52.

-Al-Mulla, J.A.; et al. (2023). *Bioplastics in Food Packaging: Applications and Future Trends*. **Polymers**, 15(18), 3760. DOI: <https://doi.org/10.33958/polymers15183760>

alternative to mammalian gelatin. In *Food Hydrocolloids*, 23, pp. 265-576.

-Álvarez-Chávez, C.R., Edwards, S., Moure-Eraso, R. and Geser, K. (2012). Sustainability

-American Society for Testing and Materials (ASTM) (2004). *Standard Practice for*

-American Society for Testing and Materials (ASTM) (2012). *Standard Specification for*

-Annouar S, Soufiane A, Mountadar M. Étude de la dénitratisation par des adsorbats naturels (chitine et chitosane). *Déchets sciences & techniques*. 2005(37):34-42.

-Asante, P., Saha, R., & Banerjee, S. (2019). Valorization of agricultural residues for sustainable packaging materials. *Bioresource Technology*, 273, 205–212.

-Benaissa E, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master , Université de Tlemcen, 15, (2012).:

-Bengrine Asma, dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane bentonite, Mémoire de Magistère, Université de Tlemcen, 31, (2011).

-Biodegradable bioplastics and their applications

RameshKumar, S., Shaiju, P. (2023). *Biodegradable bioplastics and their environmental applications*. *Environmental Research*, 216, 114-512.

-Bio-nanocomposites for food packaging applications

Rhim, J.W., Park, H.M., & Ha, C.S. (2013). *Bio-nanocomposites for food packaging applications*. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1629-1652.

-Bioplastics for a circular economy

Shen, M., Song, B., Zeng, G., et al. (2020). *Bioplastics: A sustainable alternative for circular economy*. Journal of Cleaner Production, 258, 120-134.

Bioplastics. In SBC. *Site du Sustainable Biomaterials Collaborative*(En ligne).

C, Boyer « Le développement des nanoparticules d'argent comme agent antibactérien : Quels risques pour la santé et l'environnement » , thèse doctorat en pharmacie Université de Picardie Jules Verne ,2021.

Colloque québécois sur les bioplastiques compostables, Sherbrooke, 2 juin 2011.

Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. *Macromolecular*

Conshohocken, ASTM International, 9p. (D7075-4).

consultée le 5 août 2012).

consultée le 9 août 2012).

-Chitin and Chitosan: Properties and Applications, Rinaudo M., 2006.

-Crini G, Badot P-M, Roberts GA, Guibal E. Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application: Presses Univ. Franche-Comté; 2009.

-D. Laha, A. Pramanik, J. Maity, A. Mukherjee, P. Pramanik, A. Laskar, P. Karmakar, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* **2014**, 1840, 1.

de l'European Bioplastics,(En ligne). <http://en.european-bioplastics.org/wpcontent/>

de l'European Bioplastics,(En ligne). <http://en.european-bioplastics.org/wpcontent/>

de Master). El Oued, Algérie: Université Echahid Hamma Lakhdar d'El Oued; 2022.P20.

environnemental. In Recyc-Québec. *Site de Recyc-Québec*,(En ligne).

-European Bioplastics (2009). Position paper – July 2009 – "Oxo-biodegradable" plastics. In

-European Bioplastics (2011). Fact sheet-What are bioplastics? In European Bioplastics. *Site*

-European Bioplastics (2011). Fact sheet-What are bioplastics? In European Bioplastics. *Site*

European Bioplastics. *Site de l'European Bioplastics*,(En ligne). <http://en.europeanbioplastics>.

Evaluating and Reporting Environmental Performance of Biobased Products. West

existent selon les ressources disponibles pour produire la chitine.

-G. BELHI, « Contribution dans l'exploration des phénomènes viscoélastiques non linéaires de composites thermoplastiques », Thèse doctorat, Université de Mohamed Khider, Biskra, 2016.

-G. Ku, M. Zhou, S. Song, Q. Huang, J. D. Hazle, C. Li, *ACS Nano* **2012**, 6, 7489.

-G. P. Jose, S. Santra, S. K. Mandal, T. K. Sengupta, *Journal Of Nanobiotechnology* **2011**, 9, DOI 10.1186/1477-3155-9-9.

-Gore,A.H.,&PrajapatA.L.(2022).**Biopolymer Nanocomposites for Sustainable UV ProtectivePackaging**. Frontiers in Materials, 9, 855727.

<https://doi.org/10.3389/fmats.2022.855727> /gouv.qc.ca/Upload/Publications/MICI/Rendez-vous2009/Bilan2008.pdf

-Hirpara, N. J., & Dabhi, M. N. (2021). A review on effect of amylose/amylopectin, lipid and relative humidity on starch film properties. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 10(4), 500–531.

-Hirpara, N. J., & Dabhi, M. N. (2021). A review on effect of amylose/amylopectin, lipid and relative humidity on starch film properties. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 10(4), 500–531.

- Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics, Ebnesajjad S., 2013.

<http://www.metabolix.com/knowledge/default.aspx?ID=772> (Page consultée le 31

<http://www.packagingdigest.com/article/517396->

<http://www.packagingdigest.com/article/517396->

<http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/Upload/Publications/MICI/Avis->

<http://www.sustainablebiomaterials.org/criteria.guidelines.overview.php> (Page

<https://di.univ-blida.dz/jspui/bitstream/123456789/33277/1/Benmerzouga%20Nour.pdf>

<https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100786>

<https://www.mdpi.com/2079-6412/14/1/81?hl=fr-BE>

<https://www.researchgate.net/publication/276020534.P22>.

<https://www.researchgate.net/publication/276020534.P22>.

improvement. *Journal of Cleaner Production*, vol. 23, no 1, p. 47-56.

Industrial Facilities. West Conshohocken, ASTM International, 3p. (D6400-12).

-J. Yang, R. Huang, L. Wang, D. Luo, C. Wang, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2022**, 10, 107606.

Journals, vol. 7, no 3, p. 255-277.

juillet 2012).

-K. Alsamhary, N. M. Al-Enazi, E. Alhomaidi, S. Alwakeel, *Environmental Research* **2022**, 207, 112172.

-Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S.E. and Singh, S.P. (2007).

-Khanafari A, Marandi R, Sanatei S: Recovery of chitin and chitosan from shrimp waste by chemical and microbial methods. *Iran J Environ Health Sci Eng*, (2008), 19-24.

-Krou NJ. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques 2010.

Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or

-Lachance, M. (2011). Les bioplastiques : marchés et opportunités d'affaires. *Colloque*

-Legros, N., Chapleau, N. et Li, H. (2011). La plasturgie et les matériaux biosourcés.

Les teneurs en chitine varient d'une espèce à l'autre. Le tableau I. montre les écarts qui

-Li HX; Rothberg LJ, "Label-free colorimetric detection of specific sequences in genomic DNA amplified by the polymerase chain reaction" *Journal of the American Chemical*

-M. Behera, G. Giri, *International Journal of Industrial Chemistry* **2016**, 7, 157.

-M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, S. M. Sajadi, *Composites Part B: Engineering* **2019**, 166, 112.

-Marsteau S. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail (institut national de recherche et de sécurité inrs). Département Ingénierie des procédés. 2005.

-Metabolix (2012b). Glossary of terms. In Metabolix. *Site de Metabolix*,(En ligne).

-Monfort-Windels F: la chitine, matériau de demain. CRIF-WTMC:2, (2004).

- Mulot, R. (2007). La vérité sur les plastiques biodégradables. *Sciences et avenir*, no 725,
- Natural polymers and biopolymers in packaging applications
Kumar, R., Ghoshal, G. (2022). *Natural polymers and biopolymers for sustainable packaging applications*. *Materials Today: Proceedings*, 56, 1302-1308.
- of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for
org/wp-content/uploads/2011/04/pp/Oxo_PositionsPaper.pdf (Page
p. 8-17.
- petroplastics. In:ResearchGate(Internet). May 2015(cited 28-02-2025). Available from:
petroplastics. In:ResearchGate(Internet). May 2015(cited 28-02-2025). Available from:
PHA_and_bio_derived_PE_to_drive_bioplastic_packaging_market_to_2020_study.php (Page consultée le 31 juillet 2012).
PHA_and_bio_derived_PE_to_drive_bioplastic_packaging_market_to_2020_study.php (Page consultée le 31 juillet 2012).
- Pierce, L.M. (2011). PHA and bio-derived PE to drive bioplastic packaging market to 2020:
- Pierce, L.M. (2011). PHA and bio-derived PE to drive bioplastic packaging market to 2020:
- Portillo-Perez, G., Leung, C. C., & Ghorbel, M. (2024). “Valorization of Bread Waste into Bioplastics.” *Food Hydrocolloids*, 112, 106234.
- québécois sur les bioplastiques compostables*, Sherbrooke, 2 juin 2011.
- R. Hu, Y. Liu, R. Kong, M. Donovan, X. Zhang, W. Tan, G. Shen, R. Yu, *Biosensors And Bioelectronics* **2013**, 42, 31.
- Recyc-Québec (2007). Avis sur les sacs d’emplettes-Évaluation de leur impact
- Recyc-Québec (2009). Bilan 2008 de la gestion des matières résiduelles au Québec. In
Recyc-Québec. *Site de Recyc-Québec*,(En ligne). <http://www.recycquebec>.
- renaturation in aqueous solution by AFIFFF-MALS: influence of a thermal pre-treatment applied on dry gelatine. Submitted for publication in *Food Hydrocolloids*.

Ressouces. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 487p.

Ressouces. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 487p.

Ressouces. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.,p03

ressources naturelles(Mémoire de Master). Antananarivo: Université d'Antananarivo, École

-Rinaudo M, Goycoolea FM. Advances in chitin/chitosan characterization and applications: MDPI-Multidisciplinary Digital Publishing Institute; 2019

-S. S. Momeni, M. Nasrollahzadeh, A. Rustaiyan, *Journal of Colloid And Interface Science* **2016**, 472, 173.

-S. Triboulet, Etude Des Effets de Deux Types de Nanoparticules Métalliques Sur Des Macrophages Murins Par Une Approche Protéomique, **2013**.

-S.E. Hachani, « SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'UN NOUVEAU MATÉRIAU COMPOSITE A BASE DE POLYSTYRÈNE », Thèse doctorat, Université de Mohamed Khider, Biskra, 2017.

[SacsEmplettes-RQ-2007.pdf](#) (Page consultée le 31 juillet 2012).

[Signification-de-OK-biobased.pdf](#) (Page consultée le 5 août 2012).

-Smith, R. (2005). *Biodegradable polymers for industrial applications*. Cambridge, Society, **126**, (35), 10958-10961, (2004).

study. In Packaging Digest. Site de Packaging Digest,(En ligne).

study. In Packaging Digest. Site de Packaging Digest,(En ligne).

Supérieure Polytechnique d'Antananarivo; 2024. P21.22.

-Sustainable Biomaterials Collaborative (SBC) (2012a). Guidelines for Sustainable Trends. *Présentation à Cascades Sonoco*, Kingsey Falls, 10 octobre 2010.

-Tsang, Y. F., Kumar, V., Samadar, P., Yang, Y., Lee, J., Ok, Y. S., Song, H., Kim, K. H., Kwon, E. E., & Jeon, Y. J. (2019). Production of bioplastic through food waste valorization. *Environment International*, 127, 888-895 .Sirris. (2024). Future of Biopolymers in Electronics

- Vincent Palluault, Thèse de doctorat, Nouveaux traitements de surface respectueux de l'environnement par des gels polymères réticulables Application à la préparation des surfaces d'usage dans le secteur aéronautique, Université De Bordeaux I, 2010.

Benbettaïb, N., Karbowiak, T., Brachais, C. H., & Debeaufort, F. (2014). Coupling of chemical and physical cross-linking methods to improve functional properties of chitosan–gelatin biopolymer films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(41), 9770-9779

Valenzuela, C., Abugoch, L., & Tapia, C. (2013). Development and characterization of edible films based on chitosan, quinoa protein and sunflower oil, using Tween 80 as surfactant. *Food Hydrocolloids*, 31(2), 409-416

Suderman, N., Isa, N. M., & Sarbon, N. M. (2016). Effect of different protein concentrations and glycerol levels on the physicochemical properties of biodegradable gelatin-based films. *International Food Research Journal*, 23(6), 2411-2420

Zuo, G., Song, X., Guan, J., & Li, Z. (2019). Effect of sodium alginate on the physicochemical and mechanical properties of corn starch-based biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 345-351

Bierhalz, A. C. K., da Silva, M. A., & Kieckbusch, T. G. (2012). Characteristics of sodium alginate and total whey protein in the presence of calcium chloride for film production. *Food Hydrocolloids*, 27(1), 168-175

Shankar, S., & Rhim, J. W. (2016). Preparation and characterization of agar/starch/sodium alginate composite films: A comparative study. *Food Hydrocolloids*, 53, 123-131

Alasvand Zarasvand, K., & Rai, S. (2014). Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method using zinc acetate and sodium hydroxide. *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(4), 221-228.

Talam, S., Karumuri, S. R., & Gunjanati, N. (2012). Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles. *ISRN Materials Science*, 2012, 1-6.
<https://doi.org/10.5402/2012/372505>

Bourtoom, T., & Chinnan, M. S. (2008). Preparation and properties of rice starch–chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology*, 41(9), 1633-1641.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2007.10.014>

- Peighambardoust, S. J.,** Pournasir, R., & Pakdel, P. M. (2021). Development of active antimicrobial and antioxidant nanocomposite films based on starch/chitosan blend reinforced with zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 185, 966-975. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.016>
- Shankar, S.,** Reddy, J. P., Rhim, J. W., & Kim, H. Y. (2015). Preparation and characterization of agar/zinc oxide flowers nanocomposite films with antimicrobial activity. *Carbohydrate Polymers*, 120, 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.001>
- Wang, X.,** Yao, C., Fuhong, S., & Tang, R. (2007). Chitosan/sodium alginate polyelectrolyte complex membranes: Preparation and characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(3), 1130-1136. <https://doi.org/10.1002/app.26126>
- Rahman, P. M.,** Abdul Mujeeb, V. M., Muraleedharan, K., & Thomas, S. K. (2018). Chitosan/xanthan gum/ZnO nanocomposite films for active food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 951-959. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.080>
- Mauri, A. N.,** Denavi, G. A., & Añón, M. C. (2009). Effect of relative humidity during storage on the properties of glycerol-plasticized biodegradable films. *Food Hydrocolloids*, 23(5), 1320-1327. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.10.012>
- Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI).** (2018). *Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing* (28th ed.). CLSI supplement M100. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute.
- Mirzaei-Karzan, A.,** Mahmoudi, R., & Ghajarbeygi, P. (2021). Antimicrobial activity of chitosan-based films incorporated with zinc oxide nanoparticles against pathogenic microorganisms. *Journal of Food Safety*, 41(3), e12895. <https://doi.org/10.1111/jfs.12895>
- 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. <https://doi.org/10.1021/jf060658h>
- Nouri, A., &** Nafchi, A. M. (2014). Antibacterial, mechanical, and barrier properties of sago starch/carboxymethyl cellulose films incorporated with ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 102, 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.11.002>
- Emamifar, A.,** Kadivar, M., Shahedi, M., & Soleimanian-Zad, S. (2011). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on LDPE film for extending the shelf life

of fresh orange juice. *Food Control*, 22(10), 1669-1675.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.03.030>

Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI). (2015). *Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically* (10th ed.). CLSI document M07-A10. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute.

Nair, S., Sasidharan, A., Divya Rani, V. V., Menon, D., Subramanian, S., Koyakutty, M., & Nair, S. V. (2011). Role of size scale of ZnO nanoparticles and microparticles on toxicity toward bacteria and osteoblast cancer cells. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(5), 1163-1171. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4294-6>

[-uploads/2011/04/fs/Bioplastics_eng.pdf](#) (Page consultée le 31 juillet 2012).

-Vinçotte,(En ligne). <http://www.okcompost.be/data/pdf-document/Doc-30f-a->

Woodhead Publishing Limited, 531p.

-Yezza, I. (2012a). Biodegradable Plastics – PaperBoard Applications, Innovations and

-Yu, L. (2009). *Biodegradable Polymers Blends and Composites from Renewable*

- Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications.

(01) : <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100786>

(02) : <https://www.researchgate.net/publication/276020534.P22>.

(03): - <https://www.european-bioplastics>

(04): <https://www.researchgate.net/publication/276020534.P22>

(05): <https://doi.org/10.33958/polymers1518376005> :

(06) :(<http://www.nanosmile.org/index.php/fr/precautions/nano-materiaux/nano-/472approche-top-down>

(07) : - <http://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html>

(08) : - <https://www.pansements-actifs-et-gras> pansements -large

(09) : <https://product.statnano.com/product/12212/nano-zinc-oxide-%28zno%29-powder>

- (10) : <https://di.univ-blida.dz/jspui/bitstream/123456789/33277/1/Benmerzouga%20Nour.pdf>
- (11) ; <https://www.mdpi.com/2079-6412/14/1/81?hl=fr-BE>

PARTIE ANNEXES

PARTIE ANNEXES

Eau physiologique :

NaCl..... 9g

Eau distillée..... 1000 ml

Autoclavage 20 min à 120 °C

Milieux utilisés pour l'activité antimicrobienne:

Milieu Mueller Hinton:

Infusion de viande de bœuf : 300,0 ml,

Peptone de caséine : 17,5 g

amidon: 1,5 g

Agar :17,0g

pH : 7,4

Agar : 7,5 g

Ajuster pH à 7,2 avant l'ajout de l'agar.

Eau distillée : 1000 ml

Composition du Bouillon Nutritif:

Peptone : 5 g/L (source d'azote)

Extrait de viande : 3 g/L (source de carbone, vitamines et minéraux)

Eau distillée :. 1 Litre

pH final : $6,8 \pm 0,2$ à **T**:25°C

Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH):

- **Quantité de NaOH** : 80 g (pour 1 Litre) ou 8 g (pour 100 mL Methanol).
- Masse molaire : 40 g/mol

L'acide acétique à 1 %:

L'acide acétique.....1ml

Eau distillée..... 100 ml

Solution CaCl₂

Cacl₂.....4 ml

Eau distillé.....100ml