

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة غرداية



حاضنة الأعمال لجامعة غرداية

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر في الهندسة الكيميائية في إطار القرار الوزاري 1275

شهادة تخرج - مؤسسة ناشئة / براءة اختراع

تحت إشراف:

يسمينة خان

من إعداد الطالبتين:

سمية ضبع

خديجة بوزيد

بعنوان:

Préparation, et caractérisation des films nanocomposites

polymère/nanoparticule

"Production de matériaux d'emballage antibactériens et respectueux

de l'environnement"

A. LAKHDARI

BAHMED

KHANE Yasmine

HAFSI

MAA

MCB

MCA

MCB

Univ Ghardaïa

Univ Ghardaïa

Univ Ghardaïa

Univ. Gh.ardaïa

Président

Examineur

Encadreur-1

Encadreur-2

الموسم الجامعي: 2022 / 2023م

Abstract - Polymer/ZnO film nanocomposites have gained attention due to their potential applications in various fields, including biomedical engineering, food packaging, and environmental remediation. Through the solution casting method, this study looks at a new biogenic way to make a biodegradable film with zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) as nanofiller. However, the ZnO NPs were prepared through precipitation method using saxifragaceae plant extract.

The prepared nanoparticles and nanocomposites films were characterized for their morphology and crystallinity using various techniques, such as scanning electron microscopy, and X-ray diffraction. The XRD and scanning electron microscopy analysis showed the crystalline nature of ZnO NPs with spherical morphology. The MEB results showed that the polymer/ZnO film nanocomposites had a uniform morphology. The chitosan/ZnO film nanocomposites were also explored for their antioxidant and antibacterial activity against gram - negative bacteria *Escherichia coli* and gram - positive bacteria *Staphylococcus aureus* under visible light irradiation. The nanocomposites exhibited good antibacterial activity, indicating their potential application in the development of antibacterial food packaging materials.

Keywords – polymer, ZnO, biosynthesis, casting method, film, antioxidant and, antibacterial activity.

Résumé - Les nanocomposites de film polymère/ZnO ont suscité l'intérêt en raison de leurs applications potentielles dans divers domaines, tels que l'ingénierie biomédicale, l'emballage alimentaire et la remédiation environnementale. La présente étude porte sur la nouvelle synthèse biogénique d'un film biodégradable en présence de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) en tant que nanofillants par la méthode de coulée de solution. Cependant, les ZnO NPs ont été préparées par une méthode de précipitation en utilisant un extrait de plante saxifragaceae. Les nanoparticules et les films nanocomposites préparés ont été caractérisés pour leur morphologie et leur cristallinité à l'aide de différentes techniques telles que la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X. Les analyses de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à balayage ont montré la nature cristalline des ZnO NPs avec une morphologie sphérique. Les résultats de la MEB ont montré que les nanocomposites de film polymère/ZnO présentaient une morphologie uniforme. Les nanocomposites de film de chitosane/ZnO ont également été étudiés pour leur activité antioxydante et antibactérienne contre les bactéries à Gram négatif *Escherichia coli* et les

bactéries à Gram positif *Staphylococcus aureus* sous irradiation lumineuse visible. Les nanocomposites ont présenté une bonne activité antibactérienne, ce qui indique leur application potentielle dans le développement de matériaux d'emballage alimentaire antibactériens.

Mots clés - polymère, ZnO, biosynthèse, méthode de coulée, film, activité antioxydante et antibactérienne.

ملخص - نانوكومبوزيتات الأفلام البوليمرية / أكسيد الزنك (ZnO) قد لاقى اهتمامًا بسبب تطبيقاتها المحتملة في مجالات مختلفة، بما في ذلك الهندسة الطبية، وتغليف الأغذية، وتحسين البيئة. تتناول هذه الدراسة التوليف الحيوي الجديد للأفلام القابلة للتحلل بوجود جسيمات أكسيد الزنك (ZnO NPs) كمادة ملء نانوية من خلال طريقة صب المحلول. ومع ذلك، تم تحضير جسيمات أكسيد الزنك (ZnO NPs) بواسطة طريقة الترسيب باستخدام استخلاص النبات كسارّة الحجر. تم توصيف الجسيمات المحضرة وأفلام النانوكومبوزيت لتحليل تركيبها وبلورتها باستخدام تقنيات مختلفة مثل المجهر الإلكتروني الماسح وتشتت الأشعة السينية. أظهر تحليل تشتت الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح طبيعة بلورية لجسيمات أكسيد الزنك (ZnO NPs) بتشكيل كروي. أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح توزيعًا متجانسًا لنانوكومبوزيتات أفلام البوليمر / أكسيد الزنك (ZnO). تم استكشاف نانوكومبوزيتات أفلام الكايتوسان / أكسيد الزنك (ZnO) أيضًا لنشاطها المضاد للأوكسدة والمضاد للبكتيريا ضد بكتيريا الإشريكية القولونية سلبية الغرام وبكتيريا العنقوديات الذهبية إيجابية الغرام تحت تأثير الإشعاع المرئي. أظهرت نانوكومبوزيتات نشاطًا مضادًا للبكتيريا جيدًا، مما يشير إلى إمكانية تطبيقها في تطوير مواد تغليف الأغذية المضادة للبكتيريا.

الكلمات المفتاحية - بوليمر، أكسيد الزنك، التوليف الحيوي، طريقة الصب، فيلم، نشاط مضاد للأوكسدة ومضاد للبكتيريا.

Dédicaces

Dédiez ce travail

À mes parents qui m'ont soutenu et encouragé pendant ces années scolaires.

Vous trouverez peut - être ici un témoignage de ma profonde gratitude.

À mes grands-parents, mes frères et ceux qui ont partagé avec moi tout

Moments de passion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont

*J'ai été chaleureusement soutenue et encouragée tout au long de mon
parcours.*

À ma famille et à mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et

Vitalité.

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus

Succès.

À tous les gens que j'aime.

Je vous remercie!

Soumia DEBAA.

Dédicaces

Dédiez ce travail

À mes parents qui m'ont soutenu et encouragé pendant ces années scolaires.

Vous trouverez peut - être ici un témoignage de ma profonde gratitude.

À ma famille, mon mari, mes enfants, mes frères et ceux qui ont partagé avec moi tout

*Moments de passion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont
J'ai été chaleureusement soutenue et encouragée tout au long de mon
parcours.*

À ma famille et à mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et

Vitalité.

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus

Succès.

À tous les gens que j'aime.

Je vous remercie!

Khadija BOUZID

Remerciements

Tout d'abord, nous exprimons notre gratitude à Dieu qui nous a guidés sur ce chemin afin d'accomplir cet humble travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement le **Dr. KHANE Yasmine**, notre directrice de thèse, chargée de cours de deuxième classe à l'Université de Ghardaïa, pour ses conseils et ses orientations précieuses tout au long de ce projet de recherche. Nous sommes reconnaissants de votre aide, de votre suivi constant, de vos commentaires, de vos suggestions et de vos encouragements visant à améliorer la qualité de ce rapport final.

Nous souhaitons également exprimer notre reconnaissance au **Dr. HAFSI Zolikha**, notre superviseur adjoint, pour nous avoir proposé cette étude et pour avoir accepté de superviser notre travail, témoignant ainsi de sa confiance en nos recherches.

Un grand merci au **Dr. AOUF Djaber**, ingénieur de laboratoire à l'Université de Ghardaïa, pour sa patience, sa disponibilité et ses précieux conseils.

Nous adressons nos remerciements spéciaux au directeur de l'incubateur, le **Dr. TOUITI Farid**, ainsi qu'au directeur des contrats, le **Dr. TALIB Ahmed Noureddine**.

Nous exprimons également notre profonde gratitude envers les membres du jury, ainsi qu'au discutant, le **Dr. FAKHAR Bahmed**, qui ont accepté d'évaluer ce travail. Nous remercions également le célèbre **Dr. AGOUN Salah al-Din**.

Nous souhaitons remercier tous nos professeurs qui ont consacré tant d'efforts pour nous transmettre leurs connaissances tout au long de nos études universitaires. Nous tenons également à remercier tous nos amis et collègues de la promotion de génie chimique 2022/2023.

Nous exprimons enfin notre gratitude envers tous les membres du laboratoire, chercheurs, techniciens et ingénieurs, qui ont contribué à notre plaisir de travailler dans ce cadre.

Nous n'oublions pas de remercier du fond du cœur nos familles et nos amis qui nous ont toujours soutenus et encouragés à poursuivre nos études. Leur amour a été une source constante de motivation.

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

Merci à tous.

Liste des tableaux

Tableau I.1:	Application de nanoparticules de ZnO	15
Tableau II.2:	Propriétés du chitosane et ses principales applications	18
Tableau II. 3:	Caractérisation électrique du PMMA	23
Tableau III.4:	Tableau des Matériels	29
Tableau III.5:	Tableau des produits	30
Tableau III.6:	Classification de saxifragaceae	31
Tableau III.7:	Généralité sur les souches bactériennes	48
Tableau IV.8:	Les résultats de diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta	56
Tableau IV.9:	Résultats de test Antibactérien	60

Liste des figures

Figure I.1:	Schéma illustrant les différentes catégories des nanomatériaux	03
Figure I.2 :	présentation de nanoparticule à dimension 0	04
Figure I.3:	présentation de nanoparticule à dimension 1(les Nanofibres, nanotubes, nanofils...etc)	04
Figure I.4:	présentation de nanoparticule à dimension 2(films minces, les nano-feuillets, nano-plats)	04
Figure I.5:	présentation de nanocomposite	05
Figure I.6:	Deux approches de fabrication des nanomatériaux	08
Figure I.7:	Synthèse de nanoparticules à partir d'extrait végétal	10
Figure I.8:	Voie écologique et bon marché pour la synthèse verte de nanoparticules à l'aide d'extraits de plantes	11
Figure I.9:	Le ZnO sous forme <poudre >(a), et sous forme <naturelle >(b)	12
Figure I.10:	Structure cristalline du ZnO (Wurtzite)	13
Figure II.11:	Structure de polymère	16
Figure II.12:	Le processus de production chimiques et biologiques de la chitine et du chitosane	17
Figure II.13:	Diverses applications du chitosane	17
Figure II.14:	Procédé de la fabrication de chitine et chitosane	19
Figure II.15:	Polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle	22
Figure II.16:	Synthèse du PCL par ouverture de cycle	25
Figure III.17:	Organigramme descriptif de la méthodologie de travail	28
Figure III.18:	Géographique de la zone de prélèvement des feuilles du citron (googlemap, 2023)	32
Figure III.19:	Préparation de la l'extrais des plants sèche	33
Figure III.20:	Méthode de préparation de nanoparticule de ZnO	34
Figure III.21:	Méthode de préparation des différents films	35
Figure III.22:	Appareille de DRX	39
Figure III.23:	Schème de fonction d'un MEB	40
Figure III.24:	Appareille de MEB	41
Figure III.25:	Appareille d'UV-visible	42
Figure III.26:	Schéma de principe de la DLS (Figure tirée de www.cordouan-	43

	tech.com)	
Figure III.27:	Représentation d'une particule chargée en suspension	44
Figure III.28:	La radication du DPPH par oxydation (BOUCHOUKA ,2016)	46
Figure III.29:	Type des bactéries	47
Figure III.30:	Protocole du test de l'activité antimicrobienne	50
Figure IV.31:	Graphe de diffraction des rayons X de NPs-ZnO	51
Figure IV.32:	MEB image de NPs-ZnO	52
Figure IV.33:	Graphe de diffraction des rayons X de film nanocomposite chitosane/ZnO	52
Figure IV.34:	MEB image de film nanocomposite chitosane/ZnO	53
Figure IV.35:	Graphe de diffraction des rayons X de film nanocomposite PMMA/ZnO	54
Figure IV.36:	MEB image de film nanocomposite PMMA/ZnO	54
Figure IV.37:	(a) Distribution de taille des particules des nanoparticules de ZnO synthétisées ; (b) Analyse du potentiel zêta	56
Figure IV.38:	Résultats d'activité antioxydant de ZnO	57
Figure IV.39:	Résultats des tests Activité antioxydant de Film +ZnO	58
Figure IV.40:	Résultats des tests Activité antioxydant de Film + acide ascorbique	58
Figure IV.41:	% Inhibition de DPPH en fonction du temps au pH=7.4 (T =30°C, 500r.p.m) Afin d'illustrer cette libération, nous présentons les courbes cinétiques des films contenant de l'huile essentielle de citron, de l'acide ascorbique et du ZnO respectivement. Les figures montrent le pourcentage d'inhibition calculé en fonction du temps.	59
Figure IV.42:	Les différents films préparés	62
Figure IV.43:	Protocole du test de l'efficacité des films	63

Liste des abréviations

ATCC	L'American type culture collection
DRX	Diffraction des rayons X
DLS	Dynamique de la lumière
DPPH	Diphenulpicrylhydrazine
DO	Densité Optique
DDA	Degré de désacétylation
E. Coli	Escherichia Coli
ISO	Organisation international de normalization International Organization for Standardization
MEB	Microscope électronique à balayage
NaOH	Sodium hydroxyde
NPs	Nanoparticules
NNI	National Nanotechnology
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle
pH	Potentiel d'Hydrogène
PCL	Polycaprolacton
S A	Staphylococcus aureus
TCO	Les oxydes transparents et conducteurs
Tg	Température de transition vitreuse
UV - vis	Ultraviolet visible spectrometer
ZS	Zeta Sizer
ZnO	Oxyde de zinc
°C	Degré Celsius

Table des matières

Abstract	
Résumé	
ملخص	
Dédicace	
Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	01
Première partie : synthèse Bibliographique	
Chapitre I : Généralité sur les nanoparticules	
I.1. Nanotechnologie	03
I.2. Nanomatériaux	03
I.2.1. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux	03
I.2.1.1. Nano-objets	03
I.2.1.2. Matériaux nanostructures	05
I.3. Nanocomposites	05
I.3.1. Définition	05
I.3.2. Type des nanocomposites	06
I.3.3. Méthodes de Préparation des nanocomposites	06
I.3.4. Nanocomposite (polymère - nanoparticule)	06
I.3.5. Propriétés et avantages des nanocomposites	06
I.4. Nanoparticules	07
I.4.1. Oxyde-métallique	07
I.4.2. Préparation	07
I.4.2.1. Principaux procédés chimiques	08
I.4.2.2. Principaux procédés physiques	08
I.4.2.3. Principaux procédés mécaniques	09
I.4.2.4. Principaux procédés biologique	09
I.4.3. Biosynthèse (Méthode biologique)	09
I.4.3.1. Plantes	09
I.4.4. Généralité sur le ZnO	11
I.4.4.1. Définition de ZnO	11
I.4.4.2. Les Propriété des nanoparticules de ZnO	11
I.4.4.3. Préparation	13
I.4.4.3.1. Méthodes chimiques	13
I.4.4.3.2. Synthèse verte	14
I.4.4.4. Application	15
Chapitre II : Généralité sur les polymères	
I.1. Définition	16
I.2. Chitosane	16

I.2.1. Définition	16
I.1.2.2. Principales applications du chitosane	17
I.2.2. Méthodes de préparation	19
I.2.2.1. Préparation des carapaces	19
I.2.2.2. Déprotéinisation	14
I.2.2.3. Déminéralisation	14
I.2.2.4. Blanchiment	20
I.2.2.5. Désacétylation	20
I.3. Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)	21
I.3.1. Définition	21
I.3.2. Préparation du polyméthacrylate de méthyle	21
I.3.3. Utilisations de PMMA	22
I.3.4. Propriétés du PMMA	23
I.4. La polycaprolactone	25
I.4.1. Définition	25
I.4.2. Préparation de la polycaprolactone (Synthèse)	25
I.4.3. Propriétés thermique et cristallinité	25
Deuxième Partie: Partie pratique	
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III.1. Introduction	27
III.2. Objectif du travail	27
II.2. Matériels utilisés	29
II.2.1. Matériels et produits chimiques	29
III.3. Présentation Matériel végétal	31
III.3.1. Description de la plante Saxifragaceae	31
III.3.2. Classification de saxifragaceae	31
II.3.3. Composition chimique de l'extrait de Saxifragaceae	31
III.3.4. Utilisation desaxifragaceae	32
III.3.5. Récolte du Matériel végétale	32
III.4. Préparation de l'extrait de de la plante de <i>saxifragaceae</i>	32
III.4.1. Lavage	32
III.4.2. Séchage	32
III.4.3. Préparation de l'extrait	32
III.5. Préparation de nanoparticules de ZnO	33
II.5.1. Méthode biosynthèse de nanoparticules de ZnO	33
III.6. Préparation des différents films	33
II.6.1. Préparation de la solution de chitosane	35
II.6.2. Préparation de la solution de PMMA	36
II.6.3. Préparation de la solution de polycaprolacton	37
III.7. Techniques de caractérisation	38
III.7.1. La DRX	38
III.7.1. 1. Caractérisation structurale	38
III.7.1. 1. 1. Principe de la DRX	38
III.7.2. Le microscope électronique à balayage (MEB, SEM)	39

III.7.2.1. Principe	40
III.7.3. Spectroscopie UV-visible	41
III.7.3.1. Principe	41
III.7.4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta	42
III.7.4.1. Principe de mesure	43
III.8. Activité biologique	44
III.8.1. Activité antioxydant	44
III.8.1.1. Étude cinétique de la libération des principes actifs	44
III.8.1.2. Composition du milieu d'étude	45
III.8.1.3. Conditions de mesures	45
III.8.1.4. Étude de Libération des principes actifs à partir des billes	45
III.8.1.5. Protocol de l'activité antioxydante	46
III.8.1.6. Mode opératoire	46
III.8.2. Activité antibactérienne	47
III.8.2.1. Choix des souches	47
III.8.2.2. Méthodes de détermination de l'activité antibactérienne	49
III.8.2.3. Test d'activité antibactérienne par diffusion en milieu solide	49
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1. Les caractérisations des NPs d'oxyde de Zinc formé et les films fabriqué	51
IV.1.1. Les nanoparticules d'oxyde de Zinc	51
IV.1.1.1. DRX	51
IV.1.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB	52
IV.1.2. Les films nanocomposite	52
IV.1.2.1. Chitosane/ZnO	52
IV.1.2.1.1. DRX	52
IV.1.2.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB de film chitosane/ZnO	53
IV.1.2.2. PMMA/ZnO	54
IV.1.2.2.1. DRX	54
IV.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta	55
IV.2.1. Analyse du potentiel zêta et de la diffusion dynamique de la lumière (DLS)	55
IV.3. Étude Biologique des films	56
IV.3.1. Résultat de l'activité antioxydant	56
IV.3.1.1. Activité antioxydant de ZnO	57
III.3.1.2. Libération des antioxydants à partir des films	58
IV.3.2. Résultats de l'activité antibactériens	60
IV.3. Application des films	61
IV.3.1. Expérience sur le plastique fabriqué	61
IV.3.2. Résultats	63
Conclusion générale	64
Références bibliographiques	

*Introduction
générale*

Introduction générale

L'industrie alimentaire est responsable d'une grande consommation de plastiques pour l'emballage alimentaire, ce qui est essentiel pour garantir la sécurité alimentaire. Traditionnellement, les entreprises alimentaires emballaient leurs produits dans des contenants en métal et en verre, mais de nos jours, l'utilisation de contenants en plastique pour emballer les aliments est devenue mondiale [en raison des nombreux avantages du plastique]. Il est léger, possède des propriétés mécaniques et optiques polyvalentes, est moulable, imperméable à l'eau et aux gaz, résistant aux produits chimiques corrosifs, avec une faible densité et un faible coût, et permet l'impression d'informations pertinentes pour le consommateur [1]. En outre, l'industrie alimentaire est responsable d'une forte consommation de plastiques pour l'emballage alimentaire, qui est essentiel pour garantir la sécurité alimentaire. Traditionnellement, les entreprises alimentaires emballaient leurs produits dans des récipients en métal et en verre, mais de nos jours, l'utilisation de récipients en plastique pour emballer les aliments est devenue mondiale [1] en raison des nombreux avantages du plastique. Il est léger, possède des propriétés mécaniques et optiques polyvalentes, est moulable, imperméable à l'eau et aux gaz, résistant aux produits chimiques corrosifs, a une faible densité et un faible coût, et permet l'impression d'informations pertinentes pour le consommateur. De plus, les matériaux d'emballage à base de plastique favorisent la conservation des aliments grâce à l'application de différentes stratégies telles que l'incorporation d'agents antimicrobiens et antioxydants ou le développement d'atmosphères modifiées. Cependant, une grande partie des plastiques synthétiques génère une grande quantité de déchets qui se décomposent très lentement, s'accumulant dans les écosystèmes terrestres et marins, provoquant le problème environnemental majeur que l'on connaît. En plus des impacts physiques sur les écosystèmes terrestres et marins, on s'inquiète de plus en plus de l'impact sur la santé humaine en raison des substances toxiques (retardateurs de flamme, pigments, plastifiants, compatibilisants, etc.) utilisées dans la fabrication du plastique, qui peuvent migrer vers l'eau ou d'autres milieux de contact, y compris les aliments. De même, l'un des principaux problèmes est celui des microplastiques qui, contrairement aux plastiques de plus grande taille, ne sont pas facilement visibles à l'œil nu et une fois que ces particules se retrouvent dans l'océan, leur récupération n'est plus possible [2].

Le développement d'emballages biodégradables et durables nécessite également l'ajout d'autres substances à la matrice polymère pour adapter ses propriétés aux besoins spécifiques, ce qui pourrait affecter son comportement de biodégradation. Les matériaux d'emballage

Introduction générale

alimentaire biodégradables peuvent inclure des composants antimicrobiens et/ou antioxydants qui améliorent leurs performances, prolongeant ainsi la durée de conservation des aliments emballés. Les agents antimicrobiens incorporés empêchent la croissance indésirable de micro-organismes à la surface des aliments de manière plus efficace que leur incorporation directe dans les aliments [3], en raison de leur libération contrôlée depuis l'emballage vers le produit. La libération contrôlée peut prolonger l'action antimicrobienne dans le temps de manière plus constante, ce qui nécessite ainsi des doses plus faibles de composés actifs [4]. Cependant, la présence de composés antimicrobiens dans le matériau peut sérieusement affecter le modèle de biodégradation du bioplastique porteur en interférant avec l'action de la population microbienne naturelle responsable du processus de biodégradation.

Les matériaux d'emballage alimentaire mettant en œuvre la nanotechnologie constituent la plus grande catégorie d'application de la nanotechnologie dans le secteur alimentaire. Les systèmes d'emballage intelligents, l'utilisation de biocapteurs pour l'identification des bactéries et la surveillance de la qualité des aliments sont quelques-unes des applications émergentes de la nanotechnologie [5]. Les nanomatériaux dans le domaine de l'emballage alimentaire ont un impact considérable en améliorant les nombreuses propriétés des films d'emballage. Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs), parmi d'autres nanoparticules, occupent une position importante dans l'amélioration des propriétés d'emballage telles que la barrière, les propriétés mécaniques et antimicrobiennes [6].

L'objectif de ce travail était d'analyser différentes études développant des matériaux antimicrobiens à base de polymères biodégradables tels que le PCL, le PMMA et la chitosane, ainsi que l'influence de l'incorporation de ces composés biosynthétisés sur les nanoparticules d'oxyde de zinc sur la biodégradation et le comportement biologique des matériaux actifs.

Le mémoire a été divisé en trois grands chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique et aux généralités sur les nanomatériaux, les polymères et les films.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale

Le troisième chapitre est présenté les résultats et les discussions.

Première partie :
synthèse
Bibliographique

Chapitre I :
Généralité sur les
nanoparticules

I. Généralité sur les nanoparticules

I.1. Nanotechnologie

Selon l'Initiative Nationale de Nanotechnologie (National Nanotechnology Initiative = NNI) aux États-Unis: «la nanotechnologie, c'est la recherche et le développement technologique aux niveaux atomique, moléculaire ou macromoléculaire (1 à 100 nm) [7]. Une autre définition donnée par la société royale et l'académie royale d'ingénierie est «la nanotechnologie est la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes en contrôlant la forme et la taille à l'échelle nanométrique » [8-9-10-11]. Ainsi, l'amélioration des propriétés des matériaux par la maîtrise de leurs structures nanométriques est au cœur de la nanotechnologie [12].

I.2. Nanomatériaux

Selon la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau est un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm ou qui possède une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique [13].

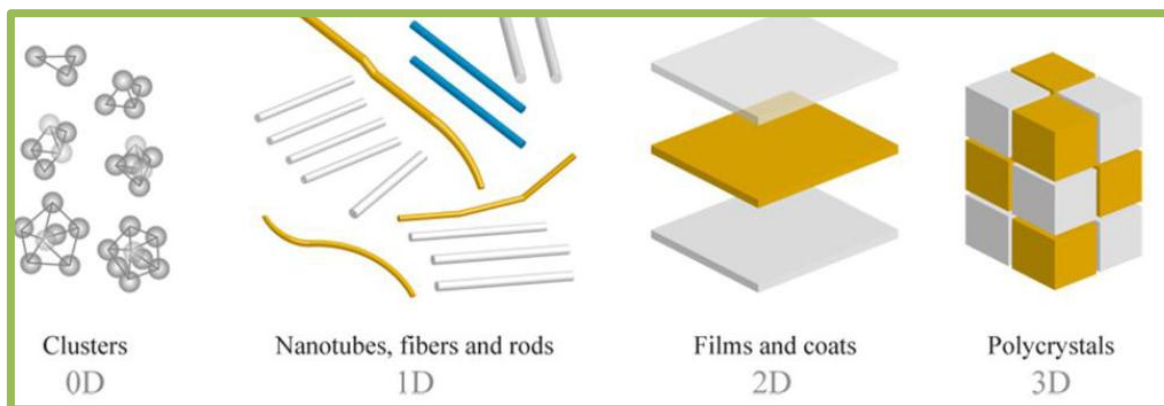


Figure I.1: Schéma illustrant les différentes catégories des nanomatériaux [15].

I.2.1. Il existe deux grandes familles de nanomatériaux [16].

I.2.1.1. Nano-objets: sont des matériaux dont une, deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, il est possible de distinguer trois catégories :

a) _Les nanoparticules (de dimension 0 (0D)), C'est un nanomatériau de dimension zéro, Pour certaines utilisations, les nanoparticules ne nécessitent pas de structuration particulière et peuvent être utilisés directement. Il est utilisé tels que les pigments pour peintures, les dispersions en milieu Liquide [17].

I. Généralité sur les nanoparticules



Figure I.2 : présentation de nanoparticule à dimension 0

b) **_les Nanofibres, nanotubes, nanofils...etc (de dimension 1 (1D))**, Il s'agit d'un nanomatériau unidimensionnel, ce qui signifie que l'une de ses dimensions dépasse la plage de l'échelle nanométrique (1-100 nm) [18].

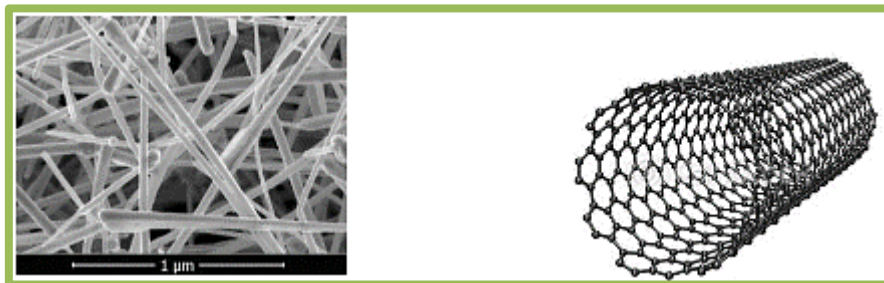


Figure I.3:présentation de nanoparticule à dimension 1(les Nanofibres, nanotubes, nanofils...etc)

c) **_films minces, les nano-feuillets, nano-plats (de dimension 2 (2D))**, Ce matériau est un nanomatériau bidimensionnel, ce qui signifie que deux de ses dimensions sont en dehors de la plage nanométrique (1-100 nm) [19]. Il s'agit d'un revêtement composé de nanomatériaux, pouvant être constitué d'une seule nanocouche ou de plusieurs nanocouches.

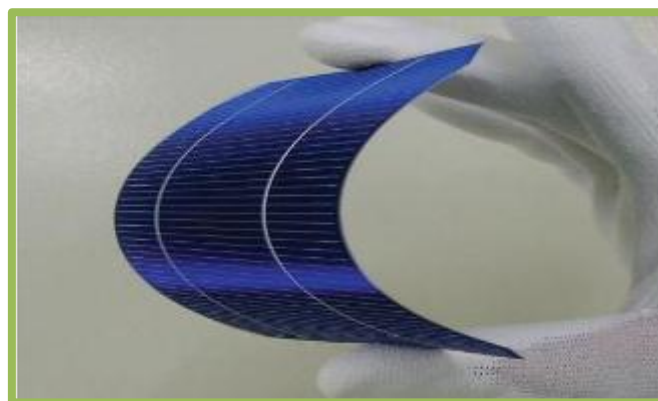


Figure I.4: présentation de nanoparticule à dimension 2(films minces, les nano-feuillets, nano-plats)

I. Généralité sur les nanoparticules

I.2.1.2. Matériaux nanostructurés : Matériaux de toutes dimensions supérieures à 100 nanomètres de dimension 3 (3D) [20]:

a) _Agrégats et agglomérats de nano-objet

Les nano-objets peuvent se présenter soit sous forme individuelle, c'est-à-dire en tant que particules primaires, soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est considérablement supérieure à 100 nm [16]. La distinction entre les agglomérats et les agrégats réside principalement dans la force qui maintient les particules ensemble. Dans le cas des agrégats, ces forces sont généralement de nature covalente et très difficile, voire impossibles à rompre dans la plupart des cas. En revanche, dans le cas des agglomérats, il est possible de les séparer facilement [21].

b) _Nanocomposites

Un nanocomposite est un matériau solide multiphasique où l'une des phases possède une, deux ou trois dimensions inférieures à 100 nm, avec des propriétés différentes de celles de l'autre phase (matrice).

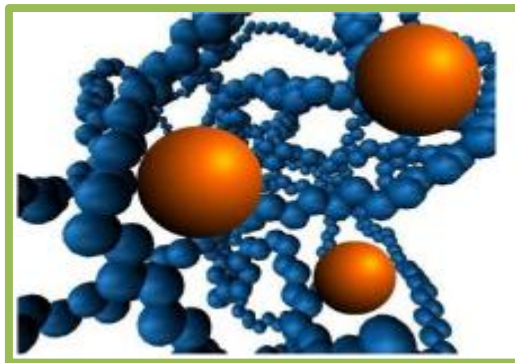


Figure I.5: présentation de nanocomposite

c) _Matériaux nanoporeux

Les matériaux nanoporeux sont des solides avec des nanopores. Les nanopores sont des cavités qui ont au moins une dimension nanométrique et sont capables de contenir des gaz des liquides [22].

I.3. Nanocomposites

I.3.1. Définition

Il s'agit d'un nanomatériau en troisième dimension, ce qui signifie que toutes ses dimensions dépassent l'échelle nanométrique (1-100 nm) [23]. Les nanocomposites sont des solides composés de deux matériaux ou plus qui présentent des propriétés physiques uniques (optiques, diélectriques, etc.) et offrent une plus grande surface d'échange. Dans ces matériaux, les nano-objets sont intégrés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter de nouvelles fonctionnalités ou de modifier certaines propriétés mécaniques, magnétiques,

I. Généralité sur les nanoparticules

thermiques, etc. Un exemple de nanocomposite est l'utilisation de polymères chargés de nanotubes de carbone dans le domaine des équipements sportifs, pour améliorer leur résistance mécanique et réduire leur poids.

I.3.2. Type des nanocomposites

Les nanocomposites peuvent être classés selon le type de matrice [14] :

- Les composites à matrice organique ;
- Les composites à matrice polymère (polyamide, polyester, polystyrène, Polycarbonate, etc.);
- Les composites à matrice métallique ; les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures ou nitrures.
- Les composites à matrice céramique pour les hautes températures.

I.3.3. Méthodes de Préparation des nanocomposites

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme. Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de «Top-Down » c'est-à-dire de haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Une approche inverse qualifiée de « Botton-up » ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [24-25].

I.3.4. Nanocomposite (polymère - nanoparticule)

Les premières nanoparticules polymériques, ont été développées par Couvreur et al dans les années 1980 [26]. Différents polymères ont ensuite été utilisés avec succès pour former des nanoparticules. Les plus couramment utilisés actuellement étant le poly (acide lactique), le poly (acide glycolique) et leur copolymère le poly (lactide-coglycolide), respectivement abrégés.

I.3.5. Propriétés et avantages des nanocomposites

Les nanocomposites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels. On observe principalement en présence de charges lamellaires :

- une augmentation du module d'Young et de la limite élastique [27].
- une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment les propriétés optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants.

I. Généralité sur les nanoparticules

- un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières.
- une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée [28].

I.4. Nanoparticules

Le terme de « nanoparticule » est utilisé lorsque la particule a au moins une de ses dimensions inférieure à 100 nm [29-30]

Le terme de NPs fait référence à différentes classes de particules :

- NPs à base de carbone : tels que les fullerènes, les nanofeuillets de graphène, les nanofibres de carbone, le noir de carbone, les nanomousses de carbone.
- Les métaux tels que l'argent, l'or, le cuivre et le fer et les oxydes métalliques tels que les oxydes de fer, de zinc, et de cuivre.
- NPs organiques tels que les polymères organiques.
- NPs d'origine biologique [31].

I.4.1. Oxyde-métallique

Définition: Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été développés et les plus courants sont la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés dans divers domaines tels que la rhéologie, les plastiques, le caoutchouc, les crèmes solaires et les peintures. Ces oxydes existent sous différentes formes comme des nanotubes, des nano-tiges et des nano-flocons, et ils présentent des propriétés intéressantes pour des applications dans les domaines des capteurs, de l'optoélectronique, des transducteurs et de la médecine. D'autres oxydes métalliques, tels que les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse, ainsi que des nanoargiles, sont également produits.

I.4.2. Préparation

Méthodes de synthèse des nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches : essentiellement par la méthode ascendante ou la méthode descendante. Par l'approche ascendante (**bottom-up**), les NP sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Dans l'approche descendante (**topdown**), une grande structure est graduellement sous-dimensionnée, jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques après application de sollicitations mécaniques sévères, de chocs violents et de fortes déformations.

I. Généralité sur les nanoparticules

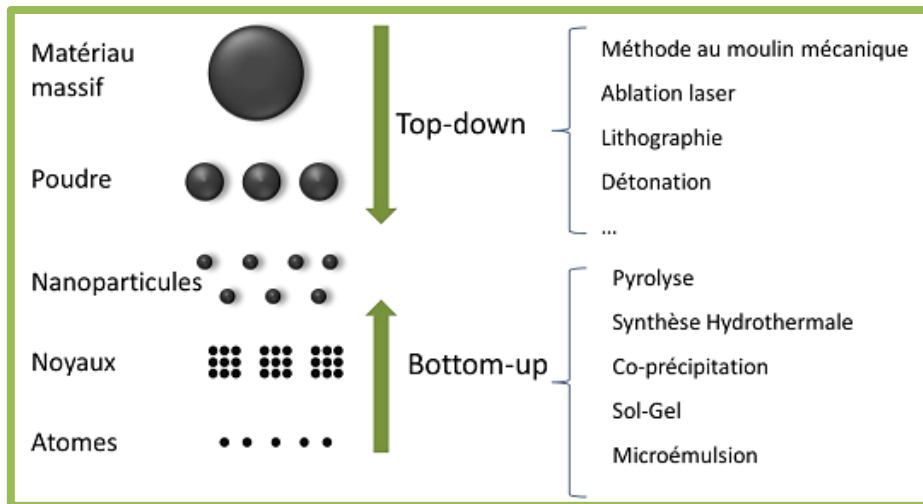


Figure I.6: Deux approches de fabrication des nanomatériaux

Les procédés de synthèse des nanoparticules peuvent être regroupés en fonction des approches utilisées : les procédés chimiques, les procédés physiques et les procédés mécaniques et biologiques. Les procédés biologiques sont encore en cours de développement.

I.4.2.1. Principaux procédés chimiques:

- Les réactions en phase vapeur (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.);
- Les réactions et les précipitations en milieu liquide (la plupart des métaux et oxydes);
- les réactions en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes);
- Les techniques sol-gel (la plupart des oxydes);
- Les fluides super-critiques avec réaction chimique (la plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures);
- Les réactions par coprécipitation chimique ou hydrolyse (métaux et oxydes métalliques);
- La polymérisation en chaîne par étape en phase liquide (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons);
- La polymérisation en phase gazeuse, greffage, électrofilage (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons).

I.4.2.2. Principaux procédés physiques:

- L'évaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive (Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pd, Pt, oxydes);
- La pyrolyse au laser (Si, SiC, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, oxydes métalliques, etc.);
- La synthèse au plasma (oxydes métalliques);
- La combustion à la flamme (oxydes métalliques);

I. Généralité sur les nanoparticules

- Le fluide supercritique sans réaction chimique (matériaux pour la vectorisation de principes actifs); - Les micro-ondes (Ni, Ag);
- L'irradiation ionique ou électronique (production de nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques ou de nanostructures immobilisées dans une matrice);
- Le recuit à basse température (alliages métalliques et intermétalliques complexes avec trois à cinq éléments à base d'Al, de Zr et de Fe.);
- Le plasma thermique (des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC), des siliciures (MoSi₂), des oxydes dopés (TiO₂) ou complexes (HA, YIG, pérovskites);
- Le dépôt physique en phase vapeur (des dépôts de TiN, CrN, (Ti, Al) N, notamment).

I.4.2.3. Principaux procédés mécaniques:

- Les procédés de mécanosynthèse et d'activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres (tous les types de matériaux (céramiques, métaux, oxydes métalliques, polymères, semi-conducteurs));
- La consolidation et la densification; - La forte déformation par torsion, laminage ou friction (oxydes métalliques) [32 – 33 - 34].

I.4.2.4. Principaux procédés biologique:

- Utiliser des bactéries.
- Utiliser des champignons.
- Utiliser des plants et leurs extraits.
- Utiliser de la levure.
- Utilisation d'enzymes et de biomolécules.
- Utiliser un micro-organisme [14].

I.4.3. Biosynthèse (Méthode biologique)

Afin de réduire l'utilisation de produits chimiques toxiques et l'impact environnemental associé aux méthodes physiques et chimiques de production de ces nanoparticules, des approches vertes ont été adoptées. Celles-ci impliquent l'utilisation de plantes, de champignons, de bactéries et d'algues. [35].

I.4.3.1. Plantes

L'utilisation d'extraits de plantes présente certains avantages par rapport à d'autres méthodes, tels que leur disponibilité facile et leur sécurité lors de la manipulation. Le processus de synthèse verte des nanoparticules à l'aide d'extraits végétaux implique généralement la réaction entre l'extrait végétal et des précurseurs à base de métaux. Dans cette réaction, l'extrait végétal agit à la fois comme agent réducteur et comme agent stabilisant, réduisant les précurseurs à base de métaux qui agissent comme agents oxydants, permettant ainsi la

I. Généralité sur les nanoparticules

formation de nanoparticules à base de métal. Cette approche verte offre une alternative prometteuse pour la synthèse de nanoparticules en minimisant l'utilisation de produits chimiques toxiques et en utilisant des ressources renouvelables. [36-37].

Différentes parties des plantes, telles que les graines, les feuilles et les fleurs, ont été utilisées pour produire des extraits végétaux afin d'étudier leur capacité à synthétiser des nanoparticules [38-39]. Cette capacité de synthèse des nanoparticules par les extraits végétaux repose sur la présence de composés phytochimiques dans la plante, qui sont responsables de cette capacité [40]. Parmi ces composés phytochimiques, on trouve les flavonoïdes, les saponines, les terpénoïdes, les glucides, les protéines et les alcaloïdes [41]. Ces composés agissent en tant qu'agents d'extinction d'oxygène, agents réducteurs et stabilisants, agents chélateurs de métaux et donneurs d'Hydrogène. La réduction des ions métalliques présents dans les extraits végétaux conduit à la formation des nanoparticules correspondantes [42].

L'utilisation de plantes dans la synthèse des nanoparticules suscite un intérêt croissant, car elle offre un processus de biosynthèse en une seule étape et présente un large éventail de métabolites pouvant faciliter le processus de réduction [43-44]. Les plantes offrent une option supérieure pour la synthèse des nanoparticules, car les protocoles utilisant des sources végétales sont exempts de substances toxiques. De plus, les agents stabilisants naturels sont facilement fournis par les plantes (Figure I.7). Cette approche utilise les ressources naturelles des plantes et offre des avantages potentiels en termes de durabilité et de sécurité environnementale.

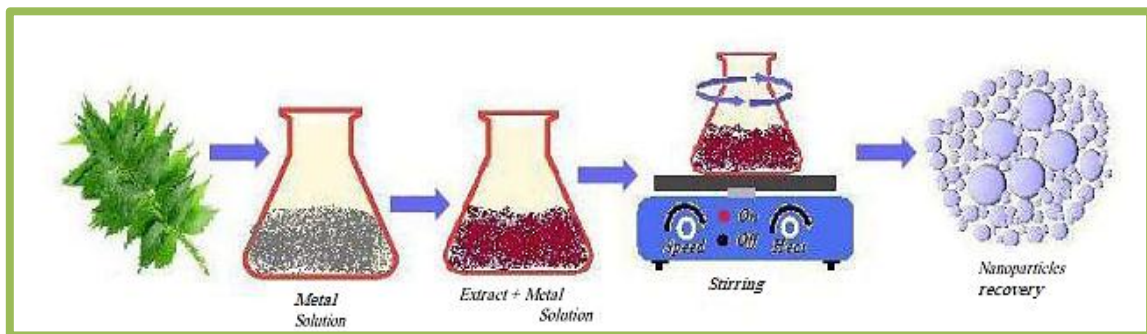


Figure I.7: Synthèse de nanoparticules à partir d'extrait végétal [45]

Pour la synthèse des NPs, la partie de la plante qui doit être utilisée en synthèse est lavée et bouillie avec de l'eau distillée. Après avoir pressé, filtré et ajouté les solutions respectives des nanoparticules que nous voulons synthétiser, la couleur de la solution commence à changer, dévoilant la formation de NPs et nous pouvons les séparer (**Figure I.8**) [46]

I. Généralité sur les nanoparticules

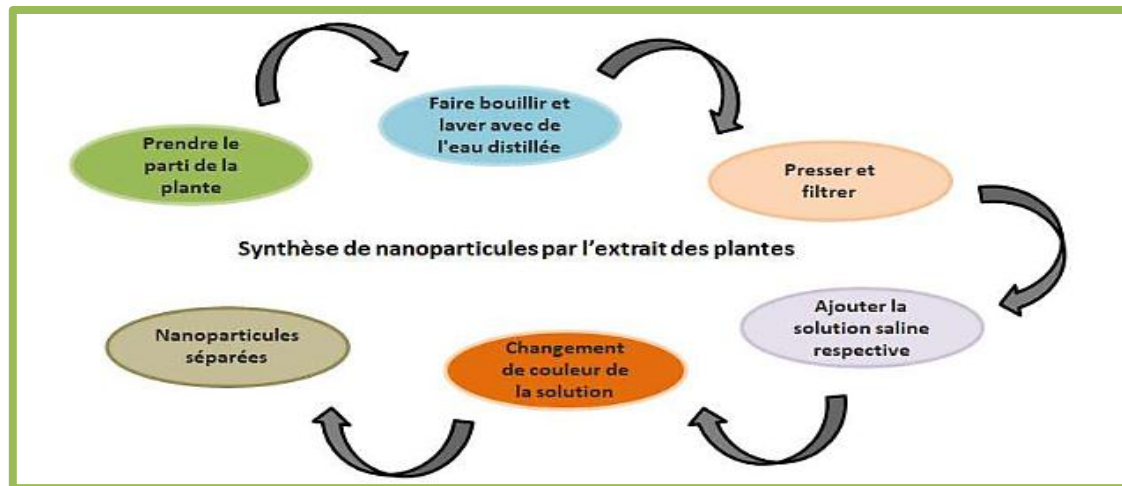


Figure I.8: Voie écologique et bon marché pour la synthèse verte de nanoparticules à l'aide d'extraits de plantes [46].

Le mécanisme précis et les composants responsables des nanoparticules (NPs) synthétisées à partir de sources végétales restent à élucider. On suppose que les protéines, les acides aminés, les acides organiques, les vitamines, ainsi que les métabolites secondaires tels que les flavonoïdes, les alcaloïdes, les polyphénols, les terpénoïdes, les composés hétérocycliques et les polysaccharides jouent un rôle important dans la réduction des sels métalliques et agissent également en tant qu'agents de coiffage et stabilisants pour les NPs synthétisées. La compréhension détaillée de ces mécanismes et composants contribuera à approfondir nos connaissances sur la synthèse des NPs d'origine végétale et à développer des méthodes plus efficaces et durables pour leur production.

I.4.4. Généralité sur le ZnO

I.4.4.1. Définition de ZnO

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur à large bande interdite, avec une valeur de 3,37 eV à 300K [1]. Il présente une bande interdite directe. En raison de son vaste potentiel d'applications, le ZnO est actuellement l'un des matériaux les plus étudiés. Son utilisation s'est développée dans divers domaines d'application [47].

L'oxyde de zinc, qui est pratiquement insoluble dans l'eau, se présente généralement sous forme de poudre blanche infusible connue sous les noms de « zinc blanc », « blanc de zinc » ou « fleur de zinc ». Il peut cristalliser sous différentes formes, notamment la structure wurtzite, la blende de zinc ou le Rocksalt [48].

I.4.4.2. Les Propriétés des nanoparticules de ZnO

- **Propriétés structurales**

Parmi les différents semi-conducteurs, la gamme de variété des nanoparticules de ZnO est la plus diversifiée, comprenant des nanoplaquettes, des nanobelts, des nanofleurs, des nanotubes,

I. Généralité sur les nanoparticules

des nanofils, des nanorods, et bien d'autres [49-54]. Chacune de ces nanostructures présente des propriétés physiques et optiques différentes, les rendant adaptées à différents dispositifs et domaines d'application, tels que les oxydes transparents et conducteurs (TCO), les capteurs, les diodes laser, les cellules solaires, et bien d'autres [55-59]. En exploitant ces propriétés uniques, les nanostructures de ZnO ouvrent la voie à de nombreuses applications prometteuses.



Figure I.9 : Le ZnO sous forme <poudre >(a), et sous forme <naturelle >(b)[59].

- **Propriétés électroniques et électriques**

Les propriétés électroniques des semi-conducteurs nano-cristaux sont dues à leur très petite taille, ce qui provoque l'effet de confinement des excitations optiques.

Dans un nano-cristal, les porteurs de charges générés par une excitation se trouvent limités par les murs de la particule, et pas dans tout le cristal comme l'état massif.

Dans l'obscurité, une valeur de résistance supérieure à 20 G Ω pour les nanoparticules de ZnO élaborées par synthèse organométallique, diminue d'un facteur de 3 sous éclairage, ce qui montre la création de (paires électrons-trous) dans les nanoparticules [60].

- **Propriétés optiques**

Les caractéristiques d'émission des nanoparticules de ZnO dépendent en grande partie de la méthode de synthèse utilisée, car ces caractéristiques sont liées à des défauts de surface. L'un des aspects les plus significatifs de l'effet quantique est la dépendance des propriétés optiques de la taille des nanoparticules semi-conductrices, lorsque la taille de ces derniers diminue la limite d'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde ce qui peut être expliqué par un élargissement de la bande interdite. La couleur des particules se change en fonction de la taille des particules si l'intervalle de la bande interdite se situe dans le domaine du visible [61].

I. Généralité sur les nanoparticules

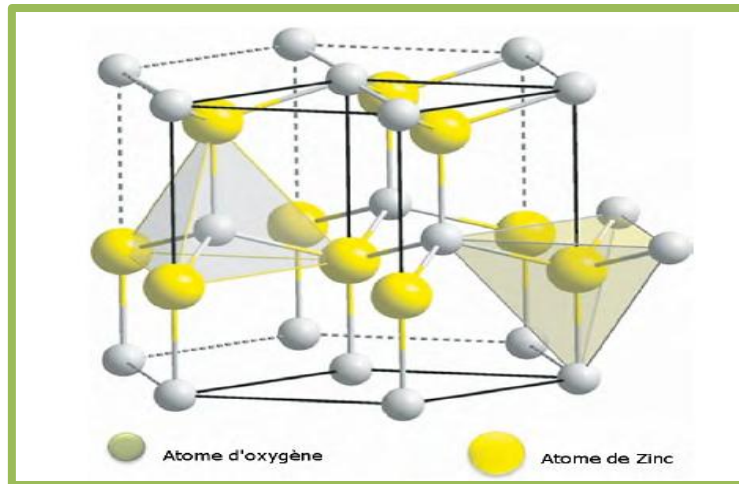


Figure I.10 : Structure cristalline du ZnO (Wurtzite)[59].

- **Propriétés piezoelectriques des nanoparticules de ZnO**

La polarité des surfaces et l'absence de centre de symétrie représentent les avantages primordiaux de la structure Wurtzite. Des surfaces polaires chargées positivement selon l'axe (0001) et négativement selon (0001E) sont produites par l'alternance des ions Zn^{2+} et O^{2-} . Pour les systèmes nano-électromécaniques, la propriété piézoélectrique des nano cristaux d'oxyde de zinc a été largement étudiée.

I.4.4.3. Préparation

I.4.4.3.1. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en oeuvre, moins coûteuses et elles permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. Les méthodes: La méthode sol-gel, la méthode Solvothermale /hydrothermale, électrodéposition et la méthode de précipitation [62].

Les nanoparticules de ZnO synthétisé par le mélange de l'acétate de zinc et l'acide oxalique dans l'éthanol.

c)- La méthode de précipitation

Ce procédé est parmi les méthodes les plus conventionnelles pour la préparation de nanoparticules d'oxydes métalliques. Celle-ci met en jeu d'une réaction de précipitation par ajout d'une base à une solution d'un sel de zinc. Les oxydes métalliques se forment et précipitent généralement dans l'eau en ajoutant une solution basique telle qu'une solution d'hydroxyde d'ammonium ou d'hydroxyde de sodium. Après un lavage et une filtration, les sels chlorés résiduels ($NaCl$ ou NH_4Cl) sont nettoyés et séparés et l'hydroxyde de métal est calciné pour obtenir la poudre finale [63]. L'oxyde de zinc a pu ainsi être préparé par ajout de KOH à une solution aqueuse d'acétate de zinc [64]. L'un des moyens utilisés pour empêcher la croissance de cristallites est l'utilisation d'agents tensioactifs dans les procédés de synthèse

I. Généralité sur les nanoparticules

de nanoparticules par précipitation. La présence de ces composés affecte non seulement la nucléation et la croissance des particules, mais également leur coagulation et leur floculation [65].

I.4.4.3.2. Synthèse verte

La synthèse des nanoparticules de ZnO est dominée par diverses méthodes physiques et chimiques qui nécessitent de haute pression et température, En général, les méthodes physiques consomment de l'énergie supplémentaire et le vide poussé obligatoire [66, 67]. Alors que les méthodes chimiques sont des méthodes de production de masse coûteuses et nuisibles [68, 69]. Ainsi, Les méthodes de synthèse chimique conduisent souvent à la présence de certaines espèces chimiques toxiques adsorbées sur la surface qui peuvent avoir des effets indésirables dans les applications médicales [69].

La synthèse verte de nanoparticules est un type d'approche ascendante dans laquelle la réaction principale est la réduction / oxydation. Les phytochimiques végétaux antioxydants ou les enzymes microbiennes sont généralement responsables de la réduction des composés métalliques dans leurs propres nanoparticules. L'agent actif primordial dans certaines de ces synthèses est les composés phénoliques.

La biosynthèse des nanoparticules de ZnO à l'aide d'extraits de plantes est un processus prometteur et respectueux de l'environnement. Les extraits de plantes contiennent divers composés phytochimiques qui agissent comme agents réducteurs et stabilisants pour la formation des nanoparticules de ZnO. Ces composés comprennent des flavonoïdes, des saponines, des terpénoïdes, des glucides, des protéines et des alcaloïdes.

Le processus de biosynthèse des nanoparticules de ZnO avec des extraits de plantes implique généralement la réaction entre l'extrait végétal et des précurseurs contenant du zinc. Les composés phytochimiques présents dans l'extrait végétal réduisent les ions de zinc présents dans les précurseurs, ce qui conduit à la formation de nanoparticules de ZnO. Les agents réducteurs et stabilisants contenus dans les extraits de plantes favorisent la croissance et la stabilité des nanoparticules.

Cette méthode de biosynthèse des nanoparticules de ZnO présente plusieurs avantages, notamment sa simplicité, sa sûreté et son caractère respectueux de l'environnement. Les extraits de plantes sont faciles à obtenir et sont souvent exempts de substances toxiques. De plus, les plantes offrent une large gamme de métabolites qui peuvent participer efficacement au processus de réduction des nanoparticules de ZnO.

La biosynthèse des nanoparticules de ZnO avec des extraits de plantes ouvre la voie à de nouvelles perspectives dans la fabrication de nanomatériaux durables et écologiques. Cette

I. Généralité sur les nanoparticules

approche présente un grand potentiel d'application dans divers domaines, tels que l'électronique, la catalyse, la médecine et l'énergie, où les nanoparticules de ZnO sont largement utilisées [69].

I.4.4.4. Application

Tableau I.1 : Applications de nanoparticules de ZnO [70].

Industries	Applications	Propriétés / fonctionnalités
Construction, bâtiment et travaux publics	Revêtement pour l'acier, le béton, la pierre, le verre, etc.	Autonettoyant, résistance aux UV et IR
Cosmétique, produit d'hygiène et équipement de soin	Crème de soin (et autres produits de soin : démaquillant, nettoyant, exfoliant, etc.)	Antioxydant Cicatrisant, absorbeur UV
Energie et environnement	Cellule photovoltaïque	Rendement
Peinture, vernis et encre	Peinture (intérieure et extérieure)	Pigment, pouvoir couvrant
Pharmacie et santé	Dispositifs médicaux : fil de suture, seringue, cathéter, bande de contention, etc.	Antibactérien
Plasturgie et caoutchouc	Caoutchouc : pneumatique, semelle de chaussure, câble, joint...etc.	Résistance à l'abrasion, dureté, résistance aux UV, dépolluant
Textile, habillement, papier et carton	Habillement	Résistance aux UV, autonettoyant

Chapitre II :
Généralité sur les
polymères

II. Généralité sur les Polymères

I.1. Définition

Un polymère est une macromolécule formée par la répétition de monomères liés entre eux par des liaisons covalentes. Ces matériaux sont composés de longues chaînes de molécules élémentaires, principalement à base de carbone, avec d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène et éventuellement d'autres éléments. [71].

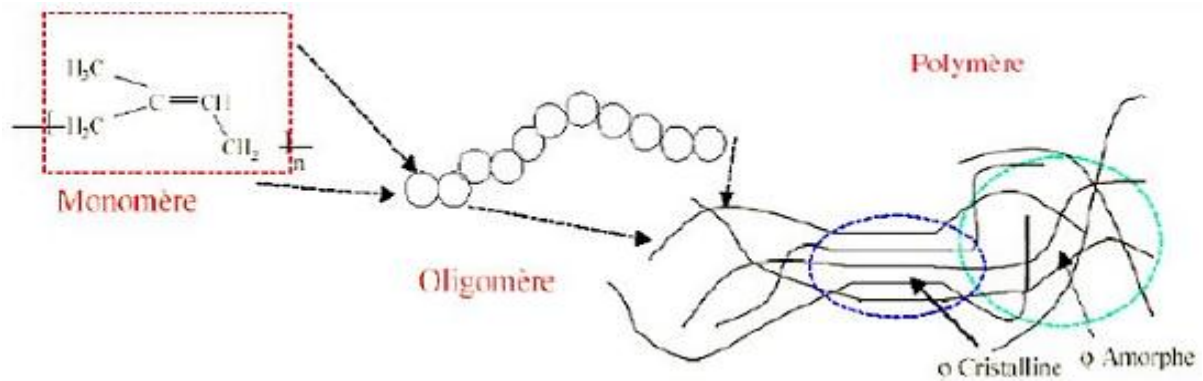


Figure II.11 : Structure de polymère.

I.2. Chitosane

I.2.1. Définition

Le chitosane est un biopolymère obtenu par désacétylation partielle de la chitine, l'un des polysaccharides les plus abondants dans la nature. En effet, la chitine est présente dans la carapace des crustacés, la paroi de certains champignons filamenteux et dans la cuticule des insectes. Ce biopolymère est le précurseur acétylé (unités de N-acétyl-D-glucosamine associées par des liaisons β (1 \rightarrow 4)) du chitosane, un hétéropolymère constitué d'unités D-glucosamine et d'unités N-acétyl-D-glucosamine.

Le chitosane est un biopolymère polycationique non toxique, biodégradable et biocompatible, soluble dans les acides organiques dilués sous forme de gel chargé positivement. Le chitosane a donc des propriétés chimiques et biologiques utilisables dans de nombreuses applications industrielles, médicales et environnement [72].

II. Généralité sur les Polymères

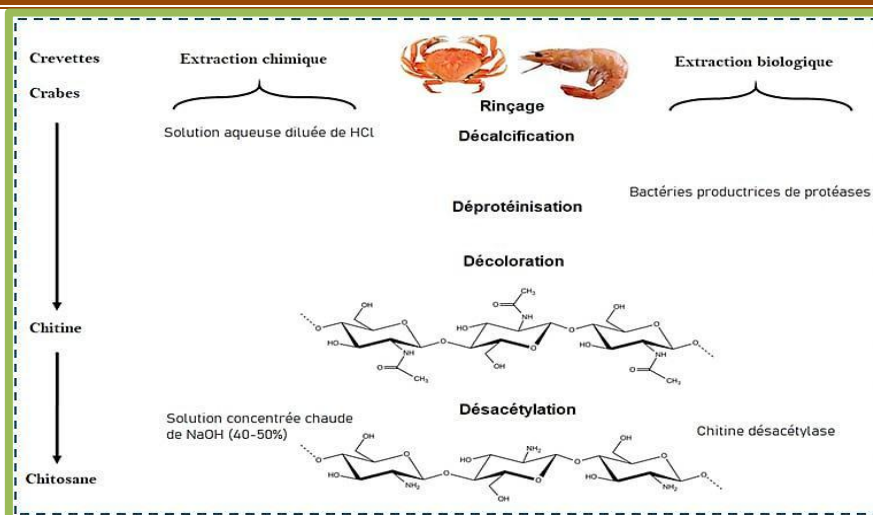


Figure II.12 : Le processus de production chimiques et biologiques de la chitine et du chitosane [72].

I.1.2.2. Principales applications du chitosane

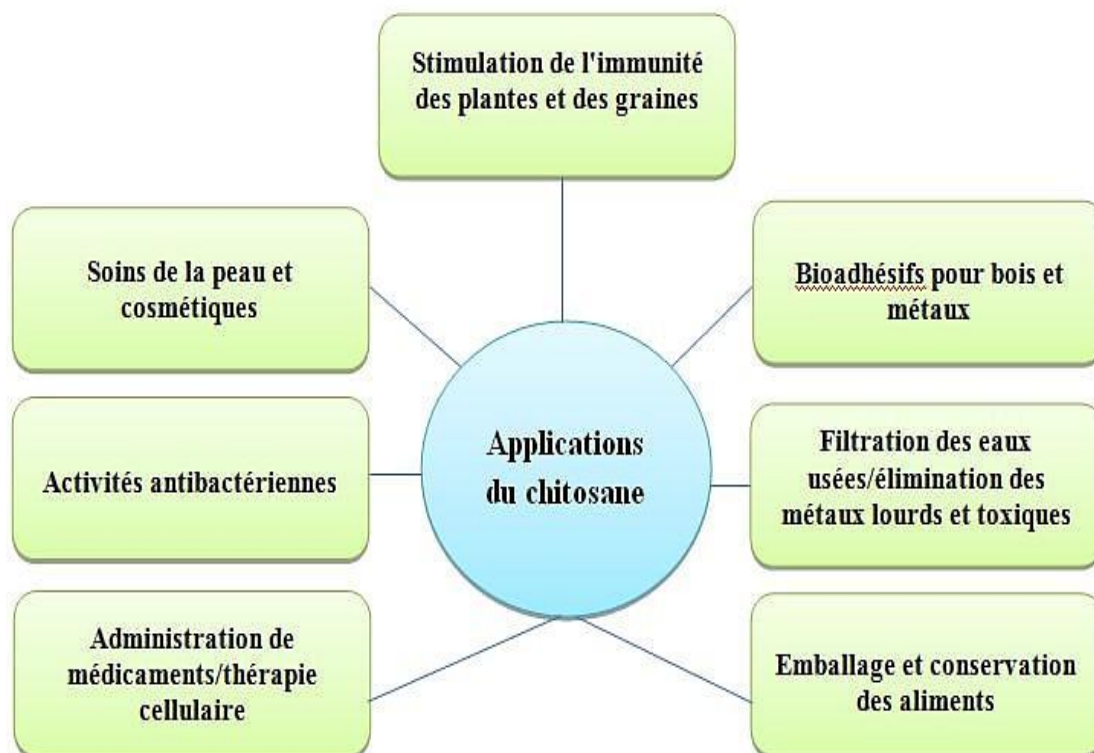


Figure II.13 : Diverses applications du chitosane.

II. Généralité sur les Polymères

Tableau II.2. Propriétés du chitosane et ses principales applications (Desbrières, 2002)
[73]

PROPRIÉTÉS	DOMAINES D'APPLICATION	
Propriétés chimiques	AGRICULTURE	Enrobage des semences Alimentation des volailles Fertilisant
	ALIMENTAIRE	Additifs alimentaires (liant, émulsifiant, stabilisant...) Clarification des boissons Anticoagulant
Polyamine linéaire		
Réactivité des groupements amino		
Réactivité des groupements hydroxyles		
Propriétés polyélectrolytes (en milieu acide)	BIOMÉDICAL	<ul style="list-style-type: none"> • Agent hémostatique, • Bactériostatique, spermicide • Lentille cristalline (ophtalmologie) • Membrane pour dialyse • Capsules pour le relargage des médicaments • Réduction du taux de cholestérol • Peaux artificielles • Pansements • Accélération de la cicatrisation des blessures • Fils de suture chirurgicaux biorésorbables
• Polymère cationique		
• Forte densité de charge		
• Excellent flocculant		
• Adhésion à des surfaces chargées négativement		
Propriétés Biologiques		
• Biocompatibilité		
• non toxique		
• biodégradable		
• Bioactivité accélère la cicatrisation des plaies		
• Réduit le niveau de cholestérol		
• Stimule le système immunitaire		
Propriétés chélatantes	AUTRES	Membrane des hauts-parleurs
	Acoustique	Immobilisation des cellules et des enzymes
	Biotechnologie	
Propriétés filmogènes	Alimentaire	Enrobage ou film d'emballage
	Industrie papetière	Additifs
Propriétés de rétention d'eau	Textile	Additifs (imperméabilisant...)
	Photographie	Films antimicrobiens
Propriétés antifongiques	Alimentaire	

II. Généralité sur les Polymères

I.2.2. Méthodes de préparation

Les déchets de l'industrie des crustacés sont une source très importante de chitine et de chitosane. De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine à partir des exosquelettes. De manière générale, ces méthodes consistent à éliminer les 7 protéines (déprotéinisation), les éléments minéraux (démminéralisation), la couleur (blanchiment) et les groupements d'acétamides (désacétylation). La méthode standard pour préparer la chitine et le chitosane est expliquée dans la Figure (II.14)

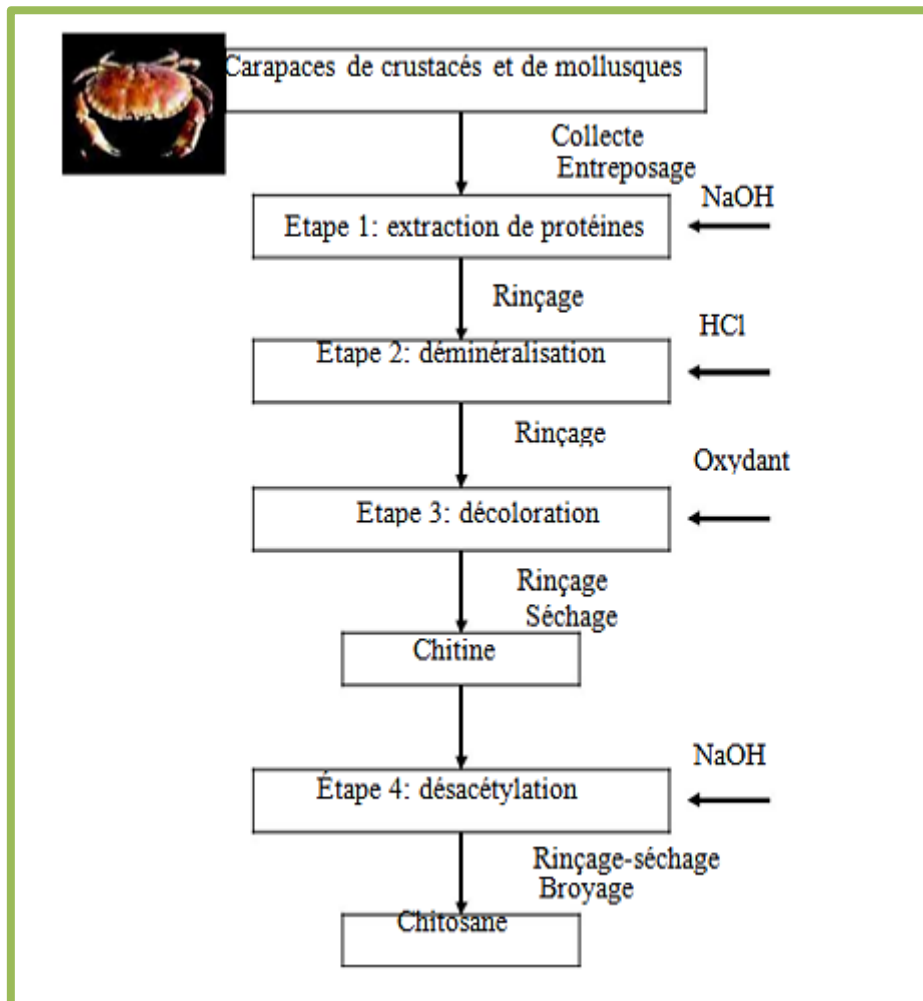


Figure II.14 : procédé de la fabrication de chitine et chitosane. [74]

I.2.2.1. Préparation des carapaces

La matière première est constituée de carapaces de crevettes. La langouste ou le crabe peuvent aussi être utilisés. Dès leur récupération, les carapaces sont lavées et conservées sur la glace (3 °C). Elles sont ensuite séchées dans un flux d'air à 103 °C pendant 20 heures puis

II. Généralité sur les Polymères

broyées de façon à obtenir des particules dont la taille est de l'ordre du millimètre. Plus les carapaces sont finement broyées, plus les réactions ultérieures seront complètes.

I.2.2.2. Déprotéinisation

Les protéines, associées à la chitine, sont extraits par des solutions alcalines diluées à chaud. Cette procédure consiste à faire bouillir les copeaux de carapaces dans une solution 8 alcaline (NaOH à 3 %) sous agitation pendant une heure. Cette déprotéinisation peut également être accomplie par voie enzymatique au moyen d'une protéase pendant 6 heures à 60 °C sous agitation et dans un milieu maintenu à pH 7.

I.2.2.3. Déminéralisation

Les matières minérales, surtout composées de carbonate de calcium, sont éliminées par une solution d'acide chlorhydrique 1 N à température ambiante. La décalcification des carapaces se produit selon la réaction suivante :



Le résidu est collecté par filtration et rincé à l'eau déminéralisée. Il peut être effectué un traitement supplémentaire à l'éthanol afin d'éliminer les composés lipidiques. Il est ensuite séché à l'étuve à 65 °C pendant 16 heures. Une telle décalcification de la chitine permet d'obtenir un produit final avec un pourcentage de matières minérales compris entre 0,6 et 0,7 %. Si cette étape de déminéralisation n'était pas réalisée, le chitosane renfermerait entre 31 et 34 % de matières minérales.

I.2.2.4. Blanchiment

A la fin des deux traitements (déprotéinisation et déminéralisation), il peut subsister une coloration due à des pigments résiduels [75]. Ainsi, une étape de décoloration est effectuée par un agent oxydant (KMnO₄, NaOCl ou H₂O₂) avec un risque de dépolymérisation et/ou d'oxydation des unités situées aux extrémités de la chaîne polymérique.

I.2.2.5. Désacétylation

La désacétylation consiste en l'hydrolyse des groupements acétyles de la chitine. Le produit est introduit dans un réacteur avec une solution de NaOH à 50 % et chauffé à 145 °C-150 °C pendant 5 à 15 minutes. La réaction est la suivante:



Chitine Chitosane 9 La réaction a lieu sous atmosphère inerte (N₂) et sous agitation. La quantité de soude à 50 % doit être cinq fois supérieure en poids à la quantité de chitine

II. Généralité sur les Polymères

déterminée par mesure de la matière sèche. Le mélange bouillant est ensuite refroidi à l'eau froide. Le chitosane est collecté par filtration, lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité du mélange. Il est finalement séché dans un flux d'air chaud à 65 °C pendant 16 heures. Le chitosane obtenu présente un degré de désacétylation d'environ 90 % [76].

L'agressivité et le peu de maîtrise de la désacétylation de la chitine par voie chimique ont motivé l'intérêt d'explorer et de développer d'autres alternatives telles que l'utilisation d'enzymes. Il a été possible d'atteindre des degrés de désacétylation (DDA) par voies enzymatiques (en utilisant la chitine désacétylase ou l'acétyl xylane estérase) comparables aux traitements basiques, soit près de 75 % de désacétylation en 28 heures [77]. Cette technique est intéressante mais ne permet pas pour l'instant de développements au niveau industriel. En effet, l'utilisation d'enzymes n'est pas viable car elle représente des quantités et des coûts trop élevés.

I.3. Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

I.3.1. Définition

Le PMMA est un polymère thermoplastique hautement transparent qui peut être trouvé sous forme de poudre ou de feuille. Trois types de polymérisation : en masse, en suspension et en coulant le monomère entre deux plaques de verre.

Le plexiglas peut être moulé par soufflage, compression, injection, extrusion et coulée. Lorsqu'il est formé comme illustré, le plexiglas est léger et a une densité de (1,18), c'est-à-dire presque la moitié de la densité du verre. Il est également facile à manipuler et présente un degré de transparence plus élevé que le verre. [78]

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) possède de nombreuses propriétés intéressantes telles que la dureté, car il présente une excellente transparence, est doté d'une bonne résistance aux chocs thermiques et aux rayons ultraviolets (mieux que la plupart des autres plastiques), résistance aux rayures, isolation phonique. [79]

I.3.2. Préparation du polyméthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle (MAM) se polymérise par une polymérisation radicalaire en chaîne ou par une polymérisation anionique.

Il s'obtient à partir des radicaux qui engendrent une polymérisation radicalaire en chaîne. Une polymérisation radicalaire fonctionne en deux étapes: La première est la génération de radicaux dits primaires et la seconde est l'addition du radical sur un monomère pour former le début de la chaîne polymère en croissance.

II. Généralité sur les Polymères

La polymérisation anionique doit se faire en milieu anhydre ; en effet, dans ce type de réaction, il n'y a pas d'étapes de terminaison, la chaîne en propagation continue à consommer des monomères jusqu'à épuisement de ces derniers.

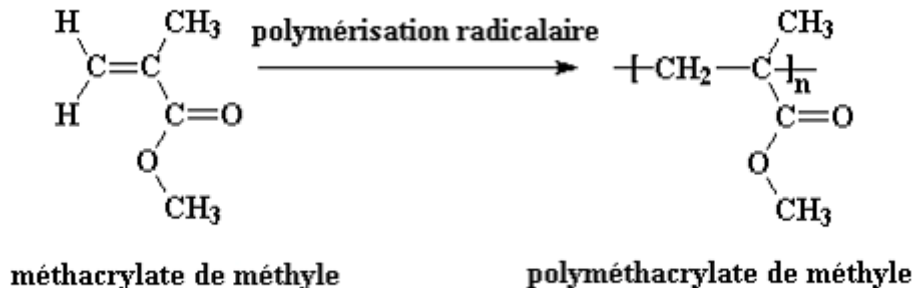


Figure II.15: polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle [80]

I.3.3. Utilisations de PMMA

Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et à l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes [81] :

- 1) Les applications industrielles :** Cadres, hublots et capots de machines à laver, chaînes Hi-Fi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptiques de contrôle du trafic routier et ferroviaire.
- 2) L'ameublement et décoration :** Salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.
- 3) Le sanitaire :** Baignoires, bacs à douche, lavabos (pièces thermoformées et colorées).
- 4) Le bâtiment concernant tout particulièrement**
 1. Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, pare-soleil, brise vent).
 2. L'éclairage : dômes, coupes, voûtes, survitrage.
 3. La réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé.
- 5) Les loisirs :** Articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches.
- 6) L'optique et l'électronique :** Les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopes.
- 7) L'électrotechnique :** Pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers.

II. Généralité sur les Polymères

8) La médecine : Le PMMA a une bonne compatibilité avec le tissu humain :

1. Chirurgies cosmétiques pour réduire de manière permanente des rides.
2. Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles.

9) L'aéronautique : Il est utilisé dans les verrières, les hublots ainsi que les capots d'avions.

I.3.4. Propriétés du PMMA [81]

- **Propriétés électriques**

La température de transition vitreuse (T_g) du PMMA pur est de $85.5\text{ }^\circ\text{C}$, mais peut atteindre $129.2\text{ }^\circ\text{C}$ avec un ajout de dopant.

Les caractéristiques électriques du PMMA sont données par le tableau II.3.

Tableau II.3 : Caractéristiques électriques du PMMA.

Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	3.0 à 4.0
	1 kHz	3.0 à 3.5
	1 MHz	2.7 à 3.2
Angle de pertes $\text{tg}\delta$	50 ou 60 Hz	$4 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 kHz	$3 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 MHz	$2 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-2}$
Rigidité diélectrique		15 à 20 kV/mm
Résistivité superficielle		10^{15} à $10^{16}\ \Omega$
Résistivité transversal		10^{15} à $10^{16}\ \Omega\cdot\text{cm}$

- **Propriétés physiques**

Le PMMA possède les propriétés physiques suivantes:

- Masse volumique : $1,19\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (beaucoup plus léger que le verre).
- Coefficient de dilatation thermique : $70\text{-}77 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$.
- Indice de réfraction : 1,49.
- Conductivité thermique à $23\text{ }^\circ\text{C}$: $0,17\text{-}0,19\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Température de transition vitreuse (T_v) : comprise entre $46\text{ }^\circ\text{C}$ pour un PMMA isotactique et $159\text{ }^\circ\text{C}$ pour un PMMA syndiotactique.
- Très grande transparence, très limpide avec un aspect.
- Propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre juste dans le proche UV, transparence, limpidité, brillance).

II. Généralité sur les Polymères

- Excellente résistance aux agents atmosphériques.

- **Propriétés chimiques**

- Le PMMA est insipide et sans odeur et reconnu pour ses qualités alimentaires.

- Jusqu'à 60 °C, le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants comme : l'acétone, l'alcool, le pétrole, le phénol, le carburant d'avion...etc.

- Le PMMA peut être exposé à l'extérieur sans problème.

- La résistance aux intempéries est très bonne.

- **Propriétés thermiques**

- Le PMMA est combustible et brûle lentement sans fumée excessive.

- La température maximale d'utilisation est faible, inférieure à 80 °C.

- La température de fusion est de 110 à 240 °C.

- La température de transition vitreuse est 110 à 135 °C.

- La température de résistance continue est de 85 °C.

- La conductivité thermique : 0,19 W/m.K.

- Le coefficient de dilatation thermique : $0,7 - 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

- **Propriétés optiques**

- L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42 °C, ce qui permet la réalisation de « conducteurs » de lumière, fibres optiques.

- Son indice de réfraction (pour $\lambda = 587,7 \text{ nm}$) est de 1,491 ce qui en fait un matériau adapté à la fabrication optique.

- La transparence : 92% de lumière transmise pour une épaisseur de 3 mm.

- **Propriétés mécaniques**

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110 - 135°C, c'est à dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec un faible allongement.

Le thermoformage n'est possible que si le module est suffisamment faible pour permettre une déformation aisée sous efforts modérés. Au-dessus de la température de transition vitreuse, le module d'un polymère amorphe chute considérablement et demeure pratiquement constant. Son module d'élasticité en traction est de 7,7 à 13 GPa.

II. Généralité sur les Polymères

- Dureté: le PMMA se raye et les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface mais inversement il se polit très facilement.
- Il présente une excellente tenue aux ultra-violets d'où une bonne résistance au vieillissement.
- Fluage: son fluage est assez limité. Au-delà des contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement.

I.4. La polycaprolactone

I.4.1. Définition

La polycaprolactone est un polyester aliphatique synthétique, hydrophobe et biodégradable. C'est un polymère semi-cristallin, non toxique, obtenu par polymérisation d'ouverture de cycle du monomère ϵ -caprolactone [82, 83].

La polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique biodégradable, synthétique, hydrophobe comportant une faible température de fusion d'environ 60 °C et une température de transition vitreuse d'environ (-60) C. Elle est semi-cristalline, bio absorbable et non toxique. La PCL est un des matériaux les plus flexibles et les plus faciles à mettre en œuvre.

I.4.2. Préparation de la polycaprolactone (Synthèse)

La PCL est préparée par polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone avec utilisation d'un catalyseur, principalement des complexes organométalliques comme les complexes du zinc ou par la polycondensation de l'acide 6-hydroxycaproïque. La synthèse de PCL par polycondensation nécessite des conditions opératoires difficiles telles que le vide ou une haute température, ou encore des temps de réaction très longs en présence d'un catalyseur enzymatique et cela pour arriver à des polymères de masses molaires peu contrôlées.

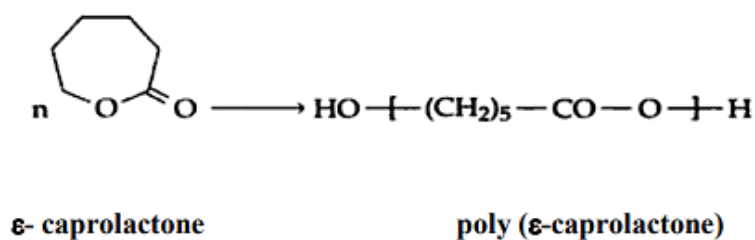


Figure II.16: Synthèse du PCL par ouverture de cycle

I.4.3. Propriétés thermique et cristallinité

La température de décomposition thermique de la PCL est très élevée, de l'ordre de 300-350°C, ce qui facilite sa mise en œuvre sur une large plage de températures. Son taux de

II. Généralité sur les Polymères

crystallinité varie en fonction de la masse molaire. Plus la masse molaire moyenne en nombre augmente, plus la cristallinité ne diminue car les chaînes des masses faibles ont plus de facilité à s'organiser en cristaux. Par sa très basse température de transition vitreuse $T_g = (-65) - (-60) \text{ } ^\circ\text{C}$, la PCL est à température ambiante un polymère plutôt mou, d'aspect caoutchouteux. Il est impossible de l'obtenir à l'état amorphe. Cette faible T_g , bien inférieure à la température corporelle, lui permet d'être alors utilisée pour la libération contrôlée de principes actifs.

Deuxième Partie:
Partie pratique

Chapitre III :
Matériels et
méthodes

III. Matériels et méthodes

III.1. Introduction

Ce chapitre représente une description des différents appareillages et produits chimiques et végétal utilisées ainsi que les techniques expérimentales, La partie expérimentale a été réalisée au niveau du laboratoire pédagogique de chimie 2 de la faculté des Sciences et Technologies de l'Université de Ghardaïa (Algérie).

III.2. Objectif du travail

L'objectif recherché à travers ce travail est la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) à l'aide de l'extrait de plante de *saxifragaceae* par méthode verte pour préparation des films antibactérienne. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de zinc avec une méthode simple, économique et écologique pour obtenir des nanoparticule bien cristallisées avec des surface spécifique large . Nous détaillerons les procédés de biosynthèse en milieu aqueuse des extraits, appelé aussi «réaction vert». Par la suite :

- La collecte de plante de saxifragaceae
 - Extraction des extraits des plantes
 - La biosynthèse des NPsZnO en utilisant l'extrait de plante comme agent réducteur.
 - préparation des films biodégradable avec des activités antioxydant et antibactérien.
 - Caractérisation des NPsZnO et les films synthétisés avec différents techniques d'analyse (DRX, MEB et Zéta seize).
- Et en fin, étudier les propriétés biologiques des NPs d'ZnO obtenus (Activité antioxydant et antibactérien).

III. Matériels et méthodes

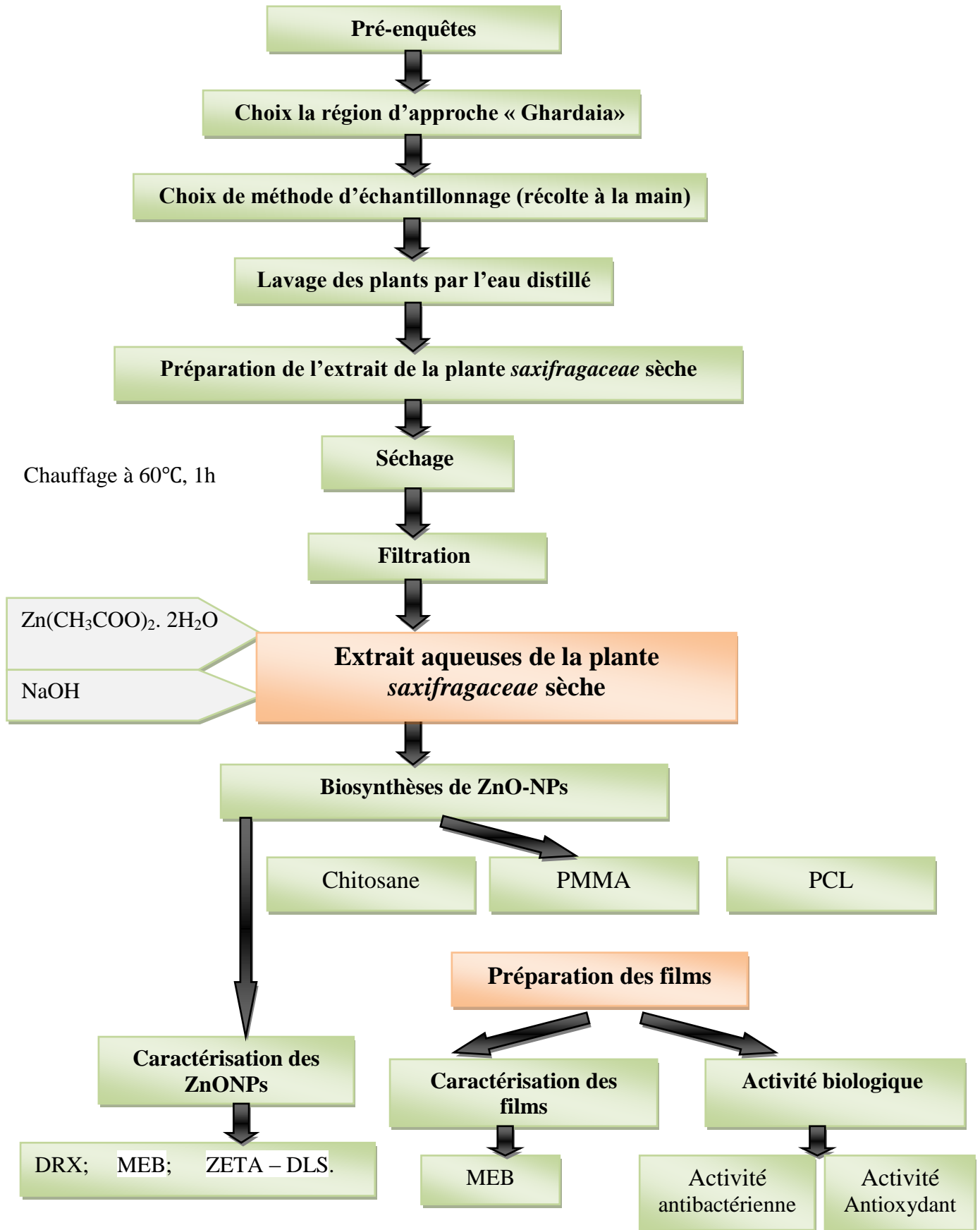


Figure III.17 : Organigramme descriptif de la méthodologie de travail.





III. Matériels et méthodes

II.2. Matériels utilisés

II.2.1. Matériels et produits chimiques






Le tableau suivant regroupe tous les produits chimiques et matériels utilisés dans notre étude.

Tableau III.4: Tableau des Matériels.

Matériels et verreries	Photos des Matériels
<ul style="list-style-type: none">• Balance	
<ul style="list-style-type: none">• Agitateur magnétique chauffant	
<ul style="list-style-type: none">• UV-Visible (UVILINE 9400C)	
<ul style="list-style-type: none">• Étuve	

III. Matériels et méthodes

Tableau III.5 : Tableau des produits.

Nom des Produits	Structure chimique	Degré de pureté	Masse molaire (g/mol)	Fournisseur /Image
Zinc acétate dihydrate	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$	98%	219.49 g/mol	
Sodium hydroxide (NaOH)	NaOH	50%	40 g/mol	
Acide ascorbique	$C_6H_8O_6$	99%	176.124 g/mol	
Chitozane	$C_6H_{12}NO_4$	75%	-	
PMMA	$C_5H_9O_2$	80 - 90 - 95%	-	
Polycaprolactone	$C_6H_{10}O_2$	-	66.4268 g/mol	

III. Matériels et méthodes

III.3. Présentation Matériel végétal

III.3.1. Description de la plante Saxifragaceae

Le matériel végétal utilisé dans cette étude est issu de la famille des Saxifragaceae. Les Saxifragacées sont une famille de plantes dicotylédones comprenant environ 600 espèces réparties dans une trentaine de genres. Ces plantes sont principalement présentes dans les zones froides à tempérées de l'hémisphère Nord.

Les Saxifragacées se présentent sous forme d'herbacées, parfois succulentes, et peuvent être annuelles ou pérennes. Elles peuvent avoir un aspect varié, avec des plantes herbacées ou ligneuses, et des feuilles alternes ou opposées. Généralement, ces plantes ne possèdent pas de stipules [84].

III.3.2. Classification de saxifragaceae.

Tableau III.6: Classification de saxifragaceae [84].

Règne	Plante
Clade 1 (Embranchement)	Spermatophyta
Clade 2 (Sous-embranchement)	Angiospermes Saxifragales
Clade(s)	Eudicotylédones, Noyau des Eudicotylédones, Rosidées
Ordre	Saxifragales
Famille	Saxifragaceae

III.3.3. Composition chimique de l'extrait de Saxifragaceae

Des recherches récentes se sont penchées sur la saxifrage à feuilles rondes (*Saxifraga rotundifolia* L.) et ont révélé ses propriétés anti-inflammatoires, antioxydantes et anti-radicalaires. Bien que des études phytochimiques approfondies n'aient pas encore été réalisées sur la saxifrage à feuilles rondes, Miller et Bohm [85] ont étudié huit autres espèces de *Saxifraga* et ont identifié les flavonoïdes prédominants. Ces flavonoïdes sont principalement des monoglycosides et des galactosides de quercétine, de kaempférol et de myricétine.

Les principes actifs majoritaires présents dans les extraits de la saxifrage à feuilles rondes appartiennent à la famille des acides phénylpropénoïques, tels que l'acide chlorogénique (acide caféoyl-5-quinique), ainsi qu'à la famille des flavonoïdes, notamment la myricitrine (-L-rhamnopyranosyl-O-3-myricétine), la quercitrine (-L-rhamnopyranosyl-O-3-quercétine) et la lutéolinerhamnoside (-L-rhamnopyranosyl-O-7-lutéoline) [86].

III. Matériels et méthodes

III.3.4. Utilisation desaxifragaceae

Les vertus médicinales de cette plante sont expectorante, béchique, Calculs rénaux, règles insuffisantes, bronchite, affections urinaires. Mais elle est tombé dans l'oubli depuis très longtemps et n'a plus sa place dans la pharmacopée traditionnelle. Elle n'est plus qu'utilisé de façon ornementale [84].

III.3.5. Récolte du Matériel végétale

La récolte du matériel végétal de la plante Saxifragaceae a été effectuée au mois de février 2023 dans son habitat naturel, situé dans la commune d'Oued Sefioune, dans la willaya Sidi Bal Abbas.

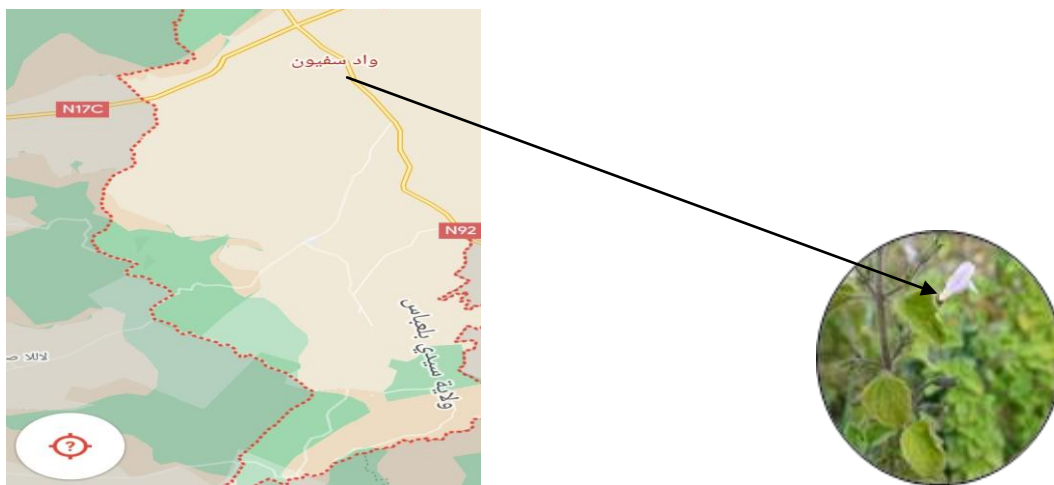


Figure III.18 : Géographie de la zone de prélèvement des feuilles du citron (googlemap, 2023).

III.4. Préparation de l'extrait de de la plante de *saxifragaceae*

III.4.1. Lavage

Les plantes Saxifragaceae ont été lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés et les poussières présentes sur leur surface.

III.4.2. Séchage

Après le lavage à l'eau distillée, les plantes ont été séchées à l'ombre, à température ambiante, pendant une période de 1 à 2 jours. Ce processus de séchage vise à réduire leur teneur en humidité.

III.4.3. Préparation de l'extrait

Une fois les plantes séchées, un extrait a été préparé en mélangeant 10 g de plantes avec 200 ml d'eau distillée dans un bécher en verre d'une capacité de 600 ml. Le mélange a été agité

III. Matériels et méthodes

pendant 1 heure à une température de 60°C. Ensuite, l'extrait a été filtré à l'aide d'un papier filtre et conservé dans une bouteille hermétique à une température de 4°C.

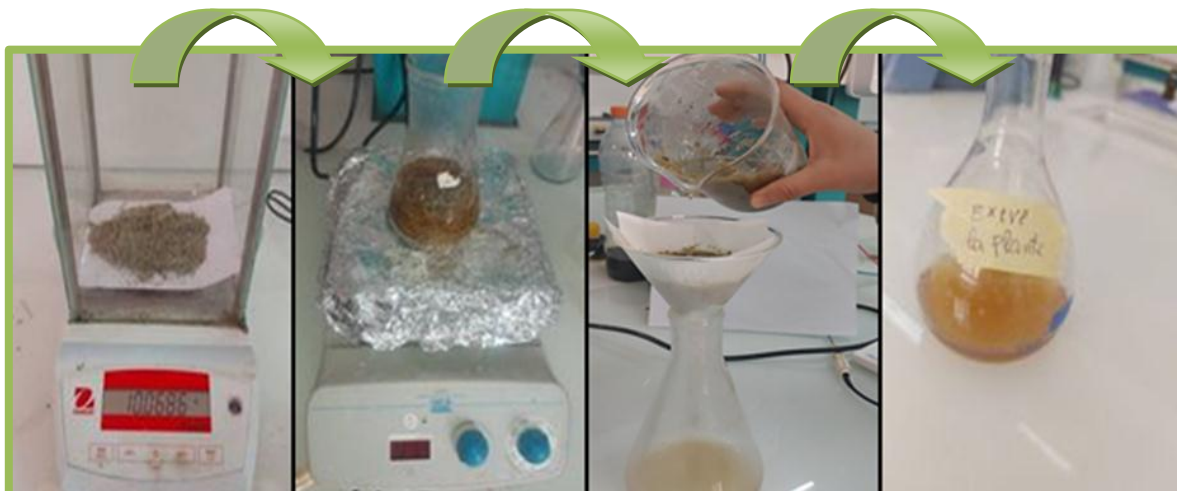
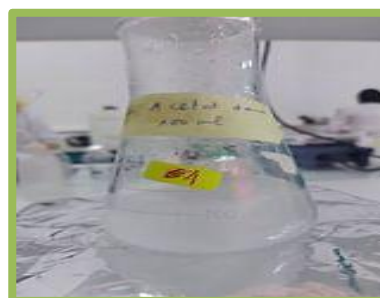


Figure III.19: Préparation de l'extrait des plants sèche.

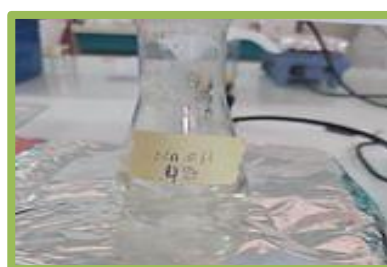
III.5. Préparation de nanoparticules de ZnO

II.5.1. Méthode de biosynthèse des nanoparticules de ZnO

1. Dans un système de bain aqueux avec agitation continue à 35°C pendant 20 minutes, préparer une solution dihydratée d'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en dissolvant 2 g de Zn dans 100 ml d'eau distillée.

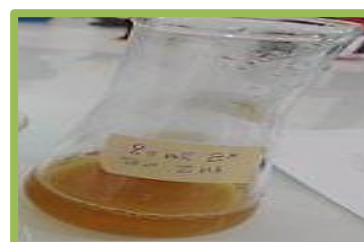


2. Dans un système de bain aqueux avec agitation continue à 35°C pendant 20 minutes, préparer une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) en dissolvant 4 g de NaOH dans de l'eau distillée.



3- Titrage

Etape 1, Dans un bécher mélanger 80 ml de solution 1 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et 20 ml d'extrait de plante.



III. Matériels et méthodes

Etape 2, Ajouter la solution 2 (NaOH, H₂O) dans une burette pour titrer le mélange préparé à cas goutte à goutte, sous agitation, pendant 24 heures jusqu'au l'apparition d'un précipité blanc.



4- Filtration

Après 24 h, on a filtré la solution obtenue en utilise papier filtre pour séparer la phase solide (poudre de NPs de ZnO) de la phase liquide de ZnO.



5- Séchage

Pour donner une poudre sèche d'humidité, nous prélevons un échantillon des NPs de ZnO formés et le mettons dans un récipient, ensuite à l'étuve pendant 4 heures et 80°C.



Figure III.20: Méthode de préparation de nanoparticule de ZnO

III. Matériels et méthodes

III.6. Préparation des différents films

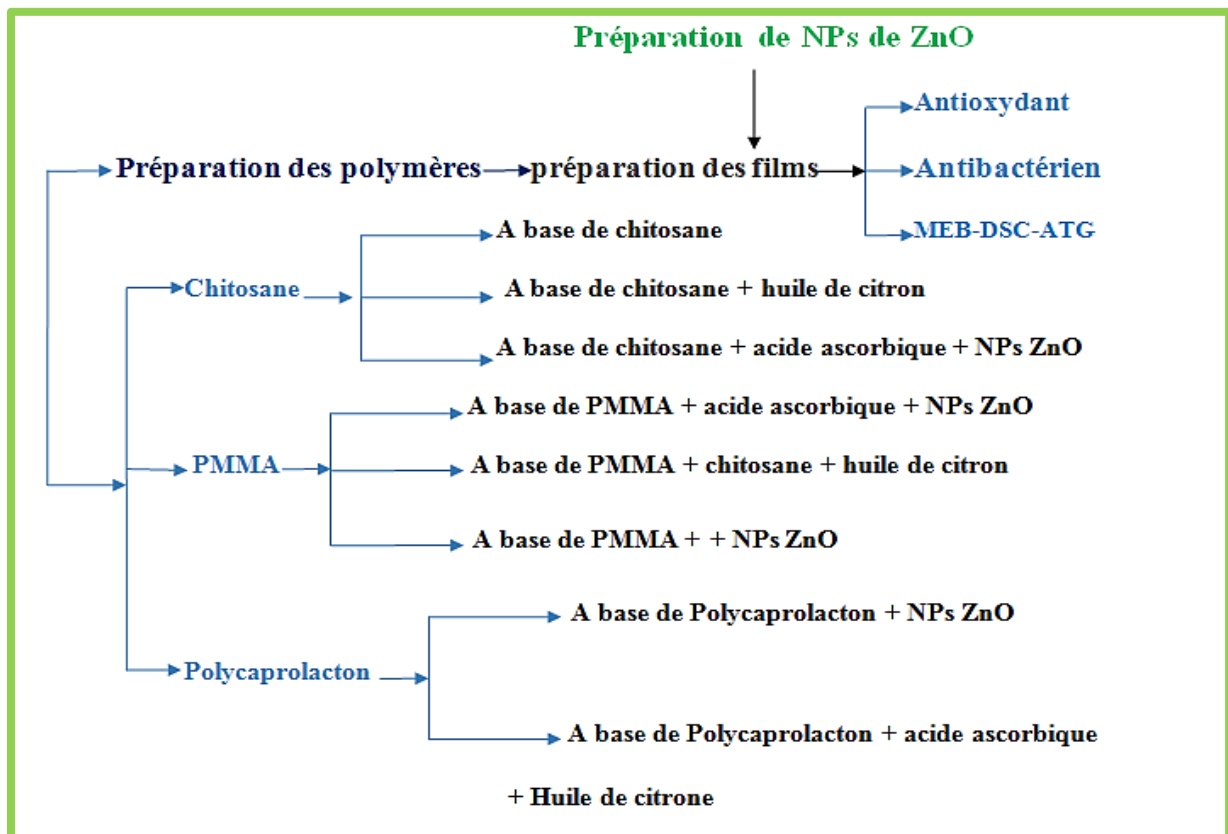
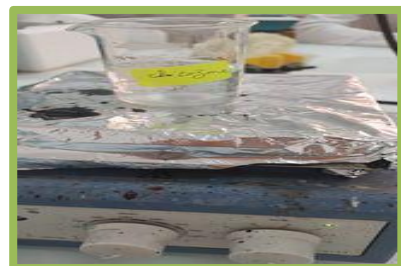


Figure III.21: Méthode de préparation des différents films

II.6.1. Préparation de la solution de chitosane

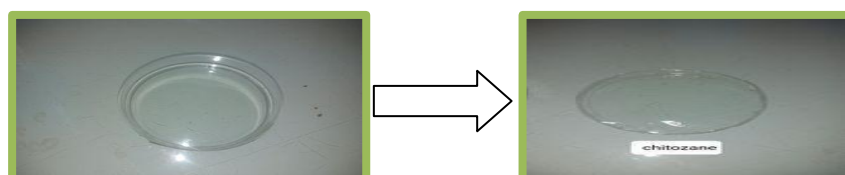
Une masse de chitosane a été dissoute dans 46 ml d'une solution d'acide acétique (2% v/v), la solution été mélangée par agitation magnétique pendant 1 heure. La solution obtenue se présentait sous forme d'un gel légèrement visqueux de couleur jaunâtre.



a/ Préparation de film à base de chitosane

La solution de chitosane a été divisée en trois petit béccher (volume égaux).

Dans cette partie nous avons préparés un film de polymère naturel avec la technique de coulage (casting). Pour préparer le film de chitosane pure, La solution filmogène est coulée dans des boites pétries (20 mL) et après sont laissés à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. A la fin, Le film sec est démoulé et conservé.



III. Matériels et méthodes

b/ Préparation de film à base de chitosane et huile de citron

Placer la deuxième bécher de solution de chitosane préparée sur l'agitateur magnétique, et pendant qu'il fonctionne encore, ajouter quelques gouttes d'huile de citron avec de technique d'émulsion pendant 30 min, La solution filmogène obtenue est coulée dans des boites pétries (20 mL) et après sont laissés à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. A la fin, Le film sec est démoulé et conservé.

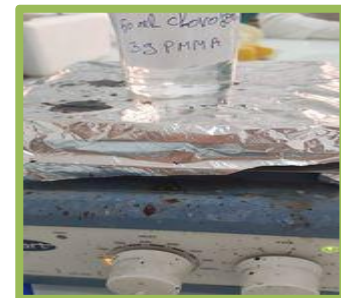
c/ Préparation de film à base de chitosane et acide ascorbique et NPs de ZnO

Ajouter dans la troisième bécher de solution de chitosane préparée la masse de 2 mg d'acide ascorbique et masse de 5 mg de NPs de ZnO sur l'agitateur magnétique, et pendant 1 heure, La solution filmogène obtenue est coulée dans des boites pétries (20 mL) et après sont laissés à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. A la fin, Le film sec est démoulé et conservé.



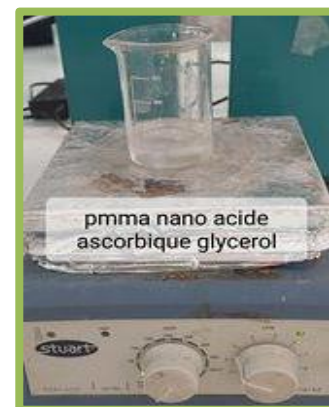
II.6.2. Préparation de la solution de PMMA

Dégel une masse de 3 g de PMMA dans 50 ml d'une solution de chloroforme, la solution été mélangée par agitation magnétique pendant 30 min. La solution de PMMA obtenue a été devisée sur trois petit bécher (volume égaux).



a/ Préparation de film à base de PMMA et acide ascorbique et NPs de ZnO

Dans cette partie mélanger 2 mg d'acide ascorbique et 5 mg de NPs de ZnO et 1 ml de glycérol dans le premier bécher de solution de PMMA par agitation magnétique pendant 1 heure. La solution filmogène obtenue est coulée dans des boites pétries (20 mL) et après sont laissés à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. A la fin, Le film sec est démoulé et conservé.



b/ Préparation de film à base de PMMA et chitosane et huile

Pour préparer le film, dans le déisme bécher de 5 ml de solution de PMMA et ajouter 5 ml de

III. Matériels et méthodes

solution de chitosane avec l'agitation magnétique, Sous agitation continue, ajouter des gouttes d'huile de citron pendant 30 min. La solution filmogène obtenue est coulée dans des boîtes pétries (20 mL) et après sont laissés à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. A la fin, Le film sec est démoulé et conservé.

c/ Préparation de film à base de PMMA et NPs de ZnO

Ajouter dans la troisième bécher de solution de PMMA préparée la masse de 5 mg de NPs de ZnO et 1 ml de glycérol sur l'agitateur magnétique, et pendant 1 heure, La solution filmogène obtenue est coulée dans des boîtes pétries (20 mL) et après sont laissés à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. A la fin, Le film sec est démoulé et conservé.

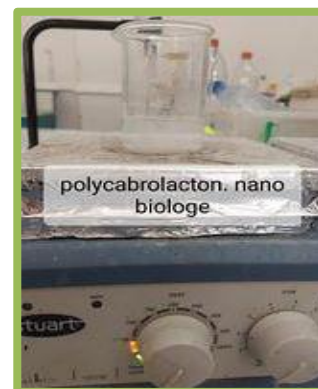


II.6.3. Préparation de la solution de polycaprolacton

Dégel une masse de 2 g de polycaprolacton dans 50 ml d'une solution de chloroforme, la solution été mélangée par agitation magnétique pendant 30 min. La solution de polycaprolacton obtenue a été divisée sur deux petit bécher (volume égaux).

a/ Préparation de film à base de polycaprolacton et NPs de ZnO

Ajouter dans la première bécher de solution de polycaprolacton préparée la masse de 5 mg de NPs de ZnO sur l'agitateur magnétique, et pendant 1 heure, La solution filmogène obtenue est coulée dans des boîtes pétries (20 mL) et après sont laissés à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. A la fin, Le film sec est démoulé et conservé.



b/ Préparation de film à base de polycaprolacton et acide ascorbique et huile

Dans cette partie mélanger 2 mg d'acide ascorbique et dans le deuxième bécher de solution de polycaprolacton par agitation magnétique pendant 1 heure, ajouter quelques gouttes d'huile de citron avec de technique d'émulsion pendant 30 min. La solution filmogène obtenue est coulée dans des boîtes pétries (20 mL) et après sont laissés à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. A la fin, Le film sec est démoulé et conservé.



III. Matériels et méthodes

III.7. Techniques de caractérisation

Il est essentiel d'utiliser différentes techniques analytiques telles que la spectroscopie infrarouge, l'UV-visible, la spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour caractériser les échantillons de nanoparticules. Cela permet de comprendre les différentes propriétés des nanoparticules produites, d'obtenir des informations sur la méthode utilisée et de déterminer les paramètres nécessaires pour obtenir de bons résultats. Voici une brève description des différentes techniques de caractérisation des nanoparticules.

III.7.1. La DRX

III.7.1. 1. Caractérisation structurale

La structure cristalline des nanoparticules en poudre a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D2 Phaser SSD 160 (Bruker AXS, Madison, WI). Cet instrument est équipé du détecteur à scintillation LYNXEYE et utilise un rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) à une tension de 30 KV et un courant de 10 mA. Les échantillons ont été placés dans un porte-échantillon et balayés sur une plage d'angles de 25 à 40 ° avec une résolution de 0,0202 ° par pas pendant 1 seconde par étape (pour un total de 1733 étapes) avec une rotation de 15 tr/min pour obtenir un diffractogramme moyen des échantillons. Les données obtenues ont été analysées à l'aide du logiciel Diffract.Eva V4.2.1 (Bruker AXS, Madison, WI) [87], [88].

III.7.1. 1. 1. Principe de la DRX

Lorsque l'échantillon est exposé à un faisceau de rayons X provenant d'un tube à rayons X, les rayons X sont diffusés dans différentes directions de l'espace, ce qui entraîne un phénomène de diffraction. La diffraction résulte de l'interaction des rayons X avec la matière et de l'interférence des ondes diffusées par chaque point de l'échantillon. En fonction de la direction de l'espace, on observe des flux de photons X importants ou faibles, ce qui se traduit par des variations d'intensité selon les directions. Ces variations forment un diagramme de diffraction ou diffractogramme qui est caractéristique des phases cristallines présentes et permet leur identification. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives sont appelées raies ou pics de diffraction, et ils peuvent être déterminés à l'aide de la loi de Bragg, qui relie l'angle de diffraction, les distances interatomiques du réseau cristallin et la longueur d'onde des rayons X [89]:

$$2d \sin(\theta) = n \lambda \quad (1)$$

d = distance inter réticulaire c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur);

III. Matériels et méthodes

n = ordre de réflexion (entier) ;

λ = longueur d'ondes des rayons X.

Les pics de diffraction sont indexés selon les indices de Miller $\{hkl\}$, qui représentent les plans cristallographiques.



Figure III.22: Appareille de DRX.

III.7.2. Le microscope électronique à balayage (MEB, SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB), également connue sous le nom de Scanning Electron Microscopy (SEM) en anglais, est une technique utilisant l'interaction entre les électrons et la matière pour produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle permet d'observer la morphologie et la taille des nanoparticules avec précision.

La morphologie et la taille des nanoparticules obtenues ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à champ proche (FESEM) de la marque TESCAN, fonctionnant à une tension d'accélération de 30 kV. Les échantillons de nanoparticules biosynthétisées ont été préparés sur une grille de lame de couverture en déposant une petite

III. Matériels et méthodes

quantité de matériau, puis en laissant sécher à température ambiante avant de les imager à l'aide du FESEM.

III.7.2.1. Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon avec un faisceau électronique focalisé d'une énergie de quelques kiloélectronvolts (keV). Ce faisceau balaye la surface de l'échantillon, permettant d'obtenir une image à des grossissements élevés (de 35 à 100 000). Les électrons primaires du faisceau interagissent avec l'échantillon, donnant lieu à des électrons rétrodiffusés et à des électrons secondaires émis par l'échantillon. Ces électrons sont détectés et convertis en un signal utilisé pour former une image sur un écran cathodique. Les électrons rétrodiffusés fournissent des informations topographiques sur la surface de l'échantillon, tandis que les électrons secondaires permettent d'obtenir des détails sur la composition chimique et la structure de surface [88], [90], [91].

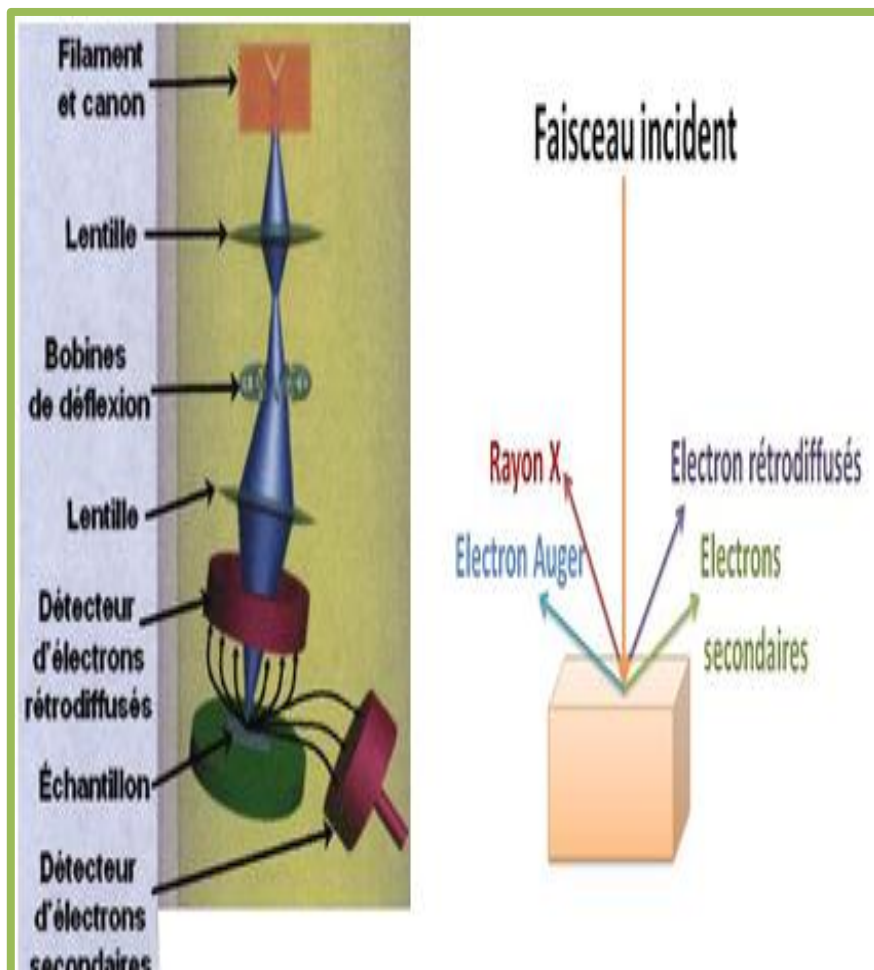


Figure III.23 : Schéma de fonctionnement d'un MEB [92]

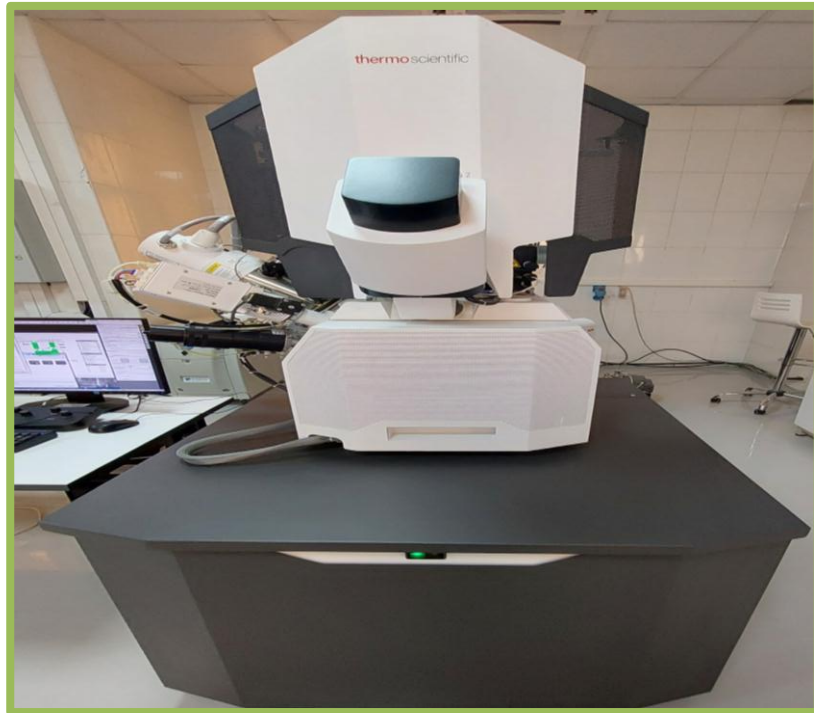


Figure III.24: Appareille de MEB.

III.7.3. Spectroscopie UV-visible

L'analyse UV-Vis a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis de type Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C) couvrant la plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm.

III.7.3.1. Principe

La spectroscopie électronique dans l'UV-visible concerne l'absorption de photons lors de transitions de l'état fondamental vers des états excités. Elle repose sur la mesure de l'atténuation d'un rayonnement lumineux incident d'intensité (I_0) en fonction de la longueur d'onde lorsqu'il traverse un milieu homogène contenant une espèce absorbante.

Cette technique permet de détecter et de quantifier l'intensité de la radiation dont la longueur d'onde varie de 200 à 1400 nm. L'échantillon peut absorber, transmettre ou réfléchir les photons émis.

L'absorbance est régie par la loi de Beer-Lambert, qui établit une relation entre l'absorbance (A), l'intensité de la lumière incidente (I_0), l'intensité de la lumière transmise (I), le parcours optique (l) (correspondant à l'épaisseur de la cellule) et le coefficient d'extinction molaire (ϵ) :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

III. Matériels et méthodes

Avec:

- I_0 et I représentent respectivement les intensités de la lumière incidente et transmise.
- l correspond au parcours optique (c'est-à-dire l'épaisseur de l'échantillon).
- C désigne la concentration de l'espèce absorbante en solution.
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire.



Figure III.25: Appareille d'UV-visible.

III.7.4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta

Les nanoparticules ont été caractérisées pour leur taille et leur charge de surface à l'aide d'un analyseur de taille de particules (Malvern, Royaume-Uni) par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et mesure du potentiel zêta.

III.7.4.1. Principe de mesure

La technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) repose sur l'analyse du mouvement aléatoire et constant des particules en suspension colloïdale, connu sous le nom de mouvement brownien. Lorsque les particules diffusent la lumière, les faisceaux diffusés par des particules de tailles différentes à un instant donné peuvent s'additionner ou s'annuler, entraînant des fluctuations d'intensité de la lumière diffusée au fil du temps. L'instrument mesure ces fluctuations d'intensité et les présente sous forme de corrélogramme, qui peut être décrit par une ou plusieurs exponentielles décroissantes. Ces fonctions permettent, grâce à un algorithme, de déterminer le coefficient de diffusion des particules.

Le potentiel zêta, quant à lui, est une mesure de la charge électrique à la surface des particules. Il est déterminé en mesurant le mouvement des particules sous un champ électrique

III. Matériels et méthodes

appliqué. L'instrument utilise un spectromètre Bruker Tensor pour effectuer ces mesures de DLS et de potentiel zêta.

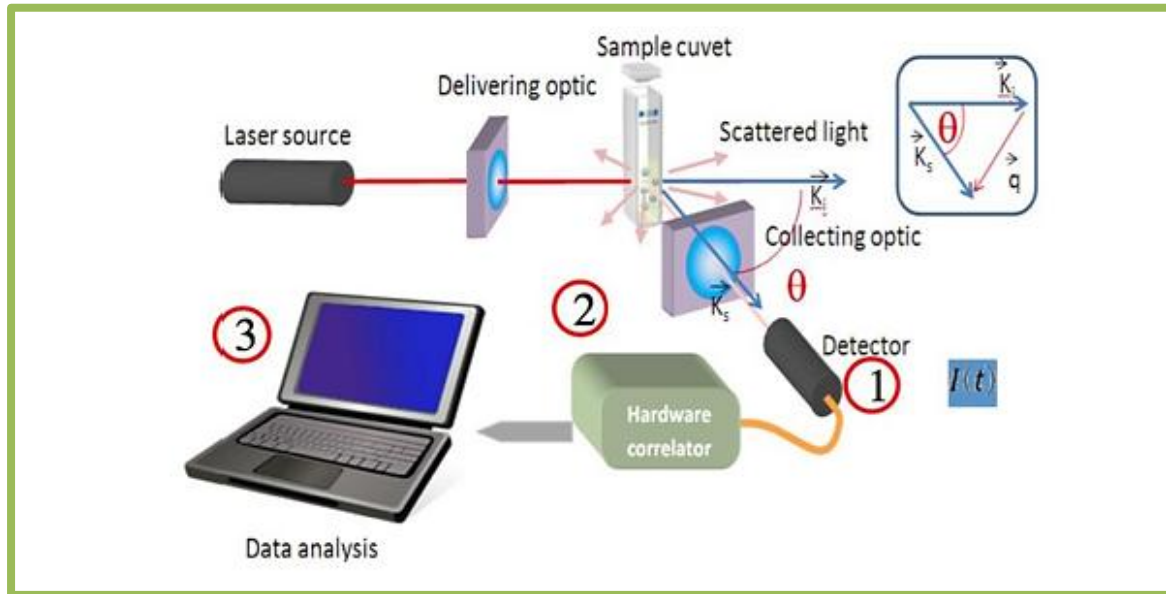


Figure III.26 : présente un schéma de principe de la diffusion dynamique de la lumière (DLS), tirée du site web www.cordouan-tech.com.

L'instrument utilisé dans le cadre de cette thèse est le Malvern Zetasizer Nano ZS, qui se compose de plusieurs modules en série :

1. Une source laser émettant une lumière monochromatique constante qui est dirigée vers l'échantillon contenu dans une cuve d'analyse.
2. Des détecteurs situés à différents angles autour de l'échantillon qui récupèrent les photons diffusés par les particules présentes dans l'échantillon.
3. Un analyseur d'intensité connecté à une interface informatique qui traite le signal détecté et permet de déterminer la distribution de tailles des particules dans l'échantillon.

III. Matériels et méthodes

- Evaluation de la charge de surface (zétamétrie)

En ce qui concerne l'évaluation de la charge de surface (zétamétrie), le potentiel zêta (ζ) représente la charge électrique à la surface des particules en solution. Il est important de noter que le potentiel zêta mesuré ne correspond pas à la charge réelle de surface des particules, mais plutôt à la charge mesurée en solution, en tenant compte de la couche de solvation mentionnée précédemment. Lorsque les particules se déplacent (soit en raison du mouvement brownien, soit sous l'effet d'un champ électrique), un plan de glissement se forme au niveau de la double couche de solvation. Seule une partie de la couche diffuse et la couche de Stern suivent la particule, et c'est à ce niveau que le potentiel zêta est mesuré. Il correspond à la différence de potentiel entre ce plan de glissement et l'environnement. Cette double couche électrique induit des forces de répulsion, qui sont d'autant plus importantes lorsque le potentiel de surface (ou la charge de surface) est élevé.

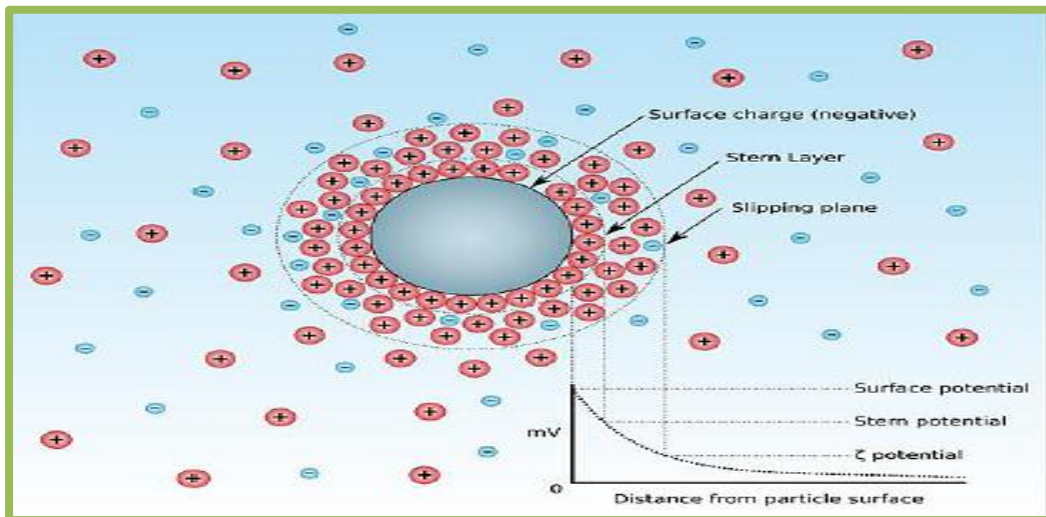


Figure III.27 : présente une représentation d'une particule chargée en suspension, tirée de la référence [94].

III.8. Activité biologique

III.8.1. Activité antioxydant

III.8.1.1. Étude cinétique de la libération des principes actifs

La libération des principes actifs a été surveillée à l'aide d'un spectromètre UV-Vis, préalablement calibré à la longueur d'onde λ_{\max} des principes actifs utilisés (antioxydant : huile essentielle, acide ascorbique, ZnONPs) dans le milieu d'étude. Dans le cas où l'engrais est dispersé seul dans la matrice d'enrobage, sa libération par diffusion à travers cette matrice dépend de trois facteurs clés :

III. Matériels et méthodes

- La vitesse de pénétration du liquide à travers la structure du polymère-matrice.
- La vitesse de dissolution du principe actif dans le liquide piégé.
- La diffusion du principe actif à travers la matrice polymérique.

III.8.1.2. Composition du milieu d'étude

Pour nos différentes études cinétiques, nous avons choisi de reconstituer un milieu physiologique de pH 7,4 qui ressemble aux milieux physiologiques. Les quantités nécessaires pour la reconstitution du milieu d'étude étaient les suivantes : HCl : 0,1 N (20 ml), tétraborate de sodium décahydraté : 0,025 N (500 ml), eau distillée (1 litre).

III.8.1.3. Conditions de mesures

Les cinétiques correspondant aux différentes formes ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires de température (30 °C), d'agitation (500 tr/min), de volume initial dans le flacon (100 ml) et de volume des prises d'essai (1 ml), afin d'assurer une meilleure reproductibilité des résultats et de pouvoir les comparer.

III.8.1.4. Étude de Libération des principes actifs à partir des billes

Les films chargés (chitosane/ZnO, PMMA/acide ascorbique, PCL/huile de citron) sont immergés dans un milieu physiologique de pH 7,4. Les échantillons sont placés dans un bécher de 100 ml et agités à l'aide d'une agitation magnétique contrôlée. Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps déterminés. L'activité antioxydante est ensuite déterminée par la méthode de DPPH.



III.8.1.5. Protocol de l'activité antioxydante

De nombreuses méthodes sont utilisées pour évaluer l'activité antioxydante des composés phénoliques purs ou des extraits. Ces méthodes sont basées sur la coloration ou la décoloration d'un réactif dans le milieu réactionnel.

L'activité antioxydante a été évaluée en utilisant la méthode de réduction du DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle), en utilisant l'acide ascorbique comme étalon.

III. Matériels et méthodes

a- Le test DPPH repose sur l'utilisation du radical libre DPPH, qui présente une coloration violette intense en l'absence d'antioxydant. La couche électronique de ce radical est saturée lorsqu'elle est en contact avec un antioxydant, ce qui entraîne la disparition de la coloration violette. Cette décoloration reflète la capacité de l'extrait de la plante à piéger ce radical et donc son pouvoir antioxydant (BOUGHRARA, 2016).

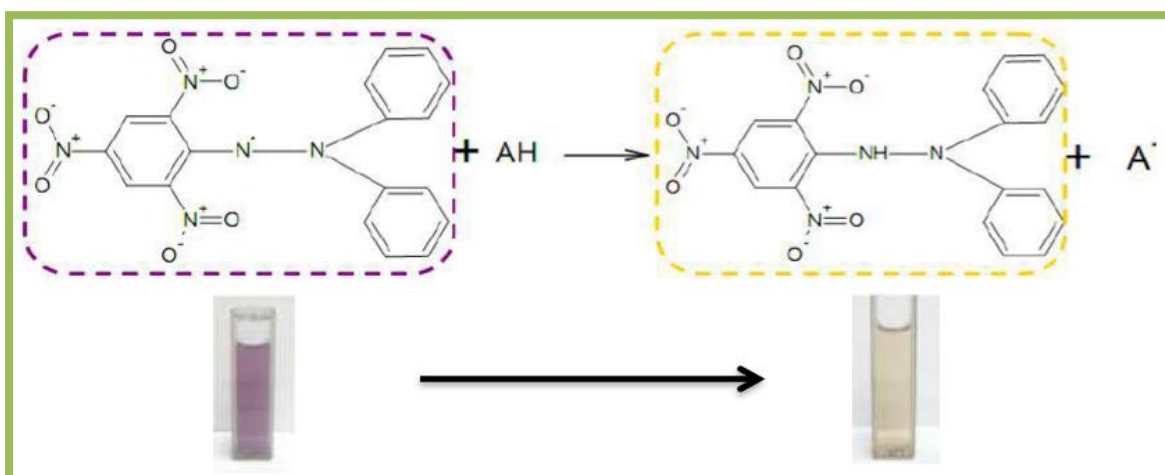


Figure III.28: La radication du DPPH par oxydation (BOUCHOUKA ,2016)

III.8.1.6. Mode opératoire

Dans un volume de 1 ml, différentes concentrations de l'extrait à tester sont préparées dans du méthanol. Ensuite, 2 ml de solution de DPPH \cdot de concentration 0,1 mM sont ajoutés. Après une agitation vigoureuse, le mélange est incubé pendant 1 heure dans l'obscurité et à température ambiante. Ensuite, l'absorbance est mesurée à 515 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. Une solution contenant 1 ml de méthanol et 2 ml de DPPH \cdot , considérée comme blanc analytique, est préparée en parallèle.

Les résultats de l'activité anti-radicalaire ou de l'inhibition des radicaux libres sont exprimés en pourcentage d'inhibition (I%), estimé selon l'équation suivante (SAFFIDINE, 2015):

$$\text{I\% d'inhibition} = \frac{(\text{Abs contrôle} - \text{Abs test})}{\text{Abs contrôle}} \times 100$$

I% : Pourcentage de l'activité anti-radicalaire

Abs Contrôle : Absorbance de la solution de DPPH au temps 0

Abs test : Absorbance de l'extrait

III.8.2. Activité antibactérienne

Les tests antibactériens visent à évaluer l'activité biologique de chaque produit synthétisé (nanoparticules de ZnO et films). L'activité antimicrobienne des extraits est testée par la

III. Matériels et méthodes

méthode de diffusion en milieu solide dans une boîte de Petri. L'effet du produit antimicrobien sur le microorganisme cible est évalué en mesurant la zone d'inhibition et en fonction de son diamètre. La souche bactérienne est qualifiée de sensible, très sensible, extrêmement sensible ou résistante en fonction des résultats obtenus.

III.8.2.1. Choix des souches

a/ Généralité sur les bactéries

Les bactéries sont des organismes procaryotes qui possèdent une structure cellulaire relativement simple, dépourvue de noyau organisé et de chloroplastes. On distingue principalement deux grands types de bactéries : les bactéries à Gram positif (avec une paroi épaisse de peptidoglycane mais sans membrane externe) et les bactéries à Gram négatif (avec une paroi cellulaire mince mais avec une membrane externe) [95].

b/ Type des bactéries

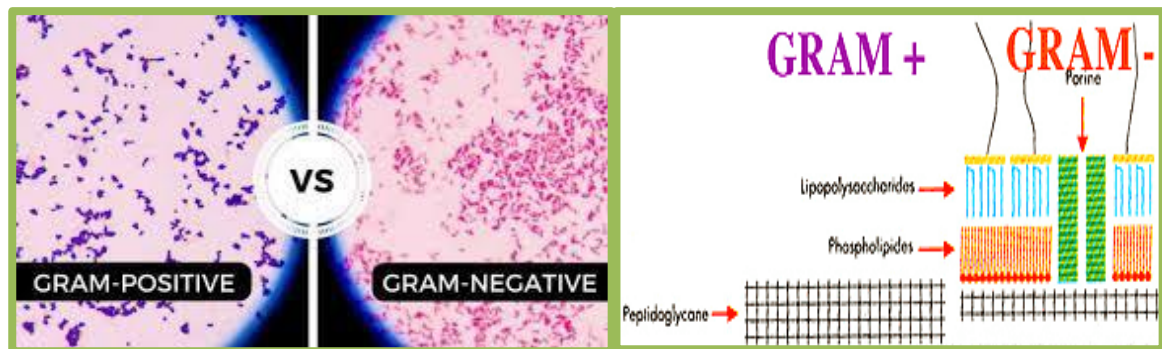



Figure III.29 : Type des bactéries

III. Matériels et méthodes

Pour tester l'activité antibactérienne de nos produits, deux souches bactériennes ont été utilisées :

Tableau III.7 : présente les caractéristiques générales des souches bactériennes utilisées dans les tests antibactériens.

Les Souches testées	Escherichia coli ATCC 25922.
Les Souches testées	Gram – 
Les Souches testées	Le tube digestive
Les Souches testées	Escherichia coli ATCC 25922 est une souche bactérienne utilisée couramment dans les tests d'activité antimicrobienne, notamment dans le domaine alimentaire. Cette souche spécifique d'Escherichia coli est souvent utilisée comme indicateur de contamination bactérienne dans les aliments, car elle est bien caractérisée et représente un risque potentiel pour la santé humaine. Sa présence dans les aliments peut indiquer une contamination fécale ou une mauvaise manipulation et La méthode peut être utilisée pour évaluer l'efficacité des méthodes de traitement ou de conservation des aliments [96].

Avant de commencer les activités, la surface de travail a été soigneusement nettoyée avec une solution d'eau de Javel et le travail a été réalisé à proximité d'un bec Bunsen. Dans un environnement stérile, une inoculation a été réalisée à partir de souches conservées sur des boîtes de Pétri contenant de la gélose MH. Les boîtes ont ensuite été incubées à 37 °C pendant 24 heures, permettant ainsi la croissance des bactéries sur le milieu de culture et facilitant leur observation et leur évaluation ultérieure.

III. Matériels et méthodes

III.8.2.2. Méthodes de détermination de l'activité antibactérienne:

Pour déterminer l'activité antibactérienne, la méthode de diffusion en milieu solide a été utilisée, telle que décrite par Bauer et al. [97, 98] avec quelques modifications. Les échantillons synthétisés (nanoparticules de ZnO et films) ont été testés sur différentes souches bactériennes. Le milieu de culture utilisé était la gélose Mueller-Hinton. Des suspensions bactériennes appropriées ont été préparées et la densité de la suspension a été ajustée pour obtenir une concentration de 10^6 unités formant colonies par millilitre (UFC/ml). Ensuite, les échantillons ont été ajoutés dans des puits réalisés sur la gélose, et les boîtes de Pétri ont été incubées à 37 °C pendant 24 heures. Les zones d'inhibition de croissance bactérienne, c'est-à-dire les zones où aucune croissance bactérienne n'était observée, ont été mesurées en millimètres à l'aide d'une règle.

✓ **Milieu de culture (Gélose Mueller-Hinton):** On utilise gélose nutritive Mueller Hinton pour l'étude de la sensibilité des souches bactériennes contre Nanoparticule ZnO et les films synthétisés.

✓ **Ensemencement des souches conservées**

Dans un endroit stérile et à partir de la souche conservée, un ensemencement a été fait sur des boîtes pétri contenant de la gélose de MH, puis incubation de 24h à 37°C.

✓ **Préparation des suspensions bactériennes**

Un anse contenant une quantité appropriée de colonies isolées (deux à trois colonies) a été transférée dans un tube à vis contenant 10 mL de bouillon Muller-Hinton. Le tube a ensuite été placé dans un incubateur à une température de 37 °C pendant 18 heures afin de favoriser la croissance des bactéries. Cette étape permet aux bactéries de se développer et de se multiplier dans le milieu liquide, préparant ainsi le terrain pour les tests et les analyses ultérieurs.

✓ **Ajustements de la charge microbienne**

Après une période d'incubation de 18 heures à une température de 37 °C, nous avons préparé une suspension bactérienne en utilisant du bouillon Muller-Hinton. Pour chaque souche, nous avons ajusté et dilué la densité de la suspension en mesurant la densité optique (DO) à l'aide d'un spectrophotomètre (type Thermo Fisher Scientific (UviLine 9400C)) à une longueur d'onde de 610 nm. Les valeurs de densité optique ont été ajustées dans la plage de 0,08 à 0,1, ce qui correspond approximativement à une concentration de 10^6 unités formant colonies par millilitre (UFC/ml), conformément aux méthodes décrites par NCCLS (2001) [99]. Cette étape nous a permis d'obtenir une densité bactérienne spécifique et standardisée en vue des tests ultérieurs.

III. Matériels et méthodes

III.8.2.3. Test d'activité antibactérienne par diffusion en milieu solide

L'activité antibactérienne de nos échantillons a été évaluée pour chaque souche en utilisant la technique d'inondation. À partir d'une culture bactérienne de 18 à 20 heures avec une concentration de 10^6 UFC/mL, nous avons réalisé un écouvillonnage en striant la surface du milieu Mueller Hinton dans chaque boîte de Pétri. Après un temps de fixation de 15 minutes à température ambiante, permettant aux bactéries de s'attacher à la surface du milieu de culture, des puits ont été réalisés en utilisant des pipettes Pasteur. Le fond des puits a été obstrué avec une goutte de gélose Mueller Hinton afin de limiter la diffusion du produit testé sous la gélose.

Ensuite, nous avons ajouté 20 mg de nanoparticules de poudre de ZnO et de chitosane dans chaque puits, et les films ainsi préparés ont été découpés en disques à l'aide de pipettes Pasteur, puis déposés directement sur la surface des puits. Après une pré-diffusion des échantillons d'étude à température ambiante pendant 20 minutes, les boîtes de Pétri ont été incubées dans une étuve pendant 24 heures à une température de 37 °C pour les bactéries. Après ce temps d'incubation, les zones d'inhibition (une zone circulaire transparente correspondant à l'absence de la croissance) ont été mesurées en millimètres à l'aide d'une règle.

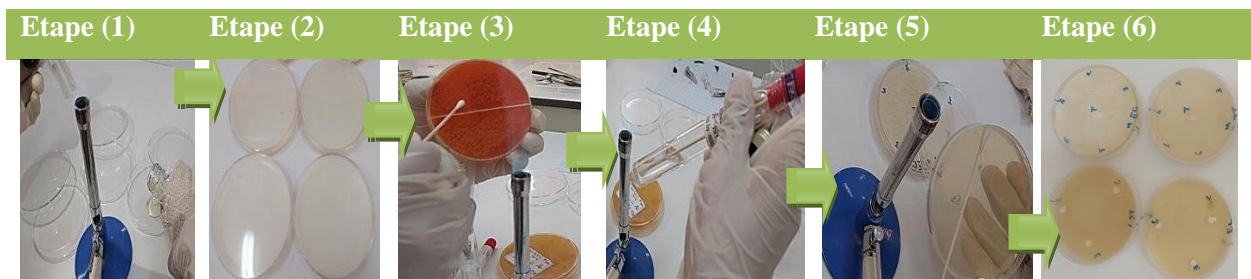


Figure III.30: Protocole du test de l'activité antimicrobienne.

Chapitre IV :
Résultats et
discussions

IV. Résultats et Discussions

IV.1. Les caractérisations des NPs d'oxyde de Zinc formé et les films fabriqué

IV.1.1. Les nanoparticules d'oxyde de Zinc

IV.1.1.1. DRX

Le schéma de diffraction des rayons X (XRD) des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisées est présenté dans la Figure IV.29.

Les pics de diffraction des NP d'oxyde de zinc sont représentés dans (100), (002), (101), (102), (110), (103) qui correspondent, respectivement, à des valeurs en degrés (2θ) à 32° , 34° , 36° , 47° , 56° , 63° , $67,5^\circ$ et 69° . Des pics de diffraction élevés indiquaient la nature cristalline de la substance. Tous les pics apparents peuvent être indexés comme étant la structure de la wurtzite hexagonale d'oxyde de zinc (Carte de données JCPDS n°36-1451). La structure de la wurtzite est la plus stable dans des conditions ambiantes et donc la plus courante [100]. Cela confirme également que la poudre nanoparticulaire synthétisée était exempte d'impuretés car elle ne présente aucun pic caractéristique autre que les pics d'oxyde de zinc. Le même résultat a été observé dans le travail de (Snehal Yedurkar, October 2016).

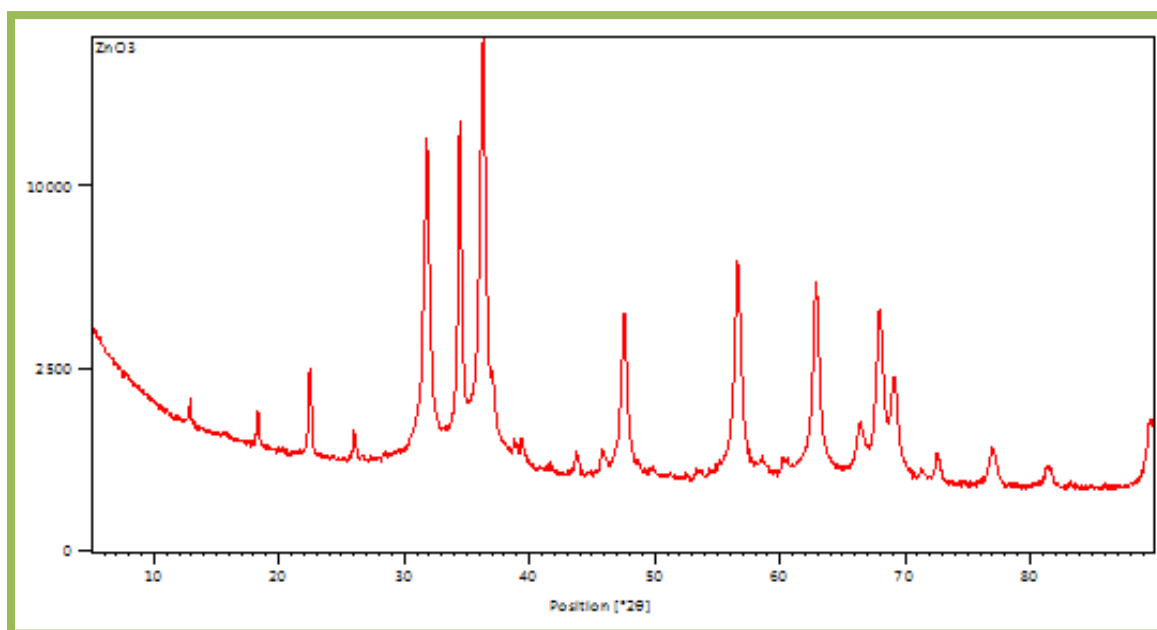


Figure IV.31: Graphe de diffraction des rayons X de NPs-ZnO

IV. Résultats et Discussions

IV.1.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB

La morphologie des nanoparticules préparées a été examinée à l'aide d'électrons à balayage microscope. La Figure IV.30 montre la morphologie de surface du zinc nanoparticules d'oxyde sous différents grossissements et la plupart des nanoparticules sont de forme de fleur formées.

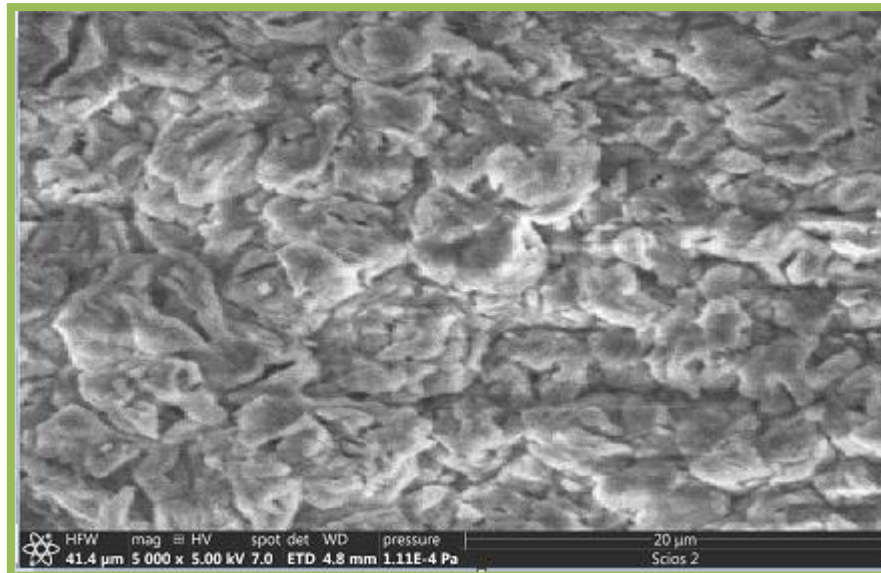


Figure IV.32: MEB image de NPs-ZnO

IV.1.2. Les films nanocomposites

IV.1.2.1. Chitosane/ZnO

IV.1.2.1.1. DRX

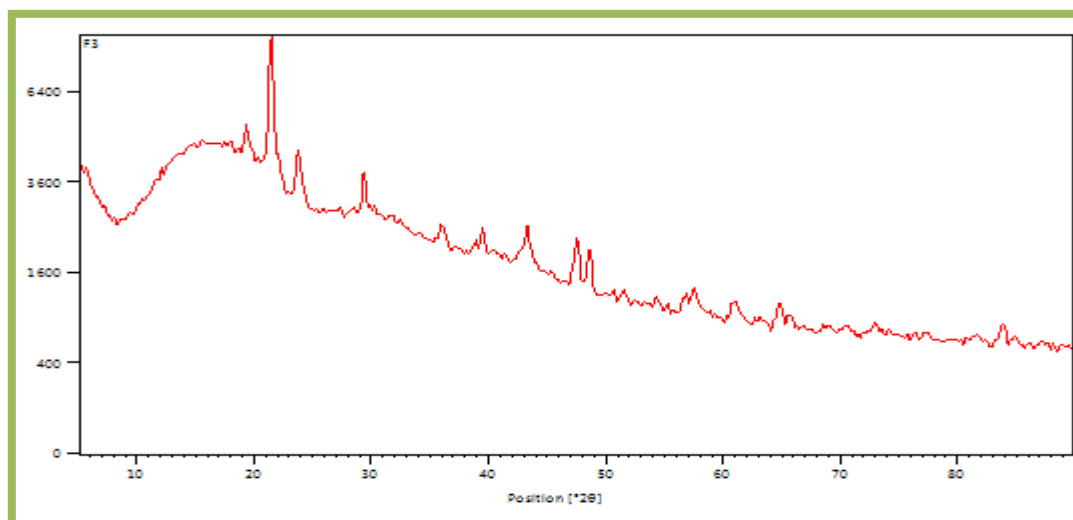


Figure IV.33: Graphe de diffraction des rayons X de film nanocomposite chitosane/ZnO

IV. Résultats et Discussions

Les motifs de diffraction des rayons X des films composites ont montré une relation linéaire intéressante entre les intensités des pics principaux et la quantité de nanoparticules de ZnO. De plus, il y a eu un décalage notable des positions des pics. La variation des intensités et des positions des pics est due aux différences de taille des nanoparticules de ZnO incorporées et également à la contrainte de réseau développée dans le composite en raison de la présence de nanoparticules [102]. Ainsi, les données de diffraction des rayons X soulignent la dispersion des nanoparticules de ZnO cristallines sur la matrice de chitosane.

IV.1.2.1.2. Microscopie électronique à balayage MEB de film chitosane/ZnO

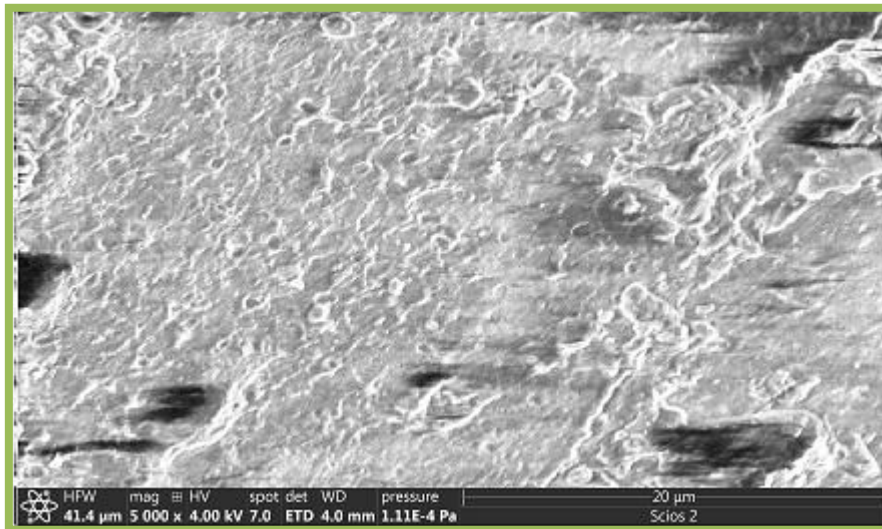


Figure IV.34: MEB image de film nanocomposite chitosane/ZnO

La morphologie de surface de film nanocomposite chitosane/ZnO a été évaluée à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB). Sur les photographies de MEB présence de particules nano ZnO à la surface du polymère a été repérée comme des images de couleur blanche. Comme le montre la figure 5a, l'incorporation de nanoparticules a modifié la surface du chitosane pour la rendre plus rugueuse et hétérogène. Ces nanoparticules étaient fortement adhérentes à la matrice de chitosane et modifiaient les caractéristiques physiques et chimiques du chitosane.

IV. Résultats et Discussions

IV.1.2.2. PMMA/ZnO

IV.1.2.2.1. DRX

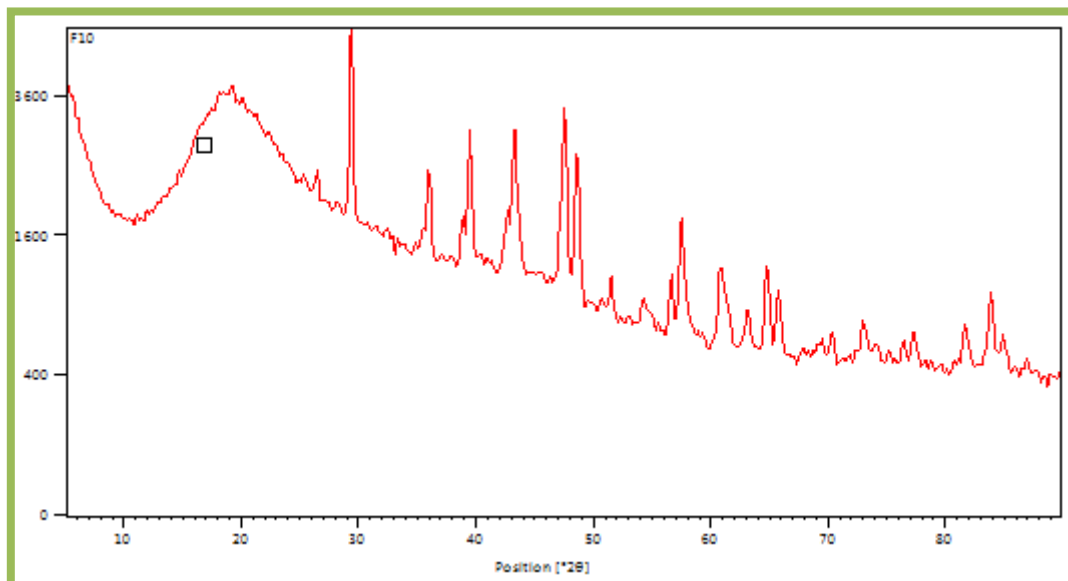


Figure IV.35: Graphe de diffraction des rayons X de film nanocomposite PMMA/ZnO

La Figure IV.33 présente les diagrammes de diffraction pour film nanocomposite PMMA/ZnO. Le diagramme de DRX a montré des bandes larges liées à la structure amorphe du polymère. En revanche, le diagramme de PMMA/ZnO a mis en évidence non seulement la présence de la matrice de PMMA, mais également les pics de Bragg correspondant aux plans (100), (002), (101) et (110), typiques de la structure cristalline wurzite du ZnO.

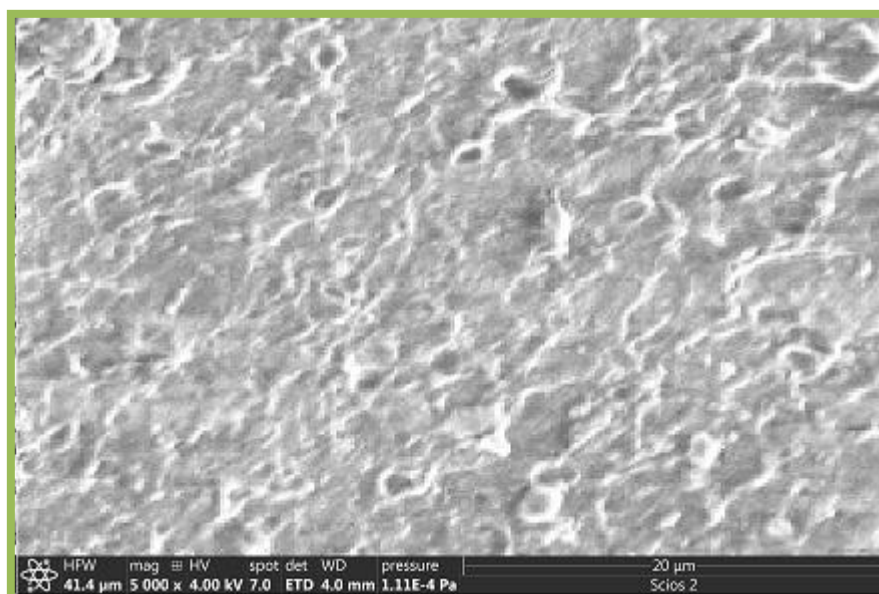


Figure IV.36: MEB image de film nanocomposite PMMA/ZnO

IV. Résultats et Discussions

L'image du film nanocomposite PMMA/ZnO a montré une distribution de grappes de particules de taille égale sur toute la surface, avec un degré élevé d'agglomération des nanoparticules.

Dans les images de MEB des films composites, on a observé une agglomération des nanoparticules et le mode de distribution des nanoparticules était différent dans les différents films.

IV.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta

Les nanoparticules ont été examinées pour leur taille et leur charge de surface à l'aide d'un analyseur de taille de particules (Malvern, Royaume-Uni) par DLS et potentiel zêta.

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) et le potentiel zêta ont été mesurés à l'aide du Malvern Zeta Sizer (ZS 90, États-Unis). Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre Bruker tensor.

IV.2.1. Analyse du potentiel zêta et de la diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La mesure des nanoparticules en mouvement brownien est réalisée en fonction de leur diffusion de lumière dépendante du temps. La méthode privilégiée pour déterminer la distribution de taille des particules est l'analyse par diffusion dynamique de la lumière [103]. Dans le cas des solutions colloïdales, la diffusion dynamique de la lumière est largement utilisée pour mesurer l'épaisseur de la couche des agents de revêtement ou des stabilisants présents dans les nanoparticules métalliques, ainsi que la taille du noyau métallique. La figure (IV.35-a) présente le profile DLS des nanoparticules de ZnO biosynthétisées à l'aide de l'extrait de feuilles **d'saxifragaceae**. La distribution de taille des nanoparticules synthétisées est de 84.4 nm. De plus, le potentiel zêta négatif des nanoparticules de ZnO, qui s'élève à -13,2 mV, confirme la stabilité des nanoparticules synthétisées (figure IV.35-b). Les particules ayant un potentiel zêta supérieur à +30 mV ou inférieur à -30 mV sont considérées comme stables. Avec un potentiel zêta de -13.2 mV, les nanoparticules de ZnO synthétisées par biosynthèse à 400 °C sont très stables. La valeur négative élevée du potentiel zêta est en corrélation avec la présence de groupes chargés négativement à la surface des nanoparticules. Cette réduction des ions métalliques et la stabilisation des nanoparticules pourraient être causées par des protéines et des flavonoïdes présents dans l'extrait de feuilles. Des résultats similaires ont été rapportés par Chaudhuri et al [104].

IV. Résultats et Discussions

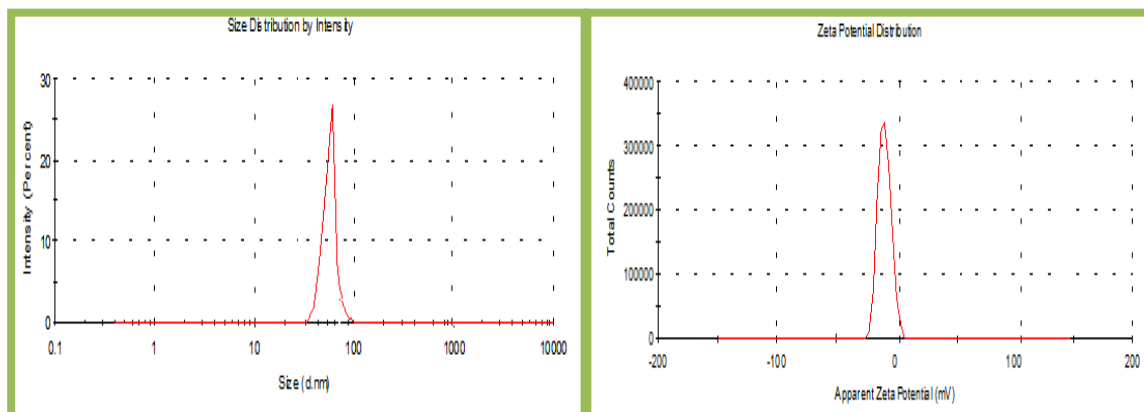


Figure IV.37: (a) Distribution de taille des particules des nanoparticules de ZnO synthétisées ; (b) Analyse du potentiel zêta.

Tableau IV.8: les résultats de diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta

T	Size	Z-	PdI	ZP	Mob	Cond
°C	d.nm	d.nm		mV	$\mu\text{mcm/Vs}$	mS/cm
25	84.4	101	1			
25				-13,2	-1,034	1,97

IV.3. Étude Biologique des films

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de notre polymère par rapport à l'activité biologique des principes actifs, à savoir l'antioxydant et l'antibiotique. Il est possible que l'activité de ces principes actifs soit inhibée par la matrice utilisée si une interaction se produit entre les principes actifs et le polymère. Il était donc nécessaire pour nous de justifier l'utilisation de ces polymères pour préparer les films plastique, en déterminant si elle a un effet coopératif ou antagoniste vis-à-vis des molécules actives choisies dans le processus.

IV.3.1. Résultat de l'activité antioxydant

Les antioxydants sont des composés chimiques qui jouent un rôle essentiel dans la prévention des rancissements et la retardation de la peroxydation lipidique dans les produits alimentaires, tout en préservant leurs propriétés sensorielles et nutritionnelles. Leur présence permet de

IV. Résultats et Discussions

maintenir la qualité des produits et d'augmenter leur durée de conservation. Un antioxydant alimentaire idéal doit présenter certaines caractéristiques, notamment être soluble dans les graisses, efficace à de faibles doses, non toxique, sans entraîner de changement de couleur, d'odeur ou de goût indésirables, résistant aux processus technologiques et stable dans le produit final [105].

Dans notre travail nous avons choisi trois molécules bioactives (huile essentielle de citron, acide ascorbique et ZnO) agissent comme des antioxydants. Nous avons utilisé un test chimique qui est : l'effet des antioxydants sur le radical libre (2,2 diphényl-1-picrylhydrazyl) (DPPH) pour tester l'effet antioxydant pour les films préparé et faire un suivie cinétique au cours de temps pour

IV.3.1.1. Activité antioxydant de ZnO

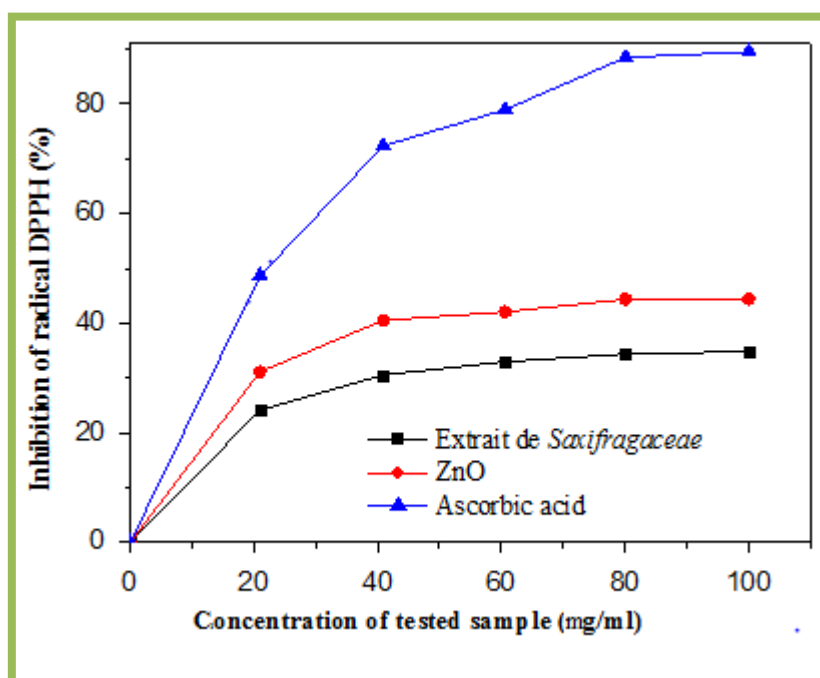


Figure IV.38: Résultats d'activité antioxydant de ZnO

L'activité antioxydante a été déterminée par la méthode du DPPH. Les extraits testés ont montré un niveau élevé d'activité antioxydante totale (80 mg/mL), en fonction de la quantité totale de phénols, de flavonoïdes et de flavonols [106]. Les nanoparticules de ZnO ont démontré une activité antioxydante modérée en éliminant 41,47 % du DPPH à 80 mg/mL. Pour les nanoparticules de ZnO synthétisées à l'aide d'extraits de plantes, l'efficacité antioxydante contre le DPPH est probablement également due à l'attraction électrostatique entre les composés bioactifs chargés négativement (COO⁻, O⁻) des extraits de plantes et les

IV. Résultats et Discussions

nanoparticules chargées positivement ($\text{ZnO} = \text{Zn}^{2+} + \text{O}^{2-}$) [107]. Les nanoparticules de ZnO se lient aux phytochimiques et leur Bioactivité augmente de manière synergique.

Les différences dans l'activité de capture des radicaux entre le ZnO préparé avec des extraits de plantes pourraient être liées au fait que les nanoparticules ont différentes tailles et, par conséquent, différentes surfaces spécifiques en fonction de l'extrait de plante utilisé dans le processus de synthèse. Les échantillons de ZnO(g) ayant la plus petite taille de nanoparticules ont montré la plus haute activité de capture des radicaux. Un comportement similaire a été observé pour les nanoparticules d'or, et il a été démontré que l'activité de capture des radicaux insignifiante dans une solution de nanocomposite contenant des nanoparticules d'or de taille maximale est due à leur surface spécifique plus faible. [108, 109].

III.3.1.2. Libération des antioxydants à partir des films

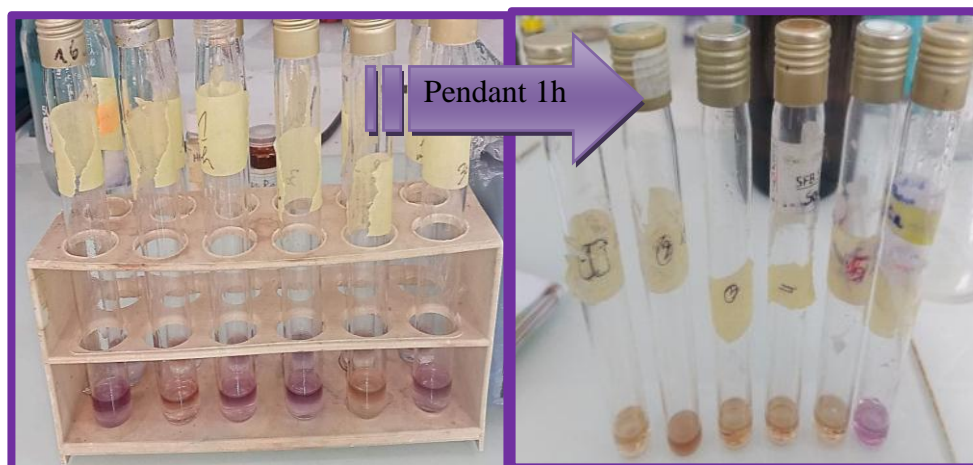


Figure IV.39: Résultats des tests d'activité antioxydante de film + acide ascorbique

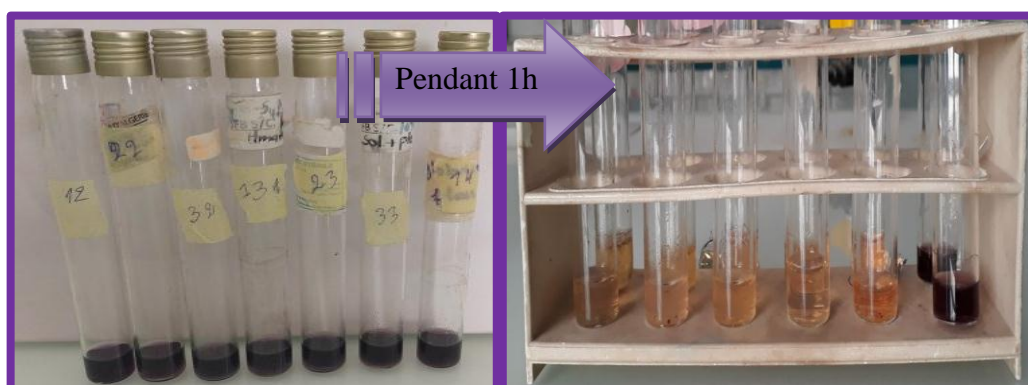


Figure IV.40: Résultats des tests d'activité antioxydante de film + ZnO

IV. Résultats et Discussions

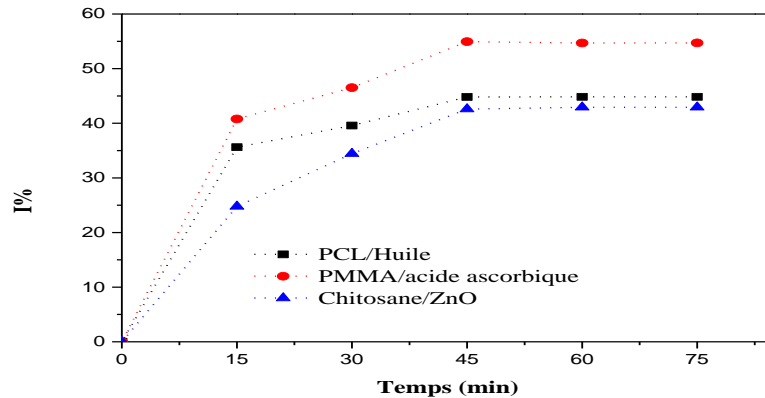


Figure IV.41: % Inhibition de DPPH en fonction du temps au pH=7.4 (T =30°C, 500r.p.m) Afin d'illustrer cette libération, nous présentons les courbes cinétiques des films contenant de l'huile essentielle de citron, de l'acide ascorbique et du ZnO respectivement. Les figures montrent le pourcentage d'inhibition calculé en fonction du temps.

Selon les résultats présentés, l'activité antioxydante a été observée dans les échantillons prélevés lors de la libération de l'agent antioxydant (l'huile essentielle de citron, de l'acide ascorbique et du ZnO) à pH=7.4. La solution des échantillons a changé de couleur, passant du violet au jaune, ce qui indique que l'activité antioxydante du DPPH est inhibée lorsque la molécule bioactifs est libérée dans le milieu. Ainsi, l'huile essentielle de citron, de l'acide ascorbique et du ZnO conserve son effet vis-à-vis de cette réaction, ce qui démontre l'effet coopératif et synergique du polymère par rapport à la molécule bioactive antioxydant à partir l'huile essentielle de citron, de l'acide ascorbique et du ZnO.

Dans le cas des films chargés, le pourcentage de libération du principe actif est plus élevé dans un milieu à pH=7.4. En effet, le taux de libération de l'agent antioxydant augmente avec le temps, ce qui confirme l'augmentation du pourcentage d'inhibition du radical DPPH, indiquant ainsi une augmentation de l'activité antioxydante. Un profil de libération en forme de courbe classique a été observé dans tous les cas : au début, la vitesse de libération était élevée, puis elle diminuait progressivement pendant la période d'observation (la pente de la courbe diminuait régulièrement avec le temps).

Ce type de profil de libération est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle la diffusion du principe actif à travers les couches de polymère joue un rôle clé dans la cinétique de libération. Lorsque les films entrent en contact avec le milieu, l'eau pénètre dans le système et dissout les molécules bioactives (huile essentielle de citron, acide ascorbique et ZnO). Étant

IV. Résultats et Discussions

donné que ces molécules bioactives sont très solubles dans l'eau et que la charge initiale de molécules bioactives est relativement faible, nous pouvons nous attendre à ce qu'elles se dissolvent rapidement. Une fois dissoutes, ces molécules bioactives diffusent à travers le polymère d'enrobage vers le milieu de dissolution. Cette dernière étape est souvent la plus lente d'un point de vue cinétique et peut être déterminante pour la vitesse globale de libération de l'agent antioxydant [110].

IV.3.2. Résultats de l'activité antibactériens

Tableau IV.9: résultats de test antibactérien

Selon Ponce et al. (2003)[111], le diamètre des zones d'inhibition renseigne sur la sensibilité d'une bactérie, donc les résultats sont exprimés selon quatre niveaux d'activité :

- souche résistante ($D < 8$ mm)
- souche sensible ($9\text{mm} \leq D \leq 14\text{mm}$)
- souche très sensible ($15\text{mm} \leq D \leq 19$ mm)
- souche extrêmement sensible ($D > 20$ mm)

	Les bactéries utilisées	
	Gram +	Gram -
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>E.coli</i> ATCC 25922
1- Chitozane	15	18
2- PCL/acide ascorbique/huile	11	14.5
3- PMMA/acide ascorbique/ZnO	12	10
4- Chitozane/ acide ascorbique/ZnO	20	16
5- PCL/ZnO	14.5	12.5
6- PMMA/ huile	11	14
6/ eau	-	-

L'activité antibactérienne des films contre différentes souches bactériennes a été mesurée en termes de diamètre de la zone d'inhibition (méthode de diffusion sur agar), et les données sont

IV. Résultats et Discussions

présentées dans le Tableau IV.9. Il a été observé que la taille de la zone d'inhibition était différente en fonction du type de bactérie, du type de film. Dans notre étude, les films de chitosane ont montré une plus grande zone d'inhibition par rapport les films préparés par les nanoparticules de ZnO synthétisées à l'aide d'extraits de plantes aux nanoparticules de ZnO chimiques (Tableau IV.9). Les plus grandes zones d'inhibition ont été observées contre le pathogène *S. aureus* pour les films préparés avec les nanoparticules de ZnO. Parmi les films synthétisés, celles préparés avec l'huile essentielle de citron ont montré l'activité antimicrobienne la plus significative contre les souches bactériennes sélectionnées *E.Coli*, avec des diamètres de zone d'inhibition allant de 14 mm à 14.5 mm. L'activité antibactérienne de l'huile essentielle de citron a été étudiée dans plusieurs travaux de recherche. L'huile essentielle de citron a démontré une activité antibactérienne prometteuse contre diverses souches bactériennes, elle a montré une capacité à inhiber la croissance de différentes bactéries pathogènes, notamment *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Salmonella typhimurium*. Les principaux composés actifs de l'huile essentielle de citron, tels que le limonène et le citral, sont responsables de cette activité antimicrobienne [112].

IV. Résultats et Discussions

IV.3. Application des films

IV.3.1. Expérience sur le plastique fabriqué

Dans le but d'évaluer l'efficacité des types de plastique que nous avons fabriqués en laboratoire, dotés de propriétés antibactériennes et antioxydantes, nous avons emballé une fraise dans le plastique et suivi sa conservation au fil des jours.

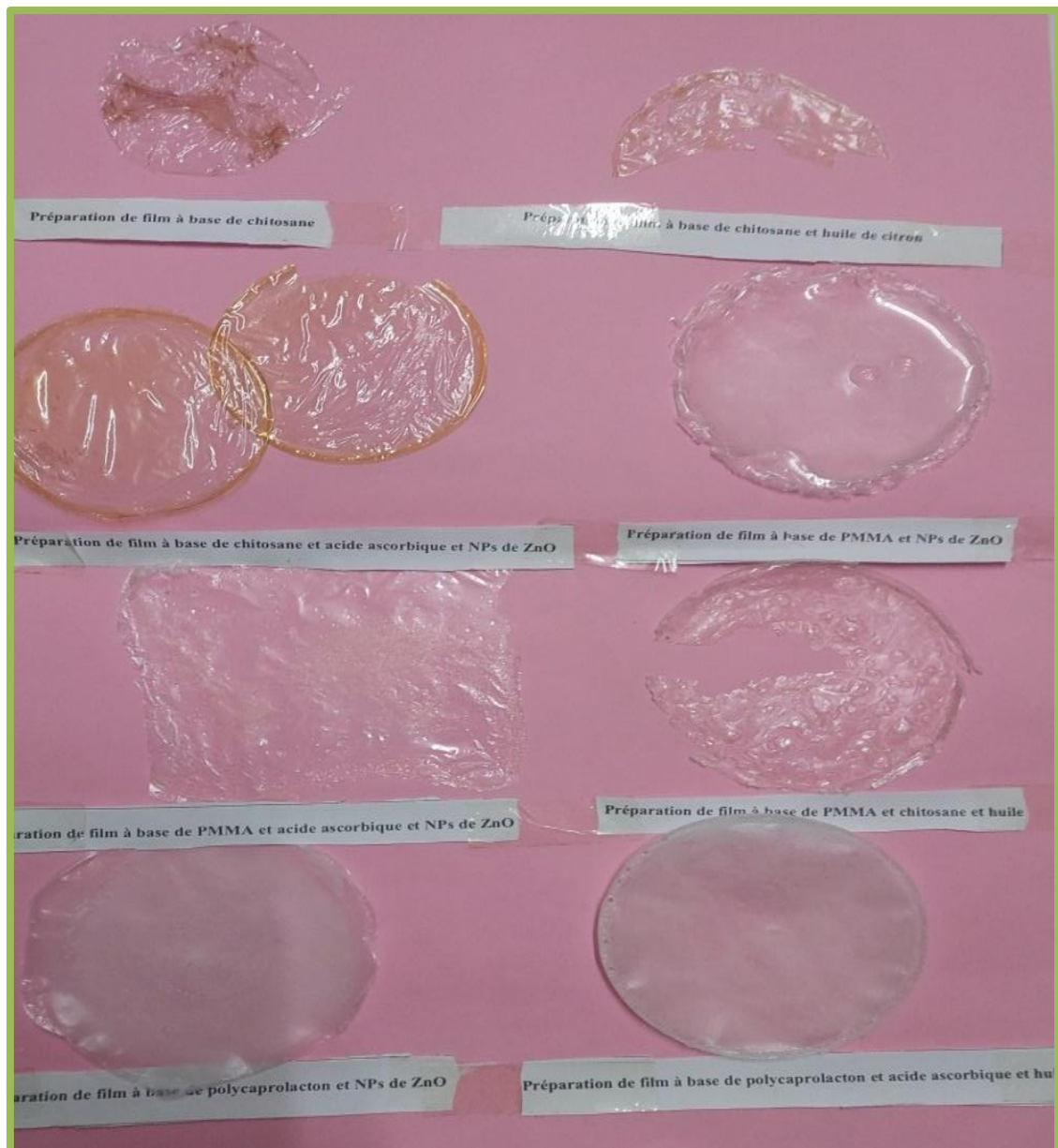


Figure IV.42: Les différents films préparés

IV. Résultats et Discussions

IV.3.2. Résultats

Les images ont montré des résultats variables, car chaque film a une durée de conservation spécifique. La durée de conservation la plus longue a été observée dans le film contenant des nanoparticules d'oxyde de zinc.

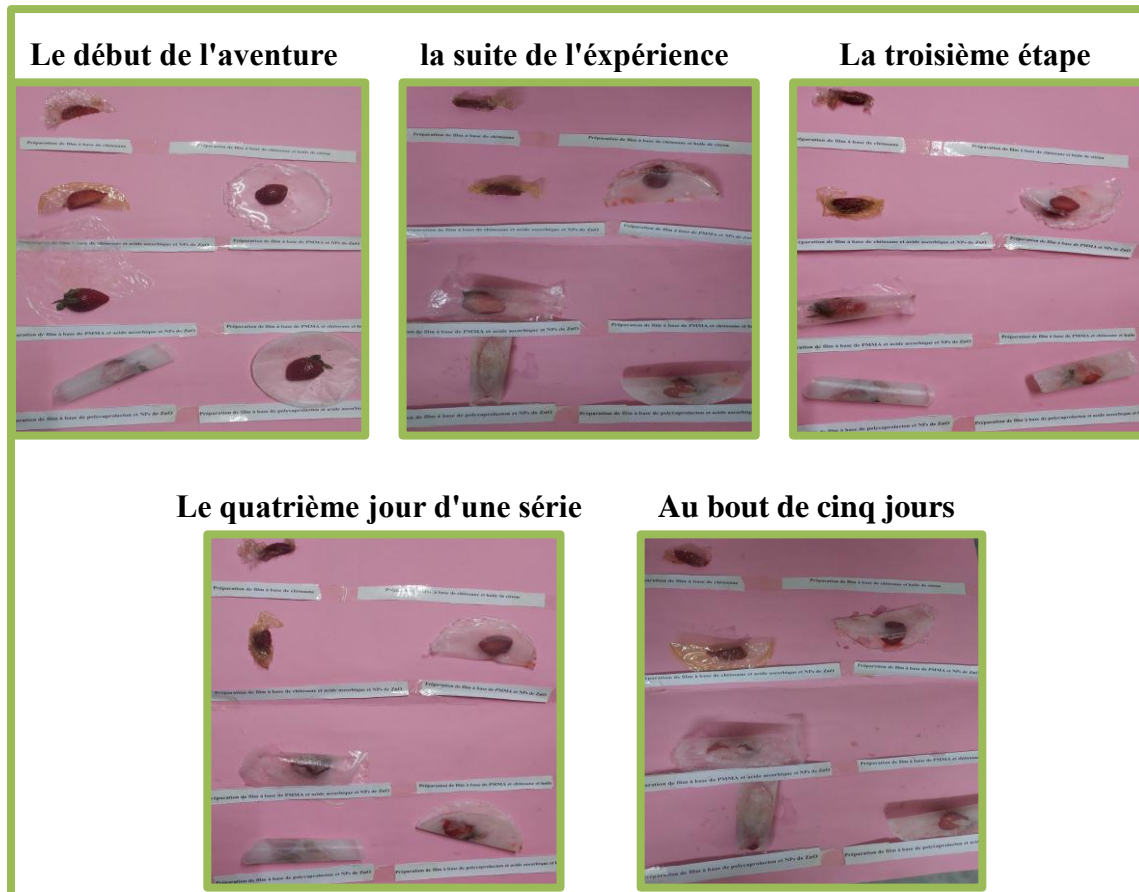


Figure IV.43: Protocole du test de l'efficacité des films

Conclusion générale

Conclusion générale

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées avec succès en utilisant des extraits de feuilles saxifragaceae présence de phytochimiques dans l'extrait de feuilles phytochimiques a favorisé la synthèse de nanoparticules de ZnO en induisant une réaction d'oxydation et de réduction.

La biodégradation de différents bioplastique (issus de la biomasse, synthétique ou produits par des microorganismes) dépend de la structure moléculaire du polymère, de sa cristallinité, des charges ou des composés incorporés, ainsi que des conditions environnementales telles que la population de microorganismes, le PH, l'humidité et la température du compost, du sol ou des milieux aquatiques.

Des matériaux antimicrobiens et antioxydants ont été obtenus à partir de ces biopolymère en incorporant des composés actifs tels que des huiles essentielles, ou leurs composés bioactifs, ainsi que des composés inorganiques tels que des nanoparticules d'argent ou d'oxyde de zinc pour améliorer les propriétés des films plastiques. Ces matériaux présentent un fort potentiel pour l'emballage alimentaire car ils permettent de prolonger la durée de conservation du produit, mais peuvent affecter négativement la biodégradation du matériau dans certaines conditions environnementales.

Références bibliographiques

- [1] Alvarado Mendoza D.L. Bachelor's Thesis. Universidad Autónoma Agraria; Saltillo, Mexico: 2009. Envasado en la Industria de Alimentos y sus Nuevas Tendencias
- [2] Hernández-García, E., Vargas, M., González-Martínez, C., & Chiralt, A. (2021). *Biodegradable Antimicrobial Films for Food Packaging: Effect of Antimicrobials on Degradation*. *Foods*, 10(6), 1256. doi:10.3390/foods10061256
- [3] Vermeiren F.L., Devlieghere J.D. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. *Food Additives Contam.* 2002;19:163–171. doi: 10.1080/02652030110104852.
- [4] Rivas C.F. *Envases Activos e Inteligentes: Control de la Calidad y Seguridad del Producto*. Instituto Tecnológico Embalaje Logística; Vitoria, Spain: 2012.
- [5] Yousefi H., Su H.-M., Imani S.M., Alkhalidi K.M., Filipe C.D., Didar T.F. Intelligent food packaging: A review of smart sensing technologies for monitoring food quality. *ACS Sens.* 2019;4:808–821. doi: 10.1021/acssensors.9b00440.
- [6] Huang Y., Mei L., Chen X., Wang Q. Recent developments in food packaging based on nanomaterials. *Nanomaterials*. 2018;8:830. doi: 10.3390/nano8100830.
- [7] M.C., Roco, from vision to the implementation of the US National Nanotechnology Initiative. *Journal of Nanoparticle Research*, 3(1), pp.5-11, 2001.
- [8] *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties*, the Royal Society and Royal Academy of Engineering, London, UK, 2004, p: 5.
- [9] Stylios, G.K., Giannoudis, P.V. and Wan, T., Applications of nanotechnologies in medical practice. *Injury*, 36(4), pp.S6-S132005.
- [10] Park, H., Cannizzaro, C., Vunjak-Novakovic, G., Langer, R., Vacanti, C.A. and Farokhzad, O.C., 2007. Nanofabrication and microfabrication of functional materials for tissue engineering. *Tissue engineering*, 13(8), pp.1867-1877.
- [11] Ocheke, N.A., Olorunfemi, P.O. and Ngwuluka, N.C., Nanotechnology and drug delivery part 1: background and applications. *Tropical journal of pharmaceutical research*, 8(3), pp.265-274, 2009.
- [12] Nazeruddin, G.M., Prasad, S.R., Shaikh, Y.I. and Prasad, N.R., A Brief Review: Science at Nanoscale. *International Journal of Nanomaterials and Nanostructures*, 1(1), pp.16-32, 2015.
- [13] Myriam Ricaurd, Olivier Witschger, les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, *Revue*, Institut national de recherche et de sécurité (INRS), Septembre 2012.

Références bibliographiques

- [14] Afsset, « Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement », 2006.
- [15] A.A. AYACHI, Synthèse des nanoparticules d'oxydes métalliques pour des applications photocatalytiques solaires: cas des nanoparticules d'oxyde de fer alpha, Mémoire de master, Université EchahidHamma Lakhdar-Eloued, 2015. iv, 6.
- [16]<https://www.inrs.fr/risques/nanomateriaux/terminologie-definition.html>
- [17]<https://www.inspq.qc.ca/bise/nanotechnologies-et-sante-que-sait-des-risques>
- [18] RV. Ravishankar, BA. Jamuna, «Nanoparticles and their potential application as antimicrobials.Science against microbial pathogens.Communicating current research and technological advances.» A. Méndez-Vilas (Ed.), p.197–209, 2011.
- [19] S. Horikoshi et N. Serpone, « Introduction to Nanoparticles », in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, 1re éd., S. Horikoshi et N. Serpone, Éd. Wiley, 2013, p. 1-24. doi: 10.1002/9783527648122.ch1.
- [20] F. Greco et al, « Reprotoxicité des nanoparticules », *Gynécologie Obstétrique Fertil.*, vol. 43, no 1, p. 49-55, janv. 2015, doi: 10.1016/j.gyobfe.2014.11.014.
- [21] <https://www.lne.fr/fr/focus-classification-substances-chimiques-nanomateriaux>
- [22] GUERRICHA Maroua et SELMANE Sassia, « la synthèse verte des nanoparticules métallique de cuivre CuO par l'extrait Moringa », Université EchahidHamma Lakhdar., El Oued, 2018.
- [23] G. A. Baker, « Nanoparticles: From Theory to Application Edited by Günter Schmid », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no 47, p. 15632-15633, 2004.
- [24] Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement» AFSSET, France (2006).
- [25] G. Schmid «Nanoparticules: from theory to application » Wiley-VCH (2004).
- [26] Christian, P., Von der Kammer, F., Baalousha, M., & Hofmann, T. Nanoparticles: structure, properties, preparation and behavior in environmental media. *Ecotoxicology*, 17(5), pp.326-343, 2008.
- [27] P. Couvreur, B. Kante, M. Roland, P. Guiot, P. Bauduin, P. Speiser, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 31(5), 331(1979).
- [28] A. Illaik, Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, (2008).

Références bibliographiques

- [29] Aitken RJ, Creely KS, Tran CL. Nanoparticles: An Occupational Hygiene Review, Institute of Occupational Medicine, Health and Safety Executive (HSE), UK, Research Report 274, 113 p, 2004.
- [30] BSI. Vocabulary nanoparticles, British Standards, PAS 71: 2005, 26 p. Bureau of National Affairs, Washington D.C., 2004. Nanotechnology. Conference Report, Vol. 34, no. 42, p. 1068-1071, 2005.
- [31] ICON, Towards Predicting Nano-Biointeractions: An International Assessment of Nanotechnology Environment, Health and Safety Research Needs. International Council on Nanotechnology, Number 4, May 1, 2008, 80 p, 2008.
- [31] AFSSET, Les nanomatériaux : effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Juillet 2006, Paris, 248 p, 2006.
- [32] Ostiguy C, Lapointe G, Ménard L, Cloutier Y, Trottier M, Boutin M, AntounMonty, Normand C. Les nanoparticules : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail. Série Études et recherches, Rapport IRSST # R-455, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail, Montréal, 90 p, 2006b.
- [33] Busnaina A, 2007. Nanomanufacturing Handbook, CRC Press, 400 p. Castranova V, 2009. Pulmonary response to multi-walled carbon nanotube exposure, Proceedings of the 4th International Conference on Nanotechnology Occupational and Environmental Health, 26-29 August 2009, Helsinki.
- [34] Agarwal, H., Kumar, S.V. and Rajeshkumar, S., A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles—An eco-friendly approach. Resource-Efficient Technologies, 3(4), 2017, pp.406-413.
- [35] Saxena, A., Tripathi, R. M., Zafar, F., & Singh, P., Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous solution of Ficus benghalensis leaf extract and characterization of their antibacterial activity. Materials Letters, 67(1), 2012, pp.91-94.
- [36] Suresh, D., Nethravathi, P. C., Udayabhanu, Rajanaika, H., Nagabhushana, H., & Sharma, S. C., Green synthesis of multifunctional zinc oxide (ZnO) nanoparticles using Cassia fistula plant extract and their photodegradative, antioxidant and antibacterial activities. Materials Science in Semiconductor Processing, 31, 2015, pp.446-454.
- [37] Diallo, A., Ngom, B. D., Park, E., & Maaza, M., Green synthesis of ZnO nanoparticles by Aspalathus linearis : Structural & optical properties. Journal of Alloys and Compounds, 646, 2015, pp.425-430.

Références bibliographiques

- [38] Sharma, D., Sabela, M. I., Kanchi, S., Bisetty, K., Skelton, A. A., & Honarparvar, B., Green synthesis, characterization and electrochemical sensing of silymarin by ZnO nanoparticles: Experimental and DFT studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808, 2018, pp.160-172.
- [39] Iravani, S., Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), 2011, pp.2638-2650.
- [40] Gnanasangeetha, D. and SaralaThambavani, D., One pot synthesis of zinc oxide nanoparticles via chemical and green method. *Res. J. Mater. Sci*, 2320, p.6055, 2013.
- [41] Waris, A., Din, M., Ali, A., Afridi, S., Baset, A., Khan, A.U. and Ali, M., Green fabrication of Co and Co₃O₄ nanoparticles and their biomedical applications: A review. *Open Life Sciences*, 2021, 16(1), pp.14-30.
- [42] Thunugunta, T., Reddy, A. C., & Reddy D.C., L., Green synthesis of nanoparticles: current prospectus. *NanotechnologyReviews*, 4(4). Chapitre I Généralités 44, 2015.
- [43] Aromal, S. A., Vidhu, V. K., & Philip, D., Green synthesis of well-dispersed gold nanoparticles using *Macrotylomauniflorum*. *SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 85(1), 2012, pp.99-104.
- [44] Ingale, A.G. and Chaudhari, A.N., Biogenic synthesis of nanoparticles and potential applications: an eco-friendly approach. *J NanomedNanotechol*, 4(165), 2013, pp.1-7.
- [45] Jadoun, S., Arif, R., Jangid, N. K., & Meena, R. K., Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review. *Environmental Chemistry Letters*.19, 2020, pp.355- 374.
- [46] A. Toumiat, Croissance et propriétés optiques des nanostructures de ZnO, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie(2009).
- [47] S. Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat, Université de Grenoble, France (2012).
- [48] A. Fernandez-Perez, G. Marban, Room temperature sintering of polar ZnO nanosheets: III-Prevention, Microporous and Mesoporous Materials. 294 (2020) 109836. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109836>.
- [49] Z.L. Wang, ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 64 (2009) 33–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.02.001>.
- [50] Y. Song, F. Chen, Y. Zhang, S. Zhang, F. Liu, P. Sun, X. Yan, G. Lu, Fabrication of highly sensitive and selective room-temperature nitrogen dioxide sensors based on the ZnO nanoflowers, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 287 (2019) 191–198.

Références bibliographiques

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.146>.

[51] H. Dong, J. Zhou, S. Virtanen, Fabrication of ZnO nanotube layer on Zn and evaluation of corrosion behavior and bioactivity in view of biodegradable applications, *Applied Surface Science*. 494 (2019) 259–265. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.165>.

[52] Z. Rafiee, H. Roshan, M.H. Sheikhi, Low concentration ethanol sensor based on Graphene/ZnO nanowires, *Ceramics International*.(2020).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.111>.

[53] X. Liu, C. Chen, Mxene enhanced the photocatalytic activity of ZnO nanorods under visible light, *Materials Letters*. 261 (2020) 127127.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127127>.

[54] Y. Li, M. Wu, Y. Sun, S. Yu, High-performance flexible transparent conductive thin films on PET substrates with a CuM/AZO structure, *J Mater Sci: Mater Electron*. 30 (2019) 13271–13279. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01690-6>.

[55] S. Kanaparthi, S. Govind Singh, Highly sensitive and ultra-fast responsive ammonia gas sensor based on 2D ZnO nanoflakes, *Materials Science for Energy Technologies*. 3 (2020) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.10.010>.

[56] S.A.R. Alavi-Tabari, M.A. Khalilzadeh, H. Karimi-Maleh, Simultaneous determination of doxorubicin and dasatinib as two breast anticancer drugs uses an amplified sensor with ionic liquid and ZnO nanoparticle, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 811 (2018) 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.034>.

[57] G. Deng, Y. Zhang, Y. Yu, X. Han, Y. Wang, Z. Shi, X. Dong, B. Zhang, G. Du, Y. Liu, High-Performance Ultraviolet Light-Emitting Diodes Using n-ZnO/p-hBN/p-GaN Contact Heterojunctions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 6788–6792. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21894>.

[58] A. Wibowo, M.A. Marsudi, M.I. Amal, M.B. Ananda, R. Stephanie, H. Ardy, L.J. Diguna, ZnO nanostructured materials for emerging solar cell applications, *RSC Adv*. 10 (2020) 42838–42859. <https://doi.org/10.1039/D0RA07689A>.

[59] E.-H. Benyahia, *Caracterisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO*, Université Mentouri Constantine, 2012.

[60] T.J. Jacobsson, *Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles*, Uppsala University Sweden, 2010.

[61] Pillai, S.C., et al., The effect of processing conditions on varistors prepared from nanocrystalline ZnO. *Journal of Materials Chemistry*, 2003. **13**(10): p. 2586-2590.

Références bibliographiques

- [62] Kołodziejczak-Radzimska, A., T. Jesionowski, and A. Krysztalkiewicz, Obtaining zinc oxide from aqueous solutions of KOH and Zn (CH₃COO) 2. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2010.**44**: p. 93-102.
- [63] Wang, X., et al., Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. *Science*, 2007.**316**(5821): p. 102-105.
- [64] Ameen, S., M.S. Akhtar, and H.S. Shin, Highly dense ZnO nanowhiskers for the low level detection of p-hydroquinone. *Materials Letters*, 2015.**155**: p. 82-86.
- [65] Chen, Y. and S. Ma, Preparation and photoluminescence studies of high-quality AZO thin films grown on ZnO buffered Si substrate. *Materials Letters*, 2016.**162**: p. 75-78.
- [66] Fan, F., et al., Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates. *Materials Letters*, 2015.**158**: p. 290-294.
- [67] Parashar, U.K., P.S. Saxena, and A. Srivastava, Bioinspired synthesis of silver nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials&Biostructures (DJNB)*, 2009. **4**(1).
- [68] Mohanpuria, P., N.K. Rana, and S.K. Yadav, Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of nanoparticleresearch*, 2008. **10**(3): p. 507-517.
- [69] R. Myriam, Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise ED 6174, INRS(2014), pp.17-35
- [70] I. ZOUBIR, « Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO », mémoire de master, université de Tlemce, Algérie (2017).
- [71] A. Methia, M. Rezzoug, « Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD », mémoire de master, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, Algérie (2017).
- [72] F. FENNICHE, Synthèse et caractérisation de nanocomposites à base de polyaniline et rGO: activité photocatalytique et antibactérienne, (n.d.). Thèse de doctorat, université de Ouargla, 2023.
- [73] « Chitine et chitosane - L'Actualité Chimique ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.lactualitechimique.org/Chitine-et-chitosane>. [Consulté le: 11-sept-2018].
- [74] Onsoyen. E and Skaugrud. O, Metal recovery using chitosan. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1990: p (395-404).
- [75] Rinaudo. M, Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2006: p (603-632).

Références bibliographiques

- [76] Norsker. M, Jensen. M and Adler-Nissen. J, Enzymatic gelation of sugar beet pectin in food products. *Food Hydrocolloids*. 2000: p (237-243).
- [77] Aye K.N, Karuppuswamy. R, Ahamed. T and Stevens. W.F, Peripheral enzymatic deacetylation of chitin and reprecipitated chitin particles. *Bioresource Technology*. 2006: p (577- 582).
- [78] Koehl P. and Levitt M. (1999) A brighter future for protein structure prediction. *Nature Struct. Biol.* 6: 108-111
- [79] Etude par modélisation moléculaire des Copolymères PANI-X (X=PMMA, PS) thèse de magister LORF Ahmed
- [80] Polyméthacrylate de méthyle [en ligne]. Disponible sur : <http://fr.wikipedia.org/>> (consulté le 2 avril 2013).
- [81] M. Carrega. Matériaux polymères. Editions Dunod, Paris, 2000.
- [82] F. detrez, R.Seguela, G.Coulon, Etude des mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin : le poly (ϵ -caprolactone), 18eme congrès Français de mécanique, 27-31, 2007.
- [83] N.R.Kil deeva, G.A. Vikhoreva, L.S.Galbrikh, A.V. Mironov, G.A.Bonartstseva, P.A.Perminov, and A.N. Romashova, Preparation of biodegradable porous films for use as wound coverings, *Applied biochemistry and Microbiology*, Vol 42, N°6, 631-635, 2006.
- [84] Arnaud Mouly et Yorick Ferrez. D'une saxifrage endémique jurassienne (France), *Saxifraga giziana* (Saxifragaceae) : historique et publication de nom, January 2020.
- [85] Miller J. M. &Bohm B. A., Flavonoid va- riation in someNorth Americana Saxifragaspecies, *BiochemicalSystematics and Ecology* 8, 279-284, 1980.
- [86] Bastian C., Grogg A.-F., Carron C., Vouillamoz J., *Saxifragarotundifolia* L. : détermination du stade de récolte en fonction de la phénologie et de la phytochimie., *Revue suisse de viticulture arboriculture horticulture*, 41, (6), 2009, 363-367
- [87] V. Kumar et S. K. Yadav, « Plant-mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and their applications », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 84, no 2, p. 151-157, 2009, doi: 10.1002/jctb.2023.
- [88] K. Ahlem, « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique. », Université des Frères Mentouri, CONSTANTINE, 2018.
- [89] BENYAHIA El-Hachmi, « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO », UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, CONSTANTINE.

Références bibliographiques

- [90] H. Yaghoobian, S. Jahani, H. Beitollahi, S. Tajik, R. Hosseinzadeh, et P. Biparva, « Voltammetric Determination of Droxidopa in the Presence of Tryptophan Using a Nanostructured Base Electrochemical Sensor », *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 9, p. 109-117, juin 2019, doi: 10.33961/JECST.2018.9.2.109.
- [91] H. M. Metiaz et A. Boudiba, « SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES D'ARGENT À BASE D'EXTRAIT DES FEUILLES DE PLANTES ET ÉVALUATION DE LEUR ACTIVITÉ ANTIOXYDANT ET ANTIMICROBIENNE », these de Mester, Université de Ghardaïa, Ghardaïa, 2020.
- [92] C. Ahmed, « Elaboration et étude optique des nanocomposites à base de silicium poreux et des colorants lasers : Mise en évidence du transfert d'excitation par mémoire de polarisation », These de doctorat en physique, Faculté des sciences en Tunisie, Tunis, 2009.
- [93] S. Bhattacharjee, DLS and zeta potential - What they are and what they are not?, *J. Control. Release.* 235 (2016) 337–351. doi:10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- [94] Zeta Potential for a particle in dispersion medium, (2011). https://en.wikipedia.org/wiki/File:Zeta_Potential_for_a_particle_in_dispersion_medium.png.
- [95] Hayes, J-E., Allen, A., Brunton, N., O'Grady, M-N., Kerry, J-B. Phenolic composition and in vitro antioxidant capacity of four commercial phytochemical products: Olive leaf extract (*Olea europaea* L.), lutein, sesamol and ellagic acid. *Food Chemistry*, vol.126, 2011, pp. 948–955.
- [96] Maisetta G, Vitali A, Scorciapino MA, Rinaldi AC, Petruzzelli R, Brancatisano FL, Esin S, Stringaro A, Colone M, Luzi C, Bozzi A, Campa M, Batoni G. pH-dependent disruption of *Escherichia coli* ATCC 25922 and model membranes by the human antimicrobial peptides hepcidin 20 and 25. *FEBS J.* 2013 Jun;280(12):2842-54. doi: 10.1111/febs.12288. Epub 2013 May 9. PMID: 23587102.
- [97] A.W. Bauer, W.M.M. Kirby, T.C. Sherris, and M. Truck, (1966) Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disc method, *American Journal of Clinical Pathology*, 45, p. 493 - 496.
- [98] A.L. Barry and C. Thornsberry, Susceptibility test, diffusion test procedure, *American Journal of Clinical Pathology*, 19, p. 492 - 500. (1985).
- [99] National Committee for Clinical Laboratory Standards. Development of in vitro susceptibility testing criteria and quality control parameters. Approved guideline M23–A2. Wayne, PA: NCCLS, (2001).

Références bibliographiques

- [100] Bigdeli, F., Morsali, A. and Retalleau, Synthesis and Characterization of Different zinc (II) Oxide Nano-Structures from Direct Thermal Decomposition of ID Coordination Polymers. *Polyhedron*, 29, P. 801-806 (2010).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2009.10.027>.
- [101] Snehal Yedurkar, Chandra Maurya¹, Prakash Mahanwar, Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Ixora Coccinea* Leaf Extract—A Green Approach, *Open Journal of Synthesis Theory and Applications* > Vol.5 No.1, October 2016
- [102] L.-H. Li, J.-C. Deng, H.-R. Deng, Z.-L. Liu, L. Xin Synthesis and characterization of chitosan/ZnO nanoparticle composite membranes *Carbohydr. Res.*, 345 (2010), pp. 994-998, 10.1016/j.carres.2010.03.019.
- [103] Muthuvel A, Jothibas M, Manoharan C. Effect of chemically synthesis compared to biosynthesized ZnONPs using *Solanum nigrum* leaf extract and their photocatalytic, antibacterial and in-vitro antioxidant activity, *Nanotechnol Environ Eng* (2):103705 (2020).
- [104] Chaudhuri SK, Malodia L. Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using leaf extract of *Calotropis gigantea*: characterization and its evaluation on tree seedling growth in nursery stage, *ApplNanosci* 7:501–12 (2017).
- [105] Klimenberg J. R.; Goldfinger S. E.; Seegmiller J. E., *Ann. Intern. Med.* 62, 639, 1965.
- [106] Mirjana Koraćević-Maslak Jelena S. Katanić Stanković Jelena S. Katanić Stanković Vladimir Mihailović Vladimir Mihailović Milan Stanković Milan Stanković, ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE METHANOL LEAF EXTRACT OF *SAXIFRAGA ROTUNDIFOLIA* L., Conference: XIX SAVETOVANJE O BIOTEHNOLOGIJI At: Cacak, Serbia, 2014.
- [107] B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, A. Debut, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2014, 523869(2014)
- [108] N. O. Yakimovich, A. A. Ezhevskii, D. V. Guseinov, L. A. Smirnova, T. A. Gracheva, K. S. Klychkov, *Russ. Chem. Bull.* 57, 520(2008)
- [109] A. Watanabe, M. Kajita, J. Kim, A. Kanayama, K. Takahashi, T. Maino, Y. Miyamoto, *Nanotechnology* 20, 1(2009).
- [110] SEDIRI Khaldia, Elaboration et caractérisation des matériaux polymères naturels en vue de la libération des substances actives, thèse de doctorat, Université Ain Témouchent - Belhadj Bouchaib, 2021.

Références bibliographiques

[111] PONCE A.G; FRITZ .R; DEL VALLE . C; et ROURA .S.I. *Antimicrobial activity of oils on the native microflora of organic swiss chard*. Society of food science and technology (Elsevier). 36: 679-984, 2003.

[112] OUGUERRA, A., HIMED, L., & BARKAT, M. (2014). Étude de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle extraite des écorces de *Citrus reticulata*. *Nutrition & Santé*, 3(1), 32-39. <https://www.asjp.cerist.dz/en/article/2379>.

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique
Université de Ghardaïa
Faculté des Sciences et de la Technologie

Titre du projet:

" Production de matériaux d'emballage antibactériens et respectueux de
l'environnement."

Env-Smrt-NM-water- purification

Projet visant à obtenir un certificat d'entreprise émergente conformément à la décision
ministérielle 1275.



Le nom commercial

Plastic Biosafety

Fiche d'information

L'équipe de projet

1- équipe de supervision:

L'équipe de supervision	
Encadreur : Khane Yasmina	Spécialité Chimie analytique et environnement

2- L'équipe de travail

L'équipe de projet	Spécialité	Faculté
Debaa Soumia	Génie des procédés	Faculté des Sciences et de la Technologie
Bouzide Khadidja	Génie des procédés	Faculté des Sciences et de la Technologie

Table des matières:

Chapitre 1 : Introduction du projet

Chapitre 2 : Aspects innovants

Chapitre 3 : Analyse stratégique du marché

Chapitre 4 : Plan de production et d'organisation

Chapitre 5 : Plan financier

Chapitre 6 : Prototype expérimental initial

Chapitre 1 : Introduction du projet

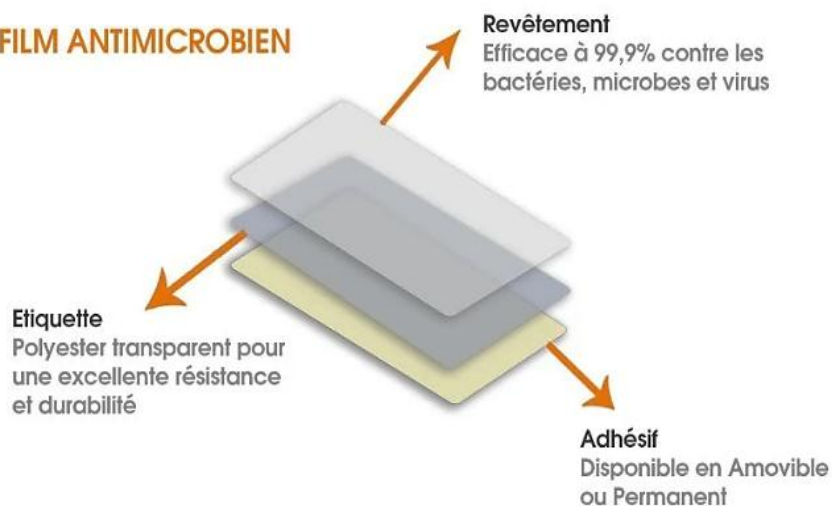
Idée du projet (Solution proposée):

Il y a deux problèmes principaux liés avec les matériaux d'emballage plastique. D'une part, ils favorisent la détérioration rapide des aliments pendant leur conservation. D'autre, ces emballages ont une durée de décomposition très longue, ce qui entraîne leur accumulation continue et réduit l'espace disponible dans les décharges. Les dernières statistiques sur les déchets plastiques confirment leur danger pour l'environnement et les humains, atteignant 353 millions de tonnes en 2019

La conservation de certains produits ne nécessite pas que l'usage du plastique... Différentes innovations en matière d'emballages durables permettent de réduire le gaspillage alimentaire et le recours au plastique.



FILM ANTIMICROBIEN



Nous avons étudié l'idée de mettre en place un projet visant à améliorer les matériaux d'emballage en les rendant antibactériens, antioxydants et biodégradables. Cette technologie prometteuse constitue une solution pour réduire les dommages environnementaux causés par les déchets polymères.

Le mélange de polymères est devenu l'une des méthodes les plus courantes pour produire de nouveaux polymères biodégradables, ayant de bonnes propriétés mécaniques et chimiques, notamment une excellente barrière à l'oxygène en exploitant la technologie nano (oxyde de zinc). Cela repose sur l'utilisation de matières premières, d'huiles essentielles ainsi que d'agents actifs extraits de plantes.

2. Valeurs proposées:

- ✚ Plusieurs efforts ont été déployés pour développer des matériaux d'emballage à partir de ressources naturelles qui répondent aux attentes des consommateurs en termes d'aliments plus sûrs et de haute qualité. Ces matériaux comprennent :
- ✚ L'utilisation de nouvelles et avancées technologies nano et de polymères ajoutés pour produire des matériaux d'emballage respectueux de l'environnement, mettant en valeur leurs effets positifs.
- ✚ Le produit final est renouvelable et biodégradable.
- ✚ La préservation de la qualité et de la sécurité des aliments en les protégeant contre la contamination bactérienne.
- ✚ La protection des aliments contre les dommages chimiques, physiques et biologiques.
- ✚ Facilité d'utilisation et faible coût de production.
- ✚ L'exploitation des résidus alimentaires (comme les coquilles de crevettes) dans la fabrication des matières premières.

Ces avancées visent à trouver des alternatives durables aux matériaux d'emballage plastique traditionnels, réduisant ainsi les impacts négatifs sur l'environnement tout en répondant aux exigences des consommateurs en matière de sécurité alimentaire.

3. L'équipe de travail

L'équipe du projet est composée des membres suivants:

Étudiant 01 : Debaa Soumia, spécialisation : Génie chimique. Le rôle de soumia consiste à superviser l'avancement du projet et s'assurer de sa réalisation conformément au plan établi. Elle peut être responsable du suivi des progrès, de la coordination de l'ordonnancement des tâches, du contrôle des ressources utilisées et de garantir la réussite du projet selon les normes requises. Elle collabore avec l'équipe du projet et prépare des rapports dans lesquels elle présente les mises à jour sur l'état du projet et son avancement.







Étudiant 02 : Bouzid Khadidja, il consiste à identifier les exigences du projet et s'assurer qu'elles sont satisfaites en fonction de ses connaissances et de son expérience dans le domaine administratif. Elle peut être responsable de l'analyse des besoins et des exigences liés au processus chimique associé au projet, de formuler des propositions et des orientations pour améliorer les opérations et augmenter l'efficacité. Elle peut également travailler sur le suivi de la qualité des matériaux et des laboratoires utilisés dans le projet et s'assurer de l'application des procédures correctes et des normes techniques.

Encadreurs: Khane Yasmina, spécialité : doctorat chimie analytique et l'environnement. Son rôle est le suivi des procédés de synthèse chimique et d'amélioration de produit est d'apporter une expertise et un soutien technique aux membres de l'équipe. Elle aide à définir les méthodologies expérimentales, à concevoir les expériences et à analyser les résultats obtenus.

4. Les objectifs du projet

- Nous visons à devenir le numéro 1 de notre produit au niveau local d'ici 4 ans.
- Nous visons à atteindre une part de marché estimée à 35 % à l'échelle nationale.

5. Un calendrier pour la réalisation du projet:

7	6	5	4	3	2	1			
					✓	✓	Les études préliminaires comprennent la sélection de l'emplacement de l'unité de production et la préparation des documents requis.		1 2
				✓	✓		Demande d'approvisionnement à l'étranger		
			✓	✓	✓		Construction d'un siège de production.		3
		✓	✓	✓			Installation des équipements.		4
	✓						Acquisition des matières premières.		5
✓							Début de la production du premier produit.		6

Chapitre 2 : les aspects innovants.

1. Nature des innovations :

Les aspects innovants de notre projet sont les suivants :

- Il s'agit du premier projet en Algérie à produire des films plastique biodégradable et antibactérienne avec une double fonctionnalité.
- Nous cherchons à améliorer la capacité d'utilisation dans différents secteurs pour lutter contre les infections bactériennes, tels que l'emballage alimentaire et hospitalier.
- Nous envisageons d'ajouter des produits naturels tels que des antioxydants issus de plantes médicinales, des huiles essentielles et des nanoparticules de ZnO synthétisées selon une méthode écologique.

2. Domaines d'innovation

Les aspects innovants de notre projet sont les suivants :

- Première entreprise en Algérie à utiliser la technologie des nanoparticules dans le processus de production des films plastiques antimicrobienne.
- Vente des nanoparticules en tant que produit supplémentaire.
- Produit vert, amélioré et durable

Chapitre 3 : Analyse stratégique du marché

1. Offre du secteur de marché

Le marché potentiel des films plastiques antibactériens est considérable. Avec une demande croissante pour des solutions d'emballage plus hygiéniques, ces films offrent une solution attrayante pour divers secteurs tels que l'industrie alimentaire, médicale et pharmaceutique.

Dans l'industrie alimentaire, les films plastiques antibactériens peuvent aider à prolonger la durée de conservation des aliments en réduisant la croissance bactérienne et en préservant leur fraîcheur. Ils offrent une barrière protectrice contre les contaminations microbiennes, contribuant ainsi à améliorer la sécurité alimentaire.

Dans le domaine médical, ces films peuvent être utilisés dans la fabrication d'emballages pour les instruments médicaux, les dispositifs médicaux, les pansements et autres produits nécessitant une protection contre les infections bactériennes.

Le secteur pharmaceutique peut également bénéficier de l'utilisation de films plastiques antibactériens pour l'emballage de médicaments sensibles aux contaminants microbiens.

2. Mesures d'intensité de la concurrence

La production d'un produit concurrentiel aux entreprises de production d'emballages est un défi important. Sur le marché algérien, il existe de nombreux concurrents qui fabriquent des produits d'emballage à base de polymère.

- Leurs points forts sont leur ancienneté sur le marché et la force et la réputation de leur marque.
- Leurs points faibles résident dans l'utilisation de matériaux qui nuisent à l'environnement en raison de la présence de composés difficiles à décomposer (déchets plastique non dégradables)
 - ✓ Il est essentiel que le nouveau produit soit sûr et respectueux de l'environnement, ce qui constitue un avantage concurrentiel fort. Le produit doit être conçu de manière à surpasser les concurrents en termes de qualité, de performance et d'impact environnemental.
 - ✓ Il est également important de sensibiliser les clients et le marché aux avantages du nouveau produit et à son impact positif sur la santé et l'environnement. Une stratégie de marketing et de

communication efficace peut être un élément clé pour atteindre le succès et surpasser les concurrents.

- ✓ De plus, le développement du produit doit être basé sur les recherches et les avancées récentes dans le domaine de la technologie des matériaux et des matériaux de remplacement respectueux de l'environnement. L'investissement dans l'innovation et le développement peut être la clé pour atteindre un avantage concurrentiel et répondre aux attentes des clients sur le marché algérien.

En fin de compte, la production d'un produit concurrentiel aux entreprises de production d'emballages sur le marché algérien exige un engagement envers la qualité, la sécurité et la durabilité, ainsi que la satisfaction des besoins des clients de manière innovante et respectueuse de l'environnement.

a. Les stratégies marketing

Parmi les bonnes méthodes de marketing, on trouve:

- ❖ Conclure des accords avec des magasins : il est possible de collaborer avec des magasins pour distribuer et exposer les produits de l'entreprise, ce qui augmente leur présence sur le marché et accroît la notoriété de la marque.
- ❖ Créer un autocollant pour la voiture : placer des autocollants sur la voiture avec le nom de l'entreprise, la nature de l'activité, les coordonnées et l'adresse de l'entreprise peut être un moyen efficace de promouvoir l'entreprise lors des déplacements et d'encourager les gens à communiquer et à s'informer.
- ❖ Concevoir une grande enseigne : installer une grande enseigne qui met en évidence la marque du projet peut attirer l'attention des passants et des clients potentiels.
- ❖ Rechercher de nouveaux clients grâce aux représentants commerciaux : il est possible de charger des représentants commerciaux de rechercher de nouveaux clients et de promouvoir les produits directement auprès d'eux, ce qui contribue à augmenter le nombre de clients et les ventes.

Matériaux stimulateurs de croissance végétale par nanotechnologie.

- ❖ Visiter différents clients pour présenter l'idée de fourniture de produits d'emballage : des visites chez différents clients permettent de présenter l'idée de fournir des produits d'emballage, ce qui aide à établir des relations solides avec les clients et à élargir la base de clients.
- ❖ Créer un site web : la création d'un site web pour présenter les produits et fournir des informations détaillées sur l'entreprise permet d'avoir une présence en ligne et facilite la recherche des produits et la communication avec l'entreprise.
- ❖ Lancer une campagne publicitaire dans les magazines locaux : il est possible de promouvoir l'entreprise en lançant une campagne publicitaire dans les magazines locaux.
- ❖ Fournir ce dont les clients ont besoin à des prix réduits : il est important de proposer aux clients ce dont ils ont besoin à des prix réduits, ce qui peut constituer un facteur incitatif pour attirer de nouveaux clients et fidéliser les clients existants.
- ❖ Veiller à la satisfaction des clients : il est essentiel de veiller à la satisfaction des clients en offrant un excellent service client et en répondant à leurs besoins et préoccupations.
- ❖ Photographier les produits et les afficher sur les réseaux sociaux : prendre des photos des produits et les afficher sur les réseaux sociaux est un moyen efficace de les promouvoir et d'atteindre un large public.
- ❖ Lancer une campagne publicitaire avec des affiches et les distribuer sur les principales routes : lancer une campagne publicitaire avec des affiches et les distribuer sur les principales routes peut permettre de toucher un large public et de renforcer la notoriété de la marque.

Chapitre 4 : Plan de production et d'organisation

1. processus de production

a/ La fabrication des films antimicrobienne biodégradable passe par plusieurs étapes afin d'obtenir un produit final hautement performant et efficace. Les principales étapes du processus de production sont les suivantes :

Acquisition des matières premières : Fourniture de tous les matériaux de base, tels que :

- Acide Ascorbique
- PMMA
- polycaprolacton
- Acide Acitique
- Chitosane
- Huile de citrone
- NaOH
- Zinc acétate di-hydrate
- éthanol

b/ La phase de fabrication :

➤ Après avoir acquis les matières premières et équipé l'usine avec tous les équipements nécessaires, nous entamons la phase de fabrication des particules nanométriques selon le schéma suivant :

➤ Préparation des réactifs : Les réactifs nécessaires à la synthèse des particules nanométriques sont préparés avec précision selon les spécifications requises.

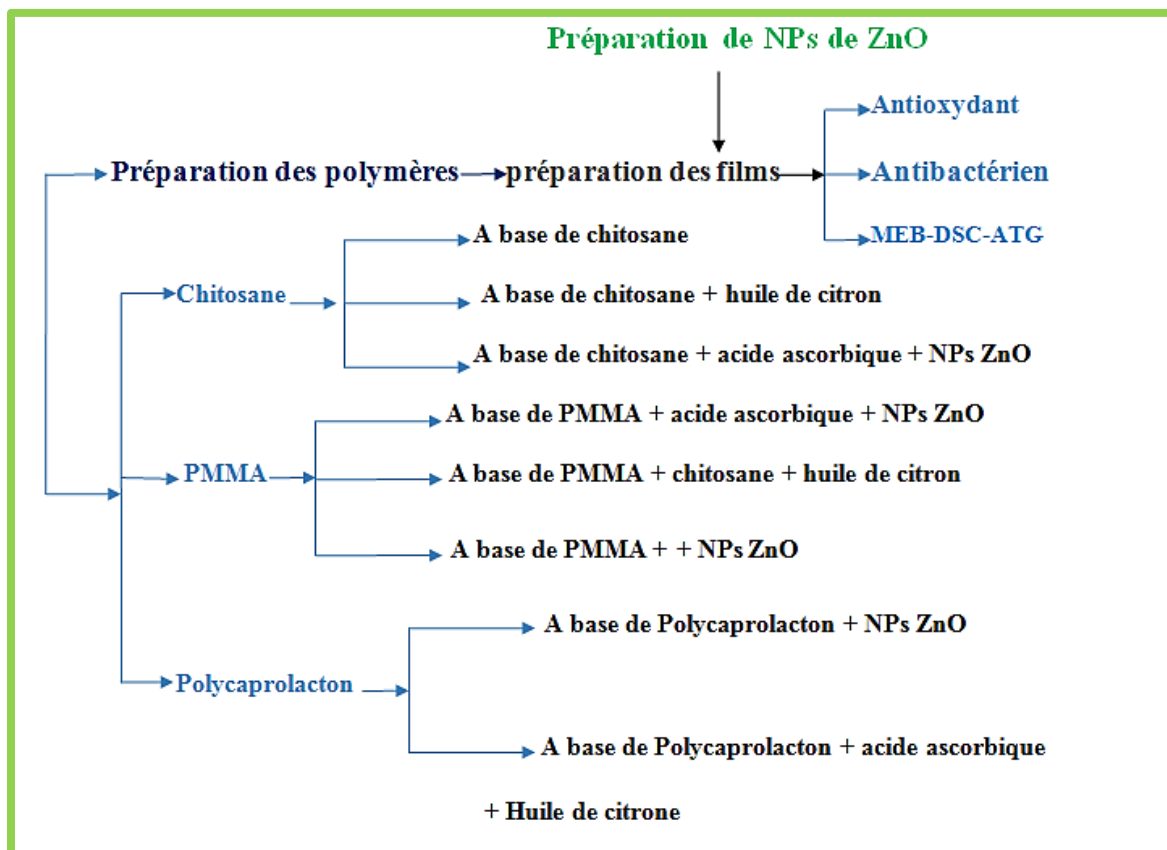
➤ Synthèse des particules nanométriques : Les réactifs sont mélangés et soumis à des conditions de réaction contrôlées, telles que la température, la pression et le temps, pour favoriser la formation des particules nanométriques désirées.

➤ Purification des particules : Les particules nanométriques obtenues sont purifiées pour éliminer les impuretés et les résidus de réaction, garantissant ainsi la qualité du produit final.

➤ Formulation des composites : Les particules nanométriques sont ensuite incorporées dans une matrice appropriée pour former les composites nanocomposites.

➤ Moulage et mise en forme : Les composites nanocomposites sont moulés et façonnés selon les spécifications requises, que ce soit sous forme de films, de membranes, d'éponges, etc.

- Contrôle qualité : Chaque lot de produits est soumis à un contrôle qualité rigoureux pour s'assurer de sa conformité aux normes et garantir la fiabilité et la performance du produit final.
- Adaptation du produit : Nous offrons la possibilité de vendre les produits finals et semi-finis en fonction de la demande et des besoins des clients. Nous le proposons sous forme de poudre (particules nanométriques) ainsi que sous forme d'éponges, après son application sur les substrats.
- Emballage et conditionnement : Une fois la fabrication terminée et la qualité du produit vérifiée, nous procédons à son emballage et à son conditionnement afin de le préparer pour la commercialisation et la consommation. Les produits sont conditionnés et emballés de manière appropriée, prêts à être distribués sur le marché.



2. Approvisionnement:

Politique d'achat :

Nous traitons directement avec les fabricants dans le processus d'achat, ce qui nous permet de bénéficier d'un fournisseur permanent avec un prix négociable. Cela nous permet également

d'établir des engagements solides avec l'entreprise fournissant des équipements avancés en termes de formation et de maintenance.

Principaux fournisseurs :

Sociétés de fabrication de matières premières.

Propriétaires de fermes.

Importateurs.

Méthode de paiement :

Le paiement pour les équipements et les fournitures se fait en totalité.

Le paiement est échelonné, avec un acompte et le solde à la réception de la commande.

Paiement par carte bancaire.

Main-d'œuvre :

Les travailleurs jouent un rôle essentiel dans le projet de production de matériaux intelligents en nanotechnologie. Le projet nécessite une équipe compétente capable d'exécuter différentes tâches, notamment :

Gestion et planification :

Définir les objectifs du projet et élaborer des plans pour les atteindre.

Organiser et planifier les opérations et les ressources.

Suivre l'avancement du projet et prendre les mesures nécessaires pour l'améliorer.

Équipe de recherche :

Réaliser des études et des recherches pour améliorer et développer le produit.

Analyser les données et évaluer l'efficacité des matériaux et leur impact sur le traitement.

Développer de nouvelles technologies et proposer des solutions innovantes dans le domaine du traitement.

Techniciens et ingénieurs :

Utiliser les équipements et les appareils utilisés dans le processus de production.

Effectuer la maintenance des équipements et effectuer les réparations nécessaires.

Surveiller les conditions de production telles que la température et la pression, et garantir un fonctionnement correct.

Travailleurs qualifiés :

Préparer les matières premières et effectuer les opérations de préparation et de production.

Suivre les opérations et garantir la qualité et l'efficacité.

Respecter les procédures de sécurité pendant le travail.

Équipe de qualité et de contrôle de la qualité :

Effectuer des tests de qualité sur les produits et les matériaux utilisés.

Surveiller les normes et les spécifications et veiller à leur conformité.

Analyser les données et fournir des rapports sur la qualité des produits.

Équipe de sécurité et environnement :

Appliquer les mesures de sécurité pour protéger les travailleurs.

Identifier les causes des accidents, fournir des rapports et appliquer les améliorations nécessaires pour éviter leur répétition.

Fournir des recommandations pour améliorer les procédures de sécurité.

Fournir des équipements de protection et des outils appropriés aux travailleurs.

Effectuer des inspections et des entretiens réguliers des équipements de sécurité.

Équipe marketing et vente :

Analyser le marché et les besoins des clients en matière de traitement des eaux et des huiles usées.

Développer des stratégies de marketing et de promotion pour les particules nanométriques.

Négocier et conclure des accords de vente avec les clients et les partenaires.

L'équipe de support technique :

Fournir un support technique et des conseils aux clients pour l'utilisation et l'application des particules nanométriques.

Résoudre les problèmes et répondre aux questions techniques.

Fournir une formation et des ateliers pratiques aux clients et aux partenaires.

L'équipe de gestion des relations :

Construire et renforcer les relations avec les fournisseurs et les partenaires commerciaux.

Négocier les conditions des contrats et gérer les relations commerciales.

Suivre la satisfaction des clients et travailler pour répondre à leurs besoins.

L'équipe de recherche et développement :

Effectuer des recherches et des développements pour améliorer les techniques de traitement et développer de nouveaux produits.

Explorer les avancées scientifiques et technologiques dans le domaine de la nanotechnologie.

Collaborer avec des institutions académiques et de recherche pour échanger des connaissances et innover.

Les partenariats clés :

Nos partenaires clés dans notre projet sont les fournisseurs de matières premières, les sociétés de produits chimiques, les sociétés technologiques, ainsi que les laboratoires de recherche et développement dans le domaine des nouvelles technologies nano, et également les entreprises spécialisées dans le domaine de la purification.

Les organismes gouvernementaux et les institutions connexes : Il peut être nécessaire de coopérer et de communiquer avec les organismes gouvernementaux concernés par le domaine de la purification, de la préservation de l'environnement et des ressources en eau.

Chapitre 5 : Plan financier

1. Les coûts et les charges:

a. **Les coûts du projet:** Les coûts du projet se répartissent comme suit :

Les coûts et charges : Pour déterminer les coûts et charges d'un projet de vente de produits stimulants pour la croissance des plantes, soutenus par la technologie nano, nous nous appuyons sur :

Coûts des matières premières : Cela comprend le coût d'obtention des substances stimulantes et des nanomatériaux utilisés dans la fabrication des produits. Il faut prendre en compte les prix des matières premières, ainsi que les coûts de transport et de stockage.

Coûts de recherche et développement : Cette technologie peut nécessiter des coûts supplémentaires de recherche et développement, car il est nécessaire de travailler sur le développement de la composition des produits et de les tester pour garantir leur efficacité. Ces coûts peuvent inclure l'emploi d'experts et l'utilisation d'équipements de laboratoire avancés.

Coûts de fabrication : Une fois la formule finale des substances stimulantes soutenues par la technologie nano développée, il sera nécessaire de déterminer comment les fabriquer en quantités suffisantes pour la vente. Il faut prendre en compte les coûts d'achat et de maintenance des équipements, ainsi que les coûts énergétiques.

Distribution et expédition : Les coûts de distribution et d'expédition doivent être pris en compte pour livrer les produits aux clients. Il peut être nécessaire de mettre en place un réseau de distribution, d'assurer les moyens de transport et de prendre en compte les coûts d'expédition et d'assurance.

Marketing et ventes : Les coûts de marketing, de publicité et de ventes doivent être pris en compte pour attirer les clients et augmenter les ventes.

Coûts administratifs : Les coûts administratifs doivent être pris en compte.

Sources d'approvisionnement :

Entreprises de production de matières premières, importateurs de matières premières, agriculteurs.

Moyens de récupération des fonds :

Vente des produits.

Location d'équipements et de machines.

Publicités.

Fabrication des films alimentaires.

Licences.

Coût de production 24 films de 2 mètre pendant 3 jours dans labo.

	nombre	Prix
Matières premières	-	600
Équipements de laboratoire et de protection	-	800
Électricité, eau et gaz	-	300
Coûts de transport	-	400
Coûts de main-d'œuvre	02	6.400
Coûts du bâtiment		500
Totale	-	8.000

Les revenus	Auqlité	Prix(DZ)
ZnO	12g	2400
PMMA	9g	6.714
Polycaprolactone	6g	0.8136
Chitosane	3g	0.398
Huile	-	200
Totale	-	2607.9256

b. Méthodes et sources de financement :

- Prêt bilatéral : Nous envisageons de solliciter un prêt auprès d'une institution financière pour couvrir une partie des coûts du projet. Cela nous permettra de disposer des fonds nécessaires pour l'acquisition des équipements et des matières premières, ainsi que pour le démarrage des opérations.
- Prêt trilatéral : En plus du prêt bilatéral, nous explorons également la possibilité d'obtenir un prêt trilatéral, impliquant la participation d'un autre partenaire financier, pour renforcer davantage notre capacité financière et soutenir la croissance du projet.
- Accès à un partenariat avec un investisseur externe : Nous sommes ouverts à la possibilité de nouer un partenariat avec un investisseur externe qui partagerait notre vision et notre mission. Cela pourrait inclure un investissement en capital ou d'autres formes de collaboration financière.

c. Méthode de récupération des fonds :

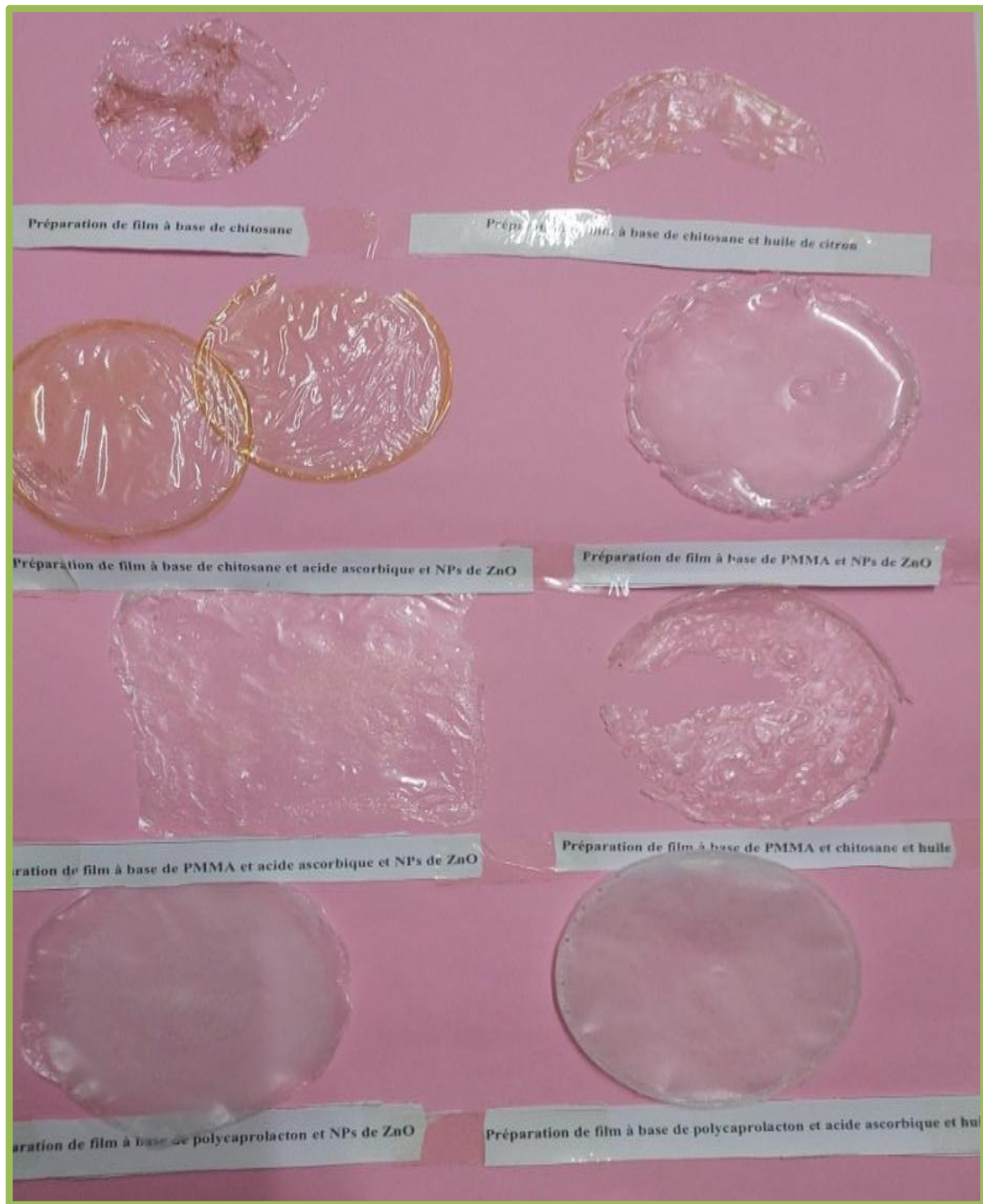
- Vente des produits finis et semi-finis : Nous prévoyons de commercialiser nos produits finis ainsi que des produits semi-finis afin de générer des revenus.
- En offrant des produits de haute qualité, nous visons à attirer et fidéliser une clientèle solide, ce qui contribuera à la récupération de notre investissement initial et à la rentabilité continue de notre entreprise.

Chapitre 6 : Le prototype expérimental

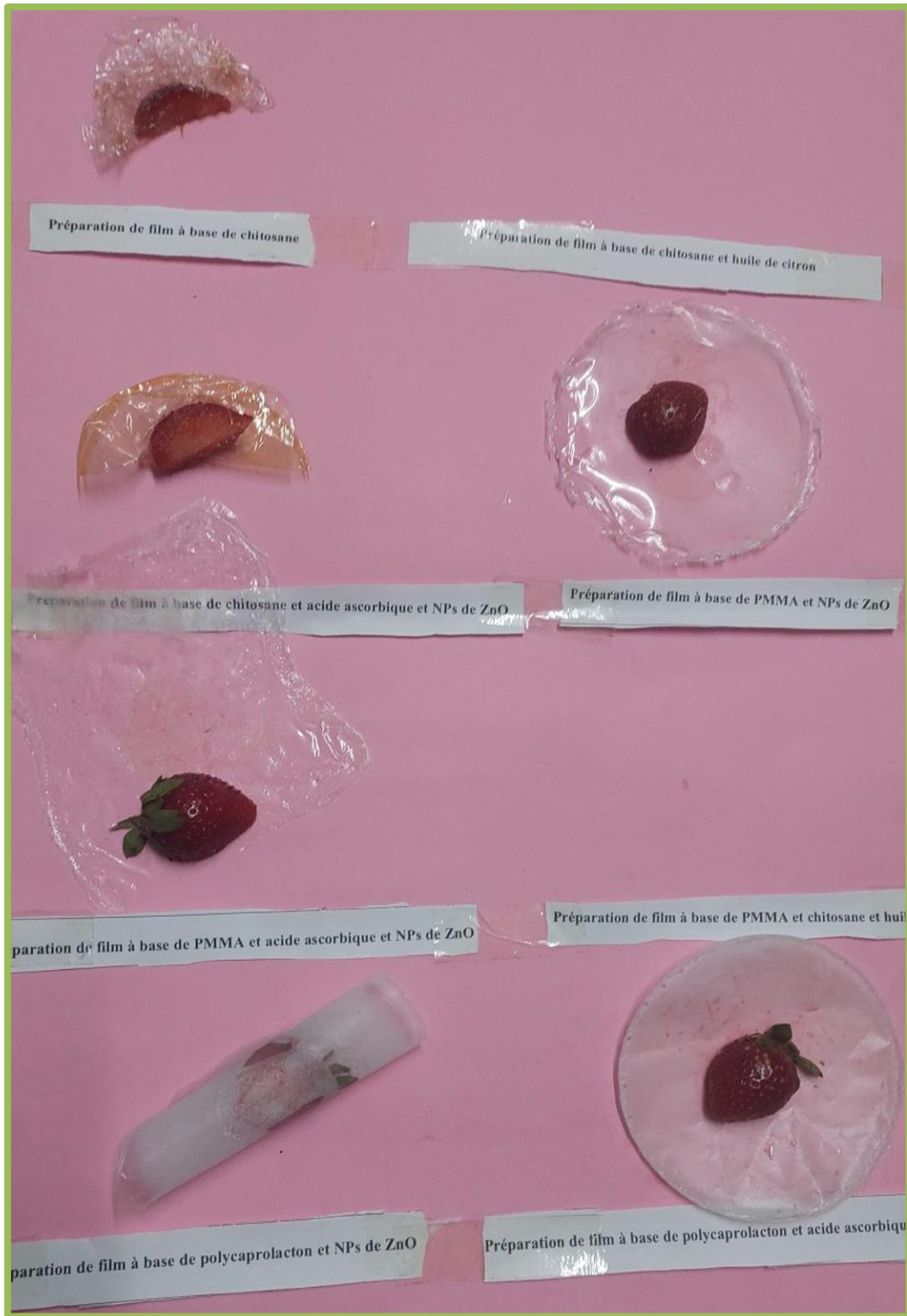
Un prototype est une copie initiale d'un produit ou d'un service qui est fabriqué et utilisé comme base de développement dans le but de commercialiser officiellement le produit fini sur le marché. De manière générale, l'utilisation de nanoparticules dans la production de matériaux d'emballage implique plusieurs étapes principales. Cela commence par la conception des propriétés requises des nanoparticules, suivie de leur préparation à l'aide de diverses technologies. Ces particules sont ensuite appliquées dans l'amélioration et le développement de l'efficacité des matériaux d'emballage, où leurs performances sont surveillées et évaluées par des analyses et des caractérisations. S'il ne répond pas aux critères requis, le procédé est optimisé et développé afin d'obtenir un modèle final qui atteint les performances souhaitées. Les nanoparticules utilisées dans la production de matériaux d'emballage bénéficient de leur capacité à préserver et à protéger les aliments des bactéries et de l'oxydation (détérioration et pourriture), tout en faisant face à certains défis techniques et économiques. L'utilisation de nanoparticules représente un domaine prometteur pour améliorer la qualité des plastiques et préserver l'environnement.



Nano Particule ZnO










Les différents films



Applications des films

Attachment No. 04: Business Model Template

<p><i>Projet d'industrie cinématographique pour l'emballage et l'emballage</i></p>				
<p>Partenariats clés</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Fournisseurs tels que les restaurants, les agriculteurs et les entreprises chimiques. - Incubateur d'entreprises de l'Université. 	<p>Principales activités</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Achat et préparation des matières premières - Production - Stockage - Répartition - Vente 	<p>Valeurs proposées</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Le produit est un film alimentaire - Antioxydant Antibactérien - Biodégradable au fil du temps - Souple - Non toxique - Facile à utiliser Le coût de production est faible 	<p>Relation avec les clients</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Le juste prix - Excellente qualité - Communication continue par e-mail, voix ou face à face - Discuter de toutes les questions 	<p>Segments de clientèle</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Usines d'emballage - Usine pharmaceutique - Compagnies de téléphone - Les Restaurants - Supermarchés; - Cafés - Usines laitières - Magasins de jus
<p>Structure des coûts</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Matières premières - D'œuvre - Coûts d'emballage - coûts de main - Coûts d'électricité et d'entretien 	<p>Sources de revenus</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Le prix du produit est sujet à changement - Vente de matières premières - Licences - Publicité - Paiement directement ou via ccp 			



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة غرداية
حاضنة الاعمال الجامعية



رقم 62/الحاضنة/2023

شهادة توطين / تحضين " مشروع مبتكر ضمن قرار 1275 "

أنا الممضي اسفله، السيد: طويطي فريد، مدير حاضنة الأعمال الجامعية لجامعة غرداية الكائن مقرها الاجتماعي بالقطب 3 بجامعة غرداية، غرداية 47000. أشهد أن الطالب /الطالبة التالية اسمائهم:

الاسم واللقب	تاريخ ومكان الزيداد	رقم لسجيل الطالب	الطور الدراسي	التخصص	الكلية
ضبيع سميرة	1999/11/08 زلغانة - غرداية	171739090786	ماستر سنة ثانية	هندسة الطرائق	العلوم و التكنولوجيا
بوزيد خديجة	1980/11/15 مثللي - غرداية	1901950734	ماستر سنة ثانية	هندسة الطرائق	العلوم و التكنولوجيا

تحت اشراف الأستاذ / الاماتذة التالية اسمائهم

الاسم واللقب	الرتبة	التخصص	الكلية
خان ياسمينة	أستاذ محاضر أ	هندسة الطرائق	العلوم و التكنولوجيا

تم احتضانه على مستوى حاضنة الاعمال لجامعة غرداية خلال السنة الجامعية 2023/2022 بمشروع تحت اسم : انتاج مواد تغليف مضاد للبكتيريا وبيبي (Env-NM- Edible. antibacterial-film) تمت هذه الشهادة بطلب من المعني للإدلاء بها في حدود ما يسمح به القانون.

حرر في جامعة غرداية، بتاريخ : 02/04/2023

مدير الحاضنة

مسؤول حاضنة الأعمال
طويطي فريد



CERTIFICATE

Of

PARTICIPATION

Debaa soumia

has participated in 1st International Conference on Scientific and Innovative Studies ICSIS

On April 18-20, 2023 : Konya, Turkey

**PAPER
TITLE**

*Preparation, characterization and mechanical testing of chitosan/TiO₂
film nanocomposite*

PRESENTATION TYPE

Oral



**ICENSOS 2023 CONFERENCE CHAIRMAN
Asst. Prof. Dr. Umut ÖZKAYA**

A blue ink signature is written over the name of the conference chairman, Umut Özkaya, in the bottom right corner of the certificate.

CERTIFICATE

Of

PARTICIPATION

Bouzid Khadîdja

has participated in 1st International Conference on Scientific and Innovative Studies ICSIS

On April 18-20, 2023 : Konya, Turkey

PAPER
TITLE

*Preparation, characterization and mechanical testing of chitosan/TiO₂
film nanocomposite*

PRESENTATION TYPE

Oral



ICENSOS 2023 CONFERENCE CHAIRMAN
Asst. Prof. Dr. Umut ÖZKAYA

A blue ink signature of the conference chairman, Asst. Prof. Dr. Umut Özkaya.