

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Réalisé par

BELKACEM Raouia
BOUALI Lydia Serine

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Elaboration de films alimentaires biodégradables à
partir de déchets agroalimentaires, avec intégration
d'un système de détection colorimétrique**

Soutenu le 29/06/2026

Devant le jury :

M ^{me} . HAMMACHE	Fadila	MCA	UAMO	Présidente
M ^{me} . GHEBRID	Nassima	MCB	UAMO	Examinatrice
M. SAHNOUNE	Mohamed	MCA	UAMO	Encadrant
M ^{me} . IGGUI	Kahina	MCA	UAMO	Co-Encadrante

Année Universitaire : 2025/2026



نموذج التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث.

انا الممضي اسفله،

السيد(ة) *Bouali Lydia Serine* الصفة: طالب (ة)

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية: *11003031200141000* والصادرة بتاريخ: *2023-08-13*

المسجل(ة) / بكلية العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث(مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).

عنوانها: *elaboration des films alimentaires biodegradables
a partir des déchets agroalimentaires avec integration
d'un systeme de detection colorimetrique et antimicrobienne*
تحت إشراف الأستاذ(ة): *Sahnoun Mohamed*

أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة في
انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: *21/06/2026*

توقيع المعني(ة)

رأي هيئة مراقبة السرقة العلمية:

13,8

النسبة:





نموذج التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث.

انا الممضي اسفله،

السيد(ة) Belkacem Ravoia الصفة: طالب (ة)

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية 1100203460018100 والصادرة بتاريخ 28.08.2023

المسجل(ة) // بكلية العلوم التطبيقية قسم هندسة الطرائق

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث(مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).

عنوانها: Elaboration des films alimentaires biodégradables

à partir de déchets agroalimentaires avec intégration d'un système de détection colorimétrique et antimicrobienne

Sahraoui Mohamed

تحت إشراف الأستاذ(ة):

أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة في
انجاز البحث المذكور أعلاه.

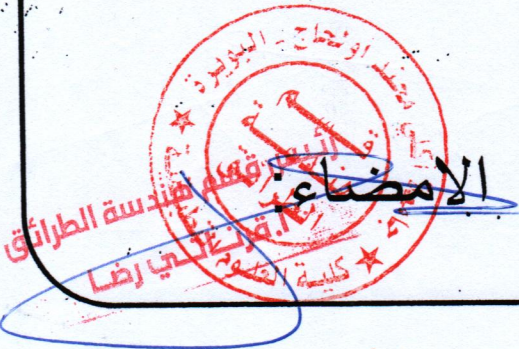
التاريخ: 21/06/2026

توقيع المعني(ة)

رأي هيئة مراقبة السرقة العلمية:

13,8 %

النسبة:





Faculté SNV Université Bouira

 **Detectia**

RAPPORT D'ANALYSE

NOM DU DOCUMENT

Mémoire Belkacem_Bouali.pdf

SOUIS PAR

Département Génie des Procédés FSSA Enseignant

TYPE D'ANALYSE

Usage universitaire

DATE DE SOUMISSION

2026-06-21

ÉTUDIANT CONCERNÉ

Belkacem_Bouali

13.8 %

TAUX GLOBAL DE SIMILARITÉ

● Similarité Forte (13.8%) ● Texte Original (86.2)

SOURCES IDENTIFIÉES

166

Internet

157

Base Detectia

9

Dépôt Institutionnel

0

CITATIONS & RÉFÉRENCES

1.12%

Juridique (Lois)

0.5%

Religieux (Textes sacrés)

0%

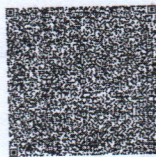
Autres

0.6%

AVIS LÉGAL

Ce document est un rapport technique généré automatiquement par la plateforme Detectia. Il ne constitue pas à lui seul une preuve de plagiat. L'interprétation des résultats incombe aux instances académiques compétentes, conformément à l'arrêté N° 1082 du 27 Décembre 2020 fixant les règles relatives à la prévention et la lutte contre le plagiat

Signature Numérique



REF: lwe4jg-346079

Cachet et Signature





REMERCIEMENT

*Avant tout, nous tenons à remercier Dieu le Tout-Puissant de nous avoir accordé la santé,
La force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.*

*Nous adressons nos plus sincères remerciements à notre encadrant, M. Mohamed Sahnoune,
pour son accompagnement, ses précieux conseils, sa disponibilité et son soutien tout au long
de la réalisation de ce mémoire.*

*Nos remerciements vont également à notre co-encadrante, Mme Iggui Kahina, pour son aide,
ses orientations pertinentes et son encouragement durant ce projet.*

*Nous remercions chaleureusement les membres du jury, Mme Hammache Fadila,
présidente du jury, et Mme Ghebrid Nassima, examinatrice, qui nous font l'honneur
d'évaluer ce travail. Leur regard critique, leurs remarques pertinentes et leur bienveillance
constituent pour nous un privilège ainsi qu'une véritable source d'enrichissement et de
valorisation de notre parcours académique.*

*Nous remercions chaleureusement les ingénieurs du laboratoire de Génie Chimique, et plus
particulièrement Mme Bouras Farida, pour leur disponibilité, leur accueil et leur précieuse
assistance technique tout au long de nos travaux expérimentaux.*

*Nous adressons également un remerciement tout particulier à M. Boucelkha Ali pour son
aide précieuse et son accompagnement lors de la réalisation des tests microbiologiques.*

*Enfin, nous remercions toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à
l'aboutissement de ce travail et nous ont apporté leur soutien tout au long de cette expérience.*

À tous, nous exprimons notre profonde reconnaissance et notre sincère gratitude



【 وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ 】

Dédicace

Tout d'abord, je dédie ce travail à moi-même, pour les efforts fournis, la persévérance et la détermination durant mon parcours académique.

Je le dédie également à mes chers parents, ma mère et mon père, qui ont toujours été ma source de soutien et d'encouragement.

À mes frères : Hamza, Ahmed et Yacoub, pour leur soutien et leur présence.

Je n'oublie pas mes chères grand-mères Saadia et Fatima, ainsi que toutes mes tantes maternelles et paternelles, mes oncles maternels et paternels et leurs épouses, ainsi que toutes mes cousines.

Je dédie également ce travail à ma collègue de travail Raouia, en reconnaissance de son soutien et de son encouragement.

À toutes les personnes qui m'ont soutenue et qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, je dédie cette réussite avec toute ma gratitude.

LYDIA SERINE



(يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ)

Dédicace

Je dédie ce travail

À moi-même, pour tout le chemin parcouru, les efforts constants fournis, les nuits de travail, les moments de doute et de fatigue surmontés avec patience et détermination. Ce parcours représente pour moi une expérience de croissance personnelle et de maturité.

À ma mère, la personne la plus chère à mon cœur, pour ses sacrifices infinis, son amour inconditionnel, sa tendresse et ses prières qui ont été ma plus grande force dans chaque étape de ma vie. Sans elle, rien de tout cela n'aurait été possible.

À mon père, l'homme le plus fort et le plus patient de ce monde, pour son soutien, sa sagesse et ses conseils précieux qui m'ont appris à rester forte et persévérante face aux difficultés.

À la mémoire de ma chère sœur ASMA, qu'Allah lui accorde Sa miséricorde et lui ouvre les portes du paradis. Son absence reste douloureuse, mais son souvenir continue de m'accompagner et de me donner de la force.

À mes frères et sœurs, pour leur amour, leur soutien et leur présence dans tous les moments de ma vie.

À ma grand-mère Dahbia, symbole de douceur et de bénédiction, pour son affection et ses prières.

À mes tantes maternelles, pour leur bienveillance et leur soutien moral

À toute **ma famille paternelle et maternelle**, pour leur encouragement et leur présence constante.

Et enfin **à mon binôme SERINE**, pour son aide précieuse, sa collaboration, son esprit d'équipe.

RAOUIA

Liste des abréviations

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

CLSI: Clinical Laboratory Standards Institute

DAA : Les déchets agroalimentaires

DPn : Degrés de polymérisation

DPPH :(2,2-diphényol-1-picrylhydrazyle (α , α -diphénol- β -picrylhydrazyle))

EUCAST: European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing

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

GES : Gaz à Effet de Serre.

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée

PE : Polyéthylène

PET : Polyéthylène téréphtalate

PLA : Acide polylactique

PP : Polypropylène

ROS : Reactive Oxygen Species (Espèces Réactives de l'Oxygène)

TPS: Thermoplastic Starch (Amidon Thermoplastique)

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

ZnO : Oxyde de zinc

Liste des figures

Figure I-1 : Exemples d'emballage alimentaire	3
Figure I-2 : Exemples d'emballage rigide	5
Figure I-3 : Exemples d'emballage semi-rigide	6
Figure I-4 : Exemples d'emballage souple.	6
Figure I-5 : Les anthocyanes (sources naturelles et forme en poudre)	10
Figure I-6 : Exemple des déchets agroalimentaires.....	15
Figure I-7 : Structure de l'amylose.....	20
Figure I-8 : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.	20
Figure I-9 : Schéma du mécanisme de plastification.	21
Figure I-10 : Structure moléculaire de la cellulose.	22
Figure I-11 : Exemple de dérivés de la cellulose.	22
Figure I-12 : Formation d'acétate de cellulose.	23
Figure II-1 : Extraction d'anthocyanine à froid.....	25
Figure II-2 : Extraction d'anthocyanine par chauffage.	25
Figure II-3 : Lyophilisateur.	26
Figure II-4 : Les étapes de préparation de l'amidon	26
Figure II-5 : Préparation d'un film à base d'amidon.....	27
Figure II-6 : Les étapes de préparation d'un film d'acétate de cellulose.....	28
Figure II-8 : Spectroscopie infrarouge.	31
Figure II-9 : Façon de coulage et d'étalement des bactéries.	32
Figure II-10 : Courbe d'étalonnage établie avec l'acide gallique.	33
Figure II-11 : Courbe d'étalonnage de la quercétine	34
Figure II-12 : Réduction du radical DPPH par un antioxydant.	35
Figure II-13 : Protocole de préparation et réalisation du test anti-radicalaire au DPPH.....	35
Figure III-1: Évolution de l'absorbance en fonction de la température.....	39
Figure III-2 : Variation de la couleur et des structures moléculaires des anthocyanes en fonction du pH.....	40

Figure III-3: Spectres UV-Visible des films Am, Am/Anth, Am/Anth/Zno.....	46
Figure III-4 : Spectres UV-visible des films Ac, Ac/Anth, Ac/Anth/Z.....	47
Figure III-5 : Spectres IRTF des films amidon et Am/Anth et amidon/ZnO	48
Figure III-6 : Spectres IRTF des film AC, AC/Anth.....	50
Figure III-7 : Activité antibactérienne des films évaluée par la méthode d'ensemencement par étalement.	51
Figure III-8 : Activité antibactérienne des films évaluée par la méthode de suspension bactérienne dans l'eau physiologique	51
Figure III-9 : Pourcentages des radicaux DPPH en fonction du temps pour les films d'acétate de cellulose sans et avec anthocyanine	53
Figure III-10 : Pourcentages des radicaux DPPH en fonction de temps pour les films d'amidon sans et avec anthocyanine.	54
Figure III-11 : Variation du pourcentage de perte de la masse des films	54

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Comparaison des matériaux utilisés en emballage.....	4
Tableau I-2 : Comparaison entre l'emballage intelligent et actif.	7
Tableau II-1 : Codification des films d'amidon et d'acétate de cellulose.	29
Tableau III-1 : Effet du solvant et du mode d'extraction sur l'extrait d'anthocyanine.....	37
Tableau III-2 : Résultats de l'effet du pH sur le film Am/Anth.....	41
Tableau III-3 : Exemples d'applications de film.....	42
Tableau III-4 : Résultats de l'effet du pH sur le film Am/Anth/ZnO.	43
Tableau III-5 : Résultats de l'effet du pH sur les films AC/Anth et AC/Anth/Zno.....	44

Sommaire

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

Chapitre I : Partie Théorique

I-1 Introduction aux emballages alimentaires	3
I-1-1 Définition et rôle	3
I-1-2 Types d'emballages traditionnels	4
I-1-3 Les limites des emballages traditionnels	6
I-2 Innovations en matière d'emballage alimentaire	7
I-2-1 Emballage actif	7
I-2-2 Emballage intelligent	7
I-2-1 Comparaison entre emballage intelligent et actif	7
I-3 Les indicateurs colorimétriques dans l'emballage intelligent	8
I-3-1 Classification des films utilisés dans les emballages intelligents	9
I-3-2 Indicateur de fraîcheur alimentaire	9
I-3-3 Les types d'indicateurs colorimétriques	10
I-3-4 Les anthocyanes comme indicateurs colorimétriques naturels	10
I-3-5 Limite des indicateurs colorimétriques	11
I-4 Les agents antimicrobiens dans les emballages actifs	12
I-4-1 Définition	12
I-4-2 Limites et défis d'emballage actif	13
I-5 Vers des emballages biodégradables	14
I-6 Les déchets agroalimentaires	14
I-6-1 Définition	14
I-6-2 Classification des déchets agroalimentaires	15

I-6-3 impact environnemental	15
I-6-4 Valorisation des déchets	16
I-6-5 Les avantages économiques et environnementaux	16
I-7 Biopolymères naturels pour l'emballage alimentaire	17
I-7-1 Définition des biopolymères	17
I-7-2 Les propriétés	17
I-7-3- Les polysaccharides	19

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II-1 Protocole d'extraction de l'anthocyanine du chou rouge	24
II-1-1 À froid	24
II-1-2 Par chauffage	25
II -1-3 Lyophilisation	25
II-2 Protocole d'extraction d'amidon à partir de pomme de terre	26
II-3 Préparation des films	27
II-3-1 Films à base d'amidon	27
II-3-2 Films à base de l'acétate de cellulose	27
II-3-3 Préparation de films intelligents	28
II -4 Méthodes de Caractérisation	29
II-4-1 Les caractérisations de l'extrait d'anthocyane	25
II-4-2 Caractérisation des films	30
II-4-2-3 Caractérisations par spectrométrie infrarouge	30
II-4-2-4 Test microbiologique	31
II-4-2-5 Activité antioxydante	32
II-4-2-6 Test de biodégradabilité	35

Chapitre III : Résultats et discussion

III .1 Évaluation de la méthode d'extraction des anthocyanines	37
--	----

Sommaire

III-2 Caractérisations d'extrait d'anthocyanine	38
III-2-1 Test de stabilité thermique	38
III-2-2 Sensibilité pH pour l'extrait d'anthocyane	40
III-3 Caractérisation des films	40
III-3-1 Sensibilité pH des films incorporant l'indicateur	40
III-4 Caractérisation des films	45
III-4-1 Spectroscopie UV-visible	45
III-4-2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)	48
III-4-3 Activité antimicrobienne	50
III-4-4 Test d'activité antioxydante	52
III-4-5 Test de biodégradabilité	54
Conclusion générale.....	48
Références bibliographiques	50



Introduction générale

L'impact environnemental de la pollution plastique est l'un des défis les plus graves et répandus de notre époque. En effet, les matériaux d'emballage traditionnels sont principalement fabriqués à partir de dérivés du pétrole, qui ne sont pas biodégradables et s'accumulent pendant de longues périodes dans les milieux naturels, provoquant une pollution importante [1]. Ainsi, avec l'augmentation de la demande mondiale en sécurité et en qualité alimentaires [2], les films composites intelligents à réponse au pH et actifs sont devenus une innovation essentielle dans le secteur de l'emballage.

Ces dernières années, on a observé une augmentation significative des recherches sur le développement de nouvelles technologies d'emballage capables de détecter de petites variations durant le stockage ou le transport du produit. Cette nécessité est également évidente chez les consommateurs, qui demandent de plus en plus de produits de qualité supérieure et des tests d'une plus grande sensibilité pour indiquer le début d'un processus potentiel de détérioration du produit [2]. Pour les emballages utilisant des indicateurs intelligents, l'accent est fortement mis sur l'utilisation de composés naturels comme les anthocyanes. Ces pigments végétaux disposent d'une excellente biocompatibilité et présentent un profil environnemental avantageux.

En combinant des anthocyanes et des polysaccharides, il est possible de développer des films intelligents à réponse au pH pour la surveillance en temps réel de la fraîcheur d'aliments périssables tels que la viande, les produits de la mer, les produits laitiers, ainsi que les fruits et légumes. [2]

Pour résoudre le problème lié à la sécurité, l'emballage actif peut être la solution ; on incorpore du ZnO (oxyde de zinc), qui possède des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes renforcées. Cette combinaison offre un emballage intelligent et actif : elle surveille la fraîcheur grâce aux anthocyanes (indicateurs colorés) et protège efficacement le produit contre la détérioration microbienne grâce au ZnO.

Dans cette optique, notre mémoire est composé de trois chapitres. Le premier chapitre présente les différents types d'emballages alimentaires : ceux dits intelligents, utilisant des indicateurs colorimétriques plus précis comme les indicateurs de pH (anthocyanes), et ceux dits actifs, intégrant des agents antimicrobiens. Ensuite, le second chapitre décrit toutes les étapes réalisées en laboratoire : l'extraction d'anthocyanines de chou rouge, l'extraction d'amidon de pomme de terre, la préparation des films, ainsi que les tests de caractérisation des films ou des

Introduction générale

extraits d'anthocyanines. Le chapitre trois est consacré, quant à lui, aux caractérisations réalisées sur l'extrait et les films élaborés ; les résultats obtenus sont présentés et discutés afin d'évaluer leurs propriétés et leur performance. Nous finirons par une conclusion générale.



Chapitre I : Partie Théorique

Dans ce chapitre, nous présentons les différents types d'emballages alimentaires, en commençant par les emballages traditionnels, ensuite, en parlant des emballages actifs et intelligents. Nous abordons également les indicateurs colorimétriques utilisés dans les emballages intelligents ainsi que les agents antimicrobiens intégrés dans les emballages actifs.

Il est impossible d'aborder le sujet de l'emballage sans aborder la source des polymères, notamment ceux issus des déchets agroalimentaires, en raison de leur importance dans la valorisation des ressources et la réduction de l'impact environnemental.

I-1 Introduction aux emballages alimentaires

I-1-1 Définition et rôle

D'un point de vue étymologique, le terme « emballage » découle du verbe « emballer », qui signifie spécifiquement « mettre en balle » [3]. L'expression « emballage alimentaire » désigne tout emballage qui entre en contact direct avec un aliment ou qui est utilisé pour renfermer un produit alimentaire, depuis sa production jusqu'à son acheminement au consommateur final. [4]



Figure I-1 : Exemples d'emballage alimentaire

L'emballage alimentaire occupe une place primordiale en assurant diverses fonctions indispensables notamment :

- Préservation et protection des produits :

La fonction de l'emballage est de protéger les produits contre la dégradation, les dommages, les fuites et le vol pendant le transport et le stockage. Il crée une barrière contre l'humidité, l'air et

la lumière, essentielle pour les produits périssables, tels que les aliments et les médicaments. [5]

- Captiver l'attention et valoriser le produit :

Utilisant des éléments de design pour attirer l'attention des consommateurs. Il véhicule rapidement l'identité de la marque et sa valeur ajoutée [5].

- Garantir l'efficacité du stockage et du transport :

Conçu pour assurer la conservation, la manipulation et l'acheminement des produits. L'utilisation de matériaux robustes et de dimensions standardisées permet un empilement sécurisé, optimisant l'espace et minimisant les risques de détérioration, ce qui réduit les frais de livraison et les pertes [5].

I-1-2 Types d'emballages traditionnels

On peut classer les emballages traditionnels en 2 catégories :

1. Selon le matériau :

Le choix du matériau d'emballage joue un rôle essentiel dans la sécurité alimentaire, la durabilité, la conservation de l'aliment et le coût. Voici les différents matériaux utilisables [4] :

Tableau I-1 : Comparaison des matériaux utilisés en emballage.

Matériel	Avantages	Inconvénients	Utilisations typiques
Plastiques (PE, PP, PET)	Léger, polyvalent, excellente étanchéité à l'eau et à l'humidité	Le recyclage limite	Bouteilles, films, barquettes
Métaux (acier, aluminium)	Excellente barrière à la lumière, aux gaz, et à l'humidité, Recyclable à l'infini	Plus lourd que le plastique, coût plus élevé	Boîtes de conserve, emballages en aluminium

Verre	Inerte, préserve le goût, aspect haut de gamme	Lourd, fragile, frais de port plus élevés	Boissons, aliments de spécialité
Papier et carton	Renouvelable, facile à marquer	Nécessite un revêtement pour résister à l'humidité et à la graisse	Boîtes, gobelets en carton, emballages divers
Composites et stratifiés	Solide, excellente barrière aux gaz, à la lumière et à l'humidité, léger	Difficile à recycler en raison des couches mixtes	Briques alimentaires (type lait /jus), sachets stérilisables

2. Selon la structure :

On peut également les classer selon leur structure en trois catégories :

Emballage rigide : c'est l'emballage le plus résistant parmi les différents types d'emballage ; il assure une excellente protection du produit et une stabilité structurelle, telle que celle des bouteilles en verre et en métal, des pots et des coquilles [4].



Figure I-2 : Exemples d'emballage rigide

Emballage semi-rigide : c'est un type d'emballage intermédiaire entre l'emballage rigide et l'emballage souple, offrant à la fois une résistance et une flexibilité moyennes, comme des boîtes en carton, des pots de yaourt, des barquettes en plastique, etc.



Figure I-3 : Exemples d'emballage semi-rigide.

Emballage souple : également appelé emballage flexible, c'est un type d'emballage qui offre une grande flexibilité et nécessite moins d'espace, ce qui rend le stockage plus facile et le rend également facile à manipuler. De plus, il est économique. Exemples : sachets en plastique, emballages en papier et films alimentaires [4] [6].



Figure I-4 : Exemples d'emballage souple.

I-1-3 Les limites des emballages traditionnels

- La migration des substances chimiques de l'emballage vers l'aliment peut entraîner des risques pour la santé des consommateurs [4].

- Les emballages non biodégradables s'accumulent dans l'environnement et provoquent une pollution importante [4].
- L'exposition aux conditions externes peut provoquer une détérioration des aliments [4].
- La composition complexe de certains emballages rend le recyclage plus difficile [4].

Ces limites incitent à la recherche des solutions alternatives, alors quelles sont les solutions innovantes mises en place pour améliorer l'emballage alimentaire ?

I-2 Innovations en matière d'emballage alimentaire

I-2-1 Emballage actif

L'emballage actif est un système d'emballage qui utilise une technologie permettant de libérer ou de capter volontairement des composés issus de l'aliment ou de son environnement. Cela favorise une conservation plus durable, en limitant les réactions d'oxydation lipidique, la croissance microbienne ainsi que la perte d'humidité [6].

Ainsi, il est plus efficace que les emballages alimentaires traditionnels.

I-2-2 Emballage intelligent

L'emballage intelligent est un système d'emballage qui s'ajuste automatiquement en réponse aux variations des conditions environnementales (comme la température, le gaz, l'humidité, etc.) et offre ainsi au consommateur une indication de la qualité du produit contenu à l'intérieur. Il se sert de dispositifs chimiques ou biologiques intégrés (température-temps, pH, CO₂, O₂, contamination, fuites, et ainsi de suite) pour contrôler la qualité et la sûreté des produits alimentaires durant leur entreposage, acheminement et diffusion [6].

I-2-1 Comparaison entre emballage intelligent et actif

Afin de mieux cerner les distinctions entre ces deux catégories d'emballages, le tableau suivant récapitule les principales différences entre les emballages actifs intelligents [6] [7].

Tableau I-2 : Comparaison entre l'emballage intelligent et actif.

Emballage actif	Emballage intelligent
Contient des composants antimicrobiens	Dispose d'indicateurs de temps et de température
L'élimination de l'éthylène a lieu	Contient des capteurs/indicateurs de spoilage microbien
Procédés de chauffage ou de refroidissement automatisés	Indicateurs de chocs physiques sont présents
Absorption d'humidité	Possède un capteur d'allergènes
Mécanismes d'absorption d'odeurs et de saveurs	Indicateur de fuite
L'élimination d'oxygène a lieu	Capteurs de croissance microbienne
Ralentisseurs de spoilage sont présents	Capteurs/indicateurs de pathogènes et contaminants

Après avoir abordé de manière générale les concepts d'emballage actif et d'emballage intelligent, il est désormais pertinent de s'intéresser plus spécifiquement aux indicateurs colorimétriques au sein des emballages intelligents.

I-3 Les indicateurs colorimétriques dans l'emballage intelligent

Les indicateurs colorimétriques de fraîcheur des aliments constituent une technologie prometteuse pour les emballages alimentaires intelligents. Ils permettent de suivre en temps réel l'état de fraîcheur des aliments grâce aux changements de couleur, permettant ainsi de réduire le gaspillage alimentaire et de renforcer la transparence concernant l'état de fraîcheur et la qualité des aliments tout au long de la chaîne d'approvisionnement.

I-3-1 Classification des films utilisés dans les emballages intelligents

Parmi les différents types d'emballages intelligents, notre étude s'est particulièrement intéressée aux films intelligents, en raison de leur capacité à intégrer des indicateurs fonctionnels permettant de surveiller l'état du produit emballé [7].

Les films intelligents peuvent être classés selon leur fonction en plusieurs catégories :

Films indicateurs de température : ce sont des films qui changent de couleur ou de motif en fonction des variations de température et fournissent ainsi une indication visuelle de la température à laquelle le produit a été exposé [7].

Films sensibles à l'humidité : ces films réagissent aux changements d'humidité en modifiant leurs propriétés physiques, ce qui permet de détecter les variations d'humidité à l'intérieur de l'emballage [7].

Films de détection de gaz : ils utilisent des matériaux sensibles aux gaz pour détecter la présence de composés volatils tels que l'ammoniac ou le dioxyde de carbone, offrant ainsi une surveillance en temps réel de la qualité de l'atmosphère de l'emballage [7].

Films indicateurs de qualité : ce sont des indicateurs colorimétriques qui changent de couleur en réponse aux variations de pH, de température ou de concentration de gaz, fournissant une indication visuelle de l'état de qualité du produit emballé [7].

Films intelligents sensibles au pH : Les films intelligents réactifs au pH sont fabriqués à partir de polymères capables de modifier leur structure ou leur solubilité en fonction des variations de pH, permettant ainsi une identification visuelle ou une libération contrôlée de substances actives selon l'acidité ou l'alcalinité du milieu environnant le produit, car il reflète directement les transformations chimiques liées à leur détérioration. L'altération des produits alimentaires provoque la production de métabolites par l'activité microbienne, tels que des acides organiques comme l'acide lactique et des composés basiques comme les amines, entraînant des fluctuations du pH [7].

I-3-2 Indicateur de fraîcheur alimentaire

Un indicateur de fraîcheur alimentaire est un mécanisme incorporé ou lié à l'emballage d'un produit alimentaire, dont le but est de donner une indication visuelle sur la durée de

conservation d'un aliment. Au lieu d'être lié à une date fixe, cet indicateur évolue en fonction des conditions réelles auxquelles l'aliment est soumis, [8] y compris la température et le temps d'exposition.

La méthode se base généralement sur une réaction physico-chimique maîtrisée. Cette réaction, se manifestant par un changement de teinte, sert à indiquer si le produit a été soumis à des conditions pouvant affecter sa qualité ou sa sécurité sanitaire. L'information est directement intelligible, sans avoir besoin d'un dispositif de lecture ou d'une expertise technique spécifique [8].

Les indicateurs colorimétriques sont des outils qui exploitent le changement de teinte provoqué par des réactions avec les composés volatils libérés lors de la dégradation des aliments. Ces outils réagissent le plus souvent à des métabolites, tels que l'ammoniac, les amines biogènes, le dioxyde de carbone ou d'autres substances qui proviennent de la décomposition. La couleur du capteur change, en passant d'un état initial à un autre que l'on peut voir à l'œil nu, et l'utilisateur dispose ainsi d'une information immédiate sur la qualité du produit [8].

I-3-3 Les types d'indicateurs colorimétriques

Indicateurs de pH : basés sur des colorants changeant de couleur selon l'acidité liée à la dégradation alimentaire [9].

Indicateurs de gaz volatils : Ciblent des composés gazeux (amines, SO₂, CO₂) produits lors de la détérioration [9].

Marqueurs enzymatiques : Utilisent des enzymes immobilisées qui réagissent avec des métabolites spécifiques [9].

I-3-4 Les anthocyanes comme indicateurs colorimétriques naturels :

Il s'agit d'un ensemble de pigments polyphénoliques solubles dans l'eau, qui sont à l'origine des teintes rouges, violettes ou bleues présentes dans les fleurs, les fruits et parfois

même les feuilles. Elles appartiennent à la famille des flavonoïdes [10].



Figure I-5 : Les anthocyanes (sources naturelles et forme en poudre).

I-3-4-1 Propriétés physico-chimiques

- **Effet du pH :** Le noyau flavylium est un diacide faible et un électrophile. Selon le pH la couleur des anthocyanes varie [10]:

Rouge en milieu acide fort ($\text{pH} < 4$)

Bleu en milieu acide faible ($4 < \text{pH} < 6$)

Incolore en milieu neutre ou alcalin ($\text{pH} > 7$) car le cation devient instable
Ces pigments sont relativement stables en milieu acide mais sont dénaturés irréversiblement en milieu très alcalin.

- **Solubilité :** Les anthocyanes sont solubles dans l'eau et les solvants polaires comme l'éthanol grâce à la présence de résidus glucidiques dans leur structure.
- **Sensibilité :** Les anthocyanes sont sensibles à l'oxydation, à la température et à la lumière.

I-3-5 Limite des indicateurs colorimétriques

- **Dégradation des colorants naturels :** Ces pigments sont sensibles à la lumière, à l'humidité et à la température, ce qui peut réduire leur durée de vie et compromettre leur fiabilité [10].
- **Spécificité limitée :** Il existe un risque de réactions croisées ou d'une sensibilité insuffisante à certains composés indicateurs de la dégradation des aliments [10].

- **Intégration dans l'emballage** : L'inclusion de ces capteurs nécessite une standardisation rigoureuse et une compatibilité parfaite avec les lignes d'emballage existantes [10].
- **Interopérabilité et réglementation** : L'absence de normes uniformes et d'un cadre réglementaire cohérent complique la commercialisation internationale de ces dispositifs [10].

Par ailleurs, les emballages actifs se distinguent par l'intégration de substances actives, notamment les agents antimicrobiens, qui jouent un rôle essentiel dans la préservation de la qualité et de la sécurité des aliments.

I-4 Les agents antimicrobiens dans les emballages actifs

L'emballage actif, notamment l'emballage antimicrobien, joue un rôle important dans la conservation des aliments et cela en réduisant la vitesse de croissance des micro-organismes. Afin d'atteindre cet objectif, plusieurs méthodes sont utilisées comme l'introduction de petits sachets contenant des agents antimicrobiens à l'intérieur de l'emballage, l'utilisation ou l'adsorption de ces substances dans les polymères, ou encore leur fixation sur les surfaces d'emballage par des liaisons chimiques. Ces techniques permettent de diminuer l'oxydation, d'absorber l'humidité et de libérer des composants actifs qui inhibent la multiplication des micro-organismes, ce qui améliore ainsi la protection et la conservation des aliments emballés [6].

I-4-1 Définition

Un agent antimicrobien est une substance qui détruit ou freine la prolifération des micro-organismes. Un agent microbien peut être une substance chimique ou un agent physique qui entravent la multiplication et le développement des organismes pathogènes tels que les bactéries, les champignons, les parasites et les virus, entre autres [6].

I-4-1-1 Les types d'agents antimicrobiens

1) Les agents physiques

Ce sont des méthodes non chimiques utilisées pour détruire ou inhiber la croissance des micro-organismes parmi elles : la chaleur (humide ou sèche), les radiations (UV, ionisantes, filtration), la dessiccation (séchage), le froid (réfrigération) [6].

2) Les agents chimiques

On procède généralement à la stérilisation des objets par le biais d'agents physiques, tandis que les produits chimiques sont fréquemment utilisés pour la désinfection et l'antisepsie. Il est à noter que des produits chimiques sont également utilisés pour freiner le développement de microorganismes dans les aliments, et certains d'entre eux servent à traiter des affections infectieuses (dans le cadre de la chimiothérapie). Parmi ces agents on trouve : les oxydants, les alcools, les huiles essentielles, les gaz, les composés phénoliques, les métaux lourds et leur sels (cuivre, mercure, l'argent, l'arsenic, zinc) [6].

I-4-1-2 L'oxyde de zinc comme agent antimicrobien

L'oxyde de zinc (ZnO) est une poudre inorganique blanche, insoluble dans l'eau, utilisée comme additif dans divers matériaux tels que les caoutchoucs, plastiques, et autres peintures. Trouvé naturellement sous forme de zincate, il est principalement produit synthétiquement. En outre, il est couramment employé dans des produits pour traiter des affections cutanées, notamment la poudre pour bébé et les crèmes anti-éruptions [11].

c) Propriétés antimicrobiennes

Les nanoparticules de ZnO présentent des propriétés antimicrobiennes efficaces, variant selon la taille et la concentration. Elles inhibent la prolifération de *S. aureus* sensibles et résistants à la méticilline, ainsi que d'autres agents infectieux comme *E. coli* et *Salmonella*, tout en étant peu toxiques pour les cellules humaines. Le mécanisme d'action repose sur l'adhésion aux membranes bactériennes, entraînant la génération d'espaces réactifs de l'oxygène (ROS) qui endommagent la paroi cellulaire. La taille, la cristallinité, et la superficie des nanoparticules influencent également leur efficacité antibactérienne, particulièrement sous exposition lumineuse qui génère des paires électron-trou et accélère la production de ROS, compromettant le métabolisme des cellules procaryotes [11].

I-4-2 Limites et défis d'emballage actif

Malgré une croissance substantielle de la recherche ces dernières années, l'utilisation de l'emballage actif reste limitée. En outre, lorsqu'on élabore des emballages actifs, il est crucial que la vitesse de diffusion de l'agent actif soit en harmonie avec la cinétique d'oxydation des aliments, associée à la vitesse de décomposition. La plupart des études sur l'emballage actif,

telles que Soares et al. (2009), se focalisent sur la suppression de la croissance des microbes pour préserver la fraîcheur des aliments [12]. Par ailleurs, la migration et la diffusion des additifs depuis l'emballage des aliments provoquent des effets néfastes et indésirables pour la santé humaine [13].

Les emballages actifs et intelligents ont permis de faire face à plusieurs limites de l'emballage alimentaire traditionnel ; cependant, des problèmes comme la pollution et la difficulté de recyclage persistent. C'est pourquoi l'on s'oriente vers le développement d'emballages alimentaires biodégradables.

I-5 Vers des emballages biodégradables

L'emballage biodégradable est un type d'emballage qui peut se dégrader sous l'effet des micro-organismes, ce qui lui permet de décomposer naturellement dans l'environnement dans un délai ne dépassant pas six mois. On peut utiliser les matériaux renouvelables comme le papier, le carton et le bois ainsi que les déchets agroalimentaires tels que les résidus de maïs et les épluchures de pommes de terre pour l'emballage biodégradable [14].

Pour résoudre les problèmes liés à la pollution et à la difficulté de recyclage, nous portons notre attention sur la valorisation des déchets agroalimentaires, ce qui nous permet de proposer une alternative aux emballages traditionnels, à savoir des emballages biodégradables, qui peuvent également être combinés à des technologies intelligentes.

I-6 Les déchets agroalimentaires

I-6-1 Définition

Les déchets agroalimentaires (DAA) constituent une catégorie spécifique de déchets dont la compréhension est cruciale pour une gestion efficace et une valorisation optimale. Plusieurs définitions ont été attribuées à ce concept [15].

Les déchets agroalimentaires désignent les résidus issus de la production, de la transformation et de la consommation des produits agricoles et alimentaires. Selon la loi algérienne, notamment la loi n° 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, un déchet est défini comme « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation ». Toute substance, matériau ou produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » [16].



Figure I-6 : Exemple des déchets agroalimentaires.

I-6-2 Classification des déchets agroalimentaires

Les DAA sont très différents selon leur origine et le procédé utilisé. La diversité des DAA nécessite une méthode de valorisation adaptée à chaque catégorie, afin de maximiser leur potentiel de réutilisation et de réduire leur impact environnemental. On peut les classer en plusieurs catégories [17].

- **Déchets agricoles** : restes des cultures (pailles, tiges, feuilles), déjections animales, déchets de récolte, etc.
- **Déchets de l'industrie agroalimentaire** : on trouve des restes de fruits et légumes (épluchures, pépins, pulpes), les sous-produits de l'industrie laitière comme le lactosérum, ainsi que ceux de l'industrie de la viande (os, graisses, sang, abats), de l'industrie sucrière (mélasse, pulpe de betterave), de l'industrie des huiles (tourteaux, grignons). Ce type de déchets agroalimentaires contient beaucoup d'azote et des particules en suspension.
- **Déchets issus de la restauration et de la consommation à domicile** : ce sont les restes de repas, les produits expirés, les déchets de cuisine, les huiles utilisées, etc.

I-6-3 Impact environnemental

- **Pollution des sols** : l'apport continu d'azote et de matière organique dans le sol entraîne un déséquilibre dans les sols.

- **Pollution des eaux** : l'augmentation excessive de la matière organique et des nutriments, notamment l'azote et le phosphore, entraîne le phénomène d'eutrophisation.
- **Le réchauffement climatique** : la dégradation anaérobie entraîne la production de méthane, un gaz à effet de serre puissant
- **Risque sanitaire** : L'accumulation de déchets agroalimentaires favorise la prolifération des micro-organismes, ce qui conduit à une augmentation du nombre de bactéries et de germes. En outre, leur décomposition génère des gaz nocifs tels que l'ammoniaque et le sulfure d'hydrogène, susceptibles de causer des problèmes respiratoires. L'apparition de maladies cardiovasculaires peut également être favorisée par ces polluants.

I-6-4 Valorisation des déchets

Selon la loi algérienne n° 1-19 du 12 décembre 2001 « la valorisation des déchets désigne toutes les opérations de réutilisation, recyclage ou compostage des déchets » [16].

Il existe cinq principaux types de valorisation des déchets : [18]

- La valorisation matière (qui inclut le recyclage et la conversion en nouvelles ressources),
- La valorisation organique (comme le compostage et la méthanisation),
- La valorisation énergétique (pour générer de l'énergie thermique ou électrique),
- La valorisation chimique (par transformation via des procédés chimiques)
- Réutilisation des déchets sans transformation majeure.

I-6-5 Les avantages économiques et environnementaux

Avantages environnementaux [18]

- Le gaspillage alimentaire cause de gros dommages environnementaux, mais la valorisation offre une solution durable en évitant les décharges.
- Les déchets se décomposent en décharges et libèrent du méthane, un puissant gaz à effet de serre qui accélère le changement climatique.
- Les émissions de méthane des décharges représentent 8 à 10% des GES mondiaux.
- Détourner les déchets via compostage, digestion anaérobie ou traitement thermique réduit fortement ces émissions.

- La digestion anaérobie produit du biogaz propre, remplaçant les fossiles, et du digestat nutritif comme engrais.
- La conversion en biopolymères (amidon, cellulose) lutte contre la pollution plastique.

Tout cela soutient l'économie circulaire avec efficacité des ressources et minimisation des déchets.

Avantages économiques [18]

- Le potentiel économique de la valorisation des déchets alimentaires est immense. Elle s'aligne sur l'économie des déchets et crée des revenus via l'innovation.
- Cette transformation réduit les coûts d'élimination. Elle produit des sous-produits précieux comme des biocarburants, des engrais et composés à haute valeur.
- Les biocarburants (éthanol, biogaz) diminuent la dépendance aux fossiles. Ils baissent les coûts énergétiques et soutiennent les énergies renouvelables.
- Les engrais (compost, digestat) enrichissent les sols. Vendus aux agriculteurs, ils boostent les rendements et génèrent des revenus.
- Les bioplastiques proviennent de l'amidon extrait des déchets. Ils répondent à la demande d'emballages durables.

I-7 Biopolymères naturels pour l'emballage alimentaire

I-7-1 Définition des biopolymères

D'après l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée), les biopolymères sont des biomacromolécules produites par des êtres vivants. D'après l'ADEME (l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, France), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables, telles que les plantes, les algues ou encore les animaux [19]. On peut également obtenir des biopolymères par la polymérisation de monomères naturels et par la fermentation de micro-organismes.

I-7-2 Les propriétés

- **La biodégradabilité :**

Les biopolymères, provenant de plantes ou d'animaux via un processus enzymatique, se décomposent facilement dans des environnements biologiques grâce à des liaisons comme les

esters ou amides. Leur biodégradabilité est réalisée par des microorganismes, qui utilisent des enzymes pour décomposer les matériaux, produisant du CO₂ et de l'H₂O. En comparaison, les polymères pétrochimiques, comme le polyéthylène, nécessitent un temps prolongé et des catalyseurs pour leur décomposition. L'hydrolyse biologique joue un rôle essentiel dans la décomposition, où des enzymes spécifiques dégradent les polymères en éléments simples, facilitant leur assimilation par les microorganismes. Les biopolymères, comme l'acide polylactique (PLA), subissent une décomposition en deux phases : hydrolyse des liaisons ester et absorption des fragments par les microorganismes. Leur biodégradabilité est particulièrement avantageuse pour des applications spécifiques, malgré le besoin de conditions propices à une dégradation efficace, comme l'indiquent les normes EN13432 relatives à la biodégradabilité des emballages [20].

- **Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères**

La majorité des biopolymères, comme l'amidon, la cellulose et les protéines, présentent des propriétés hydrophiles, offrant une perméabilité à la vapeur d'eau. Ces caractéristiques résultent de la présence de groupes fonctionnels polaires, à savoir des hydroxyles et/ou des amines, qui interagissent avec l'eau par des ponts hydrogène, conférant également des propriétés antistatiques [20].

. Dans certaines applications, la perméabilité à la vapeur d'eau peut être un inconvénient, comme pour les viennoiseries qui doivent être conservées dans des conditions peu humides. Cependant, elle est bénéfique pour certains emballages en réduisant les condensations et en augmentant la longévité des produits frais. Cette propriété est également utile pour l'emballage de produits humides, permettant leur séchage durant le stockage et l'expédition.

- **Biocompatibilité et biorésorbabilité**

Un matériau biocompatible remplit une fonction sans provoquer d'effets négatifs sur l'environnement biologique. Sa réaction biologique dépend des caractéristiques intrinsèques du matériau, des propriétés de l'hôte et des exigences fonctionnelles.

Les biopolymères, en raison de leur origine naturelle, remplacent progressivement les implants médicaux en matériaux inertes comme les céramiques. Les matériaux biorésorbables, en plus de leur biocompatibilité, ont la capacité de se dégrader naturellement dans le corps

humain, permettant leur remplacement par du tissu vivant. Les biopolymères se décomposent par hydrolyse enzymatique, libérant des molécules non toxiques. Leur biorésorbable est crucial dans les applications pharmaceutiques, notamment pour les médicaments à libération contrôlée.

Parmi les différents types de biopolymères, notre étude s'est intéressée aux polysaccharides, qui représentent l'un des biopolymères les plus étudiés en raison de leur abondance, de leur biodégradabilité et de leur capacité à former les films [20].

I-7-3- Les polysaccharides

Les polysaccharides constituent une catégorie spécifique de polymères glucidiques naturels, comprenant notamment la cellulose et l'amidon. Ces deux polymères se forment par la répétition de la même unité, le D-glucose, mais dans des conformations distinctes. Par conséquent, les enzymes responsables de l'hydrolyse des liaisons glycosidiques (entre les unités monomériques) diffèrent en fonction du type de polysaccharides [21].

I-7-3-1-1 Amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui représente la principale source de réserve glucidique chez les plantes supérieures. Il constitue une part significative dans diverses matières premières agricoles telles que les céréales (30 à 70%), les tubercules (60 à 90%) et les légumineuses (25 à 50%). Dans l'alimentation humaine et animale, l'amidon constitue la source d'énergie principale. 50% de la production industrielle globale d'amidon est destinée à la consommation humaine [21].

L'amidon est utilisé dans plusieurs domaines industriels non alimentaires, y compris l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, la cosmétique et le textile [21].

I-7-3-1-1-1 Composition

L'amidon est un polymère de D-glucose composé de deux structures principales : l'amylose, qui est linéaire, et l'amylopectine, qui est ramifiée. Il contient également des éléments mineurs comme les lipides, protéines et minéraux, dont la concentration varie selon la source botanique et le procédé d'extraction. L'amidon se présente sous forme de granules de 1 à 100 μm , ayant une structure semi-cristalline due à l'agencement des macromolécules [22].

a) L'amylose :

Elle représente approximativement 25% de l'amidon. Il s'agit d'une molécule composée d'approximativement 600 à 1000 molécules de glucose organisées en chaînes linéaires, avec des degrés de polymérisation (DPn) variant entre 300 et 5000. Elle est produite par la synthèse d'amidon insoluble [22]. Sa représentation moléculaire est visible sur la figure ci-dessous :

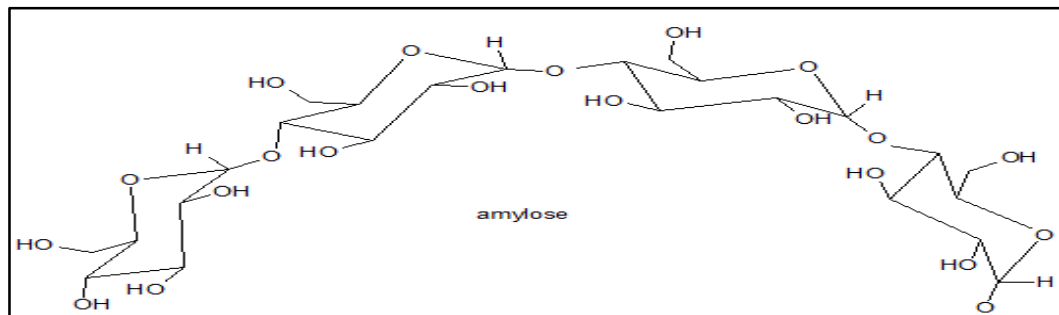


Figure I-7 : Structure de l'amylose.

b) L'amylopectine :

L'amylopectine, représentant 70 à 80 % du poids sec des grains amidonnés, se distingue de l'amylose par sa structure complexe. Composée de résidus d' α -D-glucopyranosyl liés principalement par des liaisons $\alpha(1-4)$ et présentant des chaînes ramifiées par des liaisons $\alpha(1-6)$ [22] comme illustré dans la figure I-8.

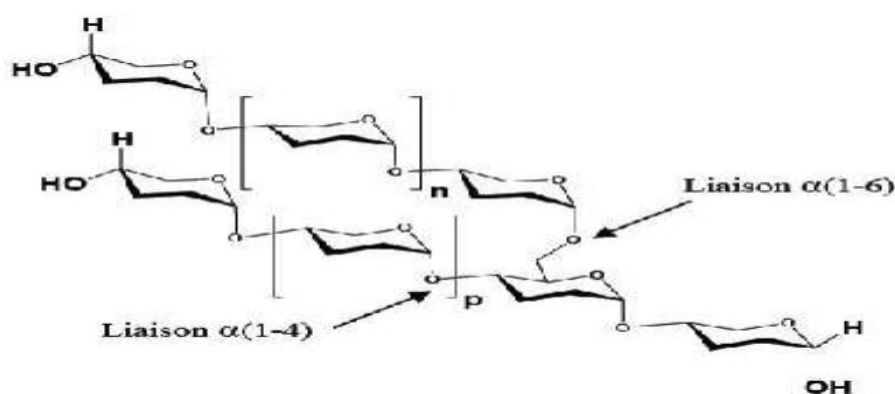


Figure I-8 : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.

I-7-3-1-1-2 L'amidon thermoplastique :

Dans son état naturel, l'amidon possède un réseau dense de liaisons hydrogène intermoléculaires et ces interactions entraînent une température de fusion du polymère supérieure à sa température de décomposition. Afin de surmonter ce défi et de pouvoir modifier cet amidon par des méthodes conventionnelles, l'ajout de plastifiants est indispensable. Les plastifiants traditionnellement employés sont généralement des molécules de faible poids moléculaire, ce qui, dans le cas de l'amidon, nous donne ce qu'on appelle de l'amidon thermoplastique (TPS). Le rôle du plastifiant est de générer une mobilité des chaînes en créant du volume libre, ce qui se manifeste par une baisse de la température de transition vitreuse, de la température de fusion et de la viscosité du polymère [23].

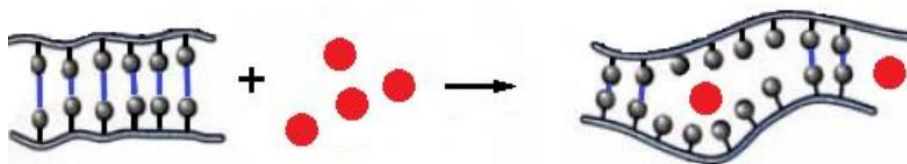


Figure I-9 : Schéma du mécanisme de plastification.

I-7-3-1-2 La cellulose

La cellulose est un polymère glucidique formant principalement les parois cellulaires des plantes, en particulier du bois et du maïs. Sa formule brute est $(C_6H_{10}O_5)_n$. Elle se caractérise par une longueur importante, une cristallinité élevée et son incapacité à se dissoudre dans les solvants [24].

Sur le plan structurel, la cellulose est un polymère linéaire formé de D-anhydroglucopyranoses reliées par des liaisons glycosidiques β (1-4). Sa masse molaire varie en fonction du nombre d'unités de glucose, avec des valeurs autour de 500 000 g/mol. Elle est semi-cristalline et s'assemble en microfibrilles [24].

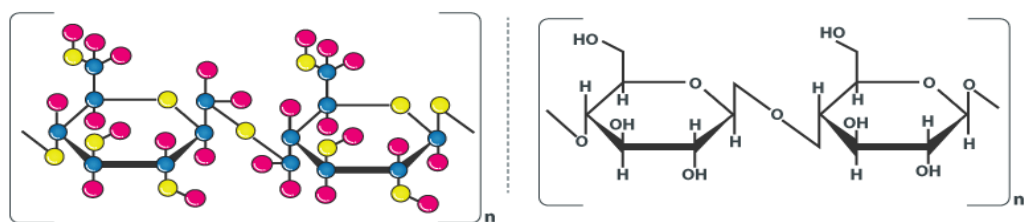


Figure I-10 : Structure moléculaire de la cellulose.

La cellulose possède plusieurs dérivés, dont on peut citer notamment la cellulose hydroxypropylméthyle et la cellulose hydroxyéthyle, voir **Figure I-11**. En substituant des agencements OH en remplaçant la cellulose par d'autres matériaux plus volumineux, on obtient une structure moins dense qui peut établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau voisines, ce qui rend le polymère fortement hydrophile [25].

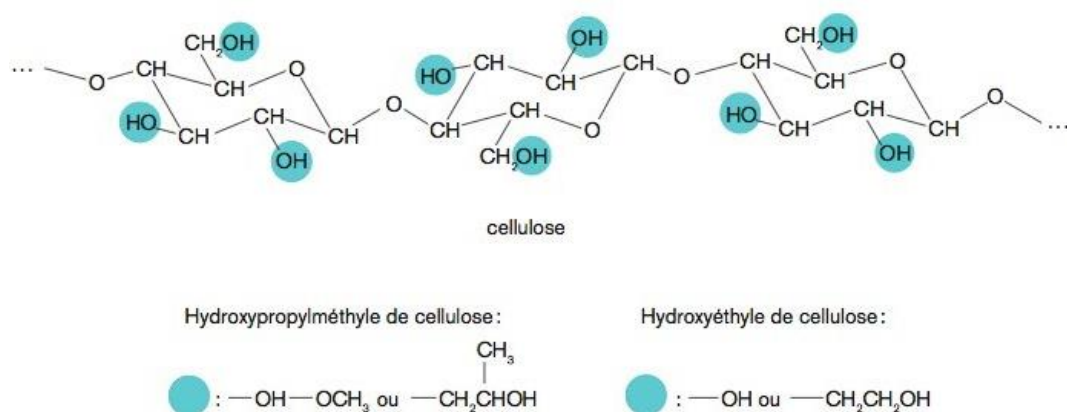


Figure I-11 : Exemple de dérivés de la cellulose.

On peut également obtenir l'acétate de cellulose, qui se distingue comme le dérivé cellulosique synthétique le plus important sur le plan commercial et applicatif parmi ceux disponibles. Sa structure chimique est dérivée de celle de la cellulose comme le montre la **Figure I-12**, où les groupes hydroxyles sont remplacés, totalement ou partiellement, par des groupes acétate. Ce polymère est hydrophile, présente une forte capacité d'absorption d'eau, mais une faible stabilité thermique. Il possède également une structure partiellement cristalline. Son degré de dégradation dépend du taux de substitution des groupements hydroxyles de la chaîne cellulosique par des groupements acétates [24].

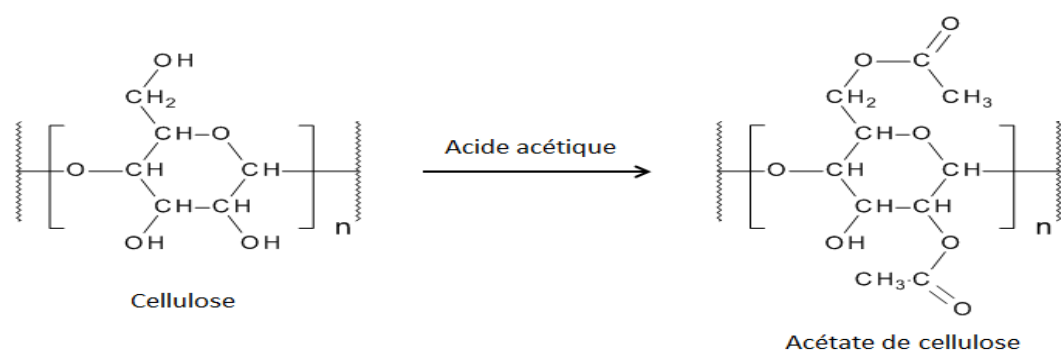


Figure I-12 : Formation d'acétate de cellulose.



Chapitre II : Matériels et Méthode

Ce chapitre représente une description détaillée du procédé de fabrication des films au cours de notre travail. Nous commençons par la présentation du matériel et des produits chimiques utilisés. Ensuite, nous détaillerons le procédé d'extraction de l'indicateur coloré et de l'amidon puis l'élaboration des films. Enfin, les différents tests réalisés pour caractériser les films élaborés.

II-1 Protocole d'extraction de l'anthocyanine du chou rouge

L'extraction des anthocyanines du chou rouge a été réalisée selon deux conditions opératoires, à froid et avec chauffage, afin d'évaluer l'effet de la température sur le rendement d'extraction. De plus, différents solvants ont été utilisés pour évaluer l'efficacité d'extraction.

II-1-1 À froid

- Par l'eau et éthanol :

Le chou rouge frais a été lavé et coupé en petits morceaux. Ensuite, 50 g ont été pesés puis écrasés dans un mortier. On ajoute 50 ml d'éthanol à 96 % et 50 ml d'eau distillée. Le tout a été placé dans un bécher à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures. Le mélange a été filtré sous vide et l'extrait obtenu est conservé dans un flacon ambré à 4 °C jusqu'à son utilisation [26].

- Par l'eau :

Après le découpage et l'écrasement du chou rouge, 50 g a été pesés, puis placés dans un bécher. On ajoute ensuite 100 ml d'eau à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures. Le mélange, filtré sous vide, a été conservé dans un flacon en verre brun à 4 °C [27].

- Par éthanol :

50 g de chou rouge broyé ont été mélangés avec 100 ml d'éthanol, placés dans un bécher couvert de papier aluminium, sous conditions normales, pendant 24 h, puis filtrés et stockés dans un flacon ambré à 4 °C [27].



Figure II-1 : Extraction d'anthocyanine à froid.

II-1-2 Par chauffage

La même procédure d'extraction à froid a été suivie et on a utilisé les mêmes solvants (eau distillée, éthanol et le mélange eau-éthanol), sauf que le mélange a été placé sur une plaque chauffante à une température ne dépassant pas 50 °C pendant 2 h. Après refroidissement à température ambiante, le mélange a été filtré sous vide et l'extrait obtenu a été conservé à l'abri de la lumière à 4 °C [26].



Figure II-2 : Extraction d'anthocyanine par chauffage.

Afin d'obtenir une poudre sèche d'anthocyanine et de déterminer le rendement d'extraction, les extraits récupérés ont été soumis à une lyophilisation.

II -1-3 Lyophilisation

La lyophilisation est une méthode de dessiccation par sublimation de la glace, utilisée pour des substances gelées comme des solutions ou des tissus d'origine animale ou végétale. Avant la lyophilisation, l'extrait a été congelé à -20 °C afin d'assurer sa solidification complète.

Ce procédé réduit considérablement les facteurs d'altération grâce à des conditions de basse température et de pression réduite, éliminant la phase liquide intermédiaire. Le produit final est poreux, friable et bénéficie d'une forte affinité pour l'eau, permettant une reconstitution rapide de la solution initiale.

L'appareil utilisé est montré ci-dessous :



Figure II-3 : Lyophilisateur.

II-2 Protocole d'extraction d'amidon à partir de pomme de terre

D'abord, on lave et épluche les pommes de terre altéré, puis on les coupe en petits morceaux afin de faciliter leur broyage au mixeur, en ajoutant de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène [28].

Le mélange a été filtré par un tissu en mousseline permettant d'avoir un extrait riche en amidon. Celui-ci a été laissé pour décanter 24 h, puis rincer avec l'éthanol pour éliminer les impuretés et les résidus [28].

L'extrait a été séché à l'air libre pour former une poudre d'amidon.

La poudre d'amidon obtenue a ensuite été utilisée pour la préparation des films biodégradables.



Figure II-4 : Les étapes de préparation de l'amidon.

II-3 Préparation des films

Dans cette partie, différents films à base de divers matériaux préparés avec et sans additifs

II-3-1 Films à base d'amidon

Une solution a été préparée à partir de 1 g d'amidon de pomme de terre dispersé dans 18 ml d'eau distillée et 0,4 ml de glycérol ; le tout a été placé dans un bécher puis chauffé sur une plaque chauffante sous agitation à une température de 80 °C. Le mélange gélatinisé obtenu est ensuite versé dans une boîte de Pétri de 90 mm et laissé à l'air libre afin d'obtenir un film homogène. Enfin, le film est placé dans une étuve pour sécher pendant 24 h à une température de 60 °C [29].

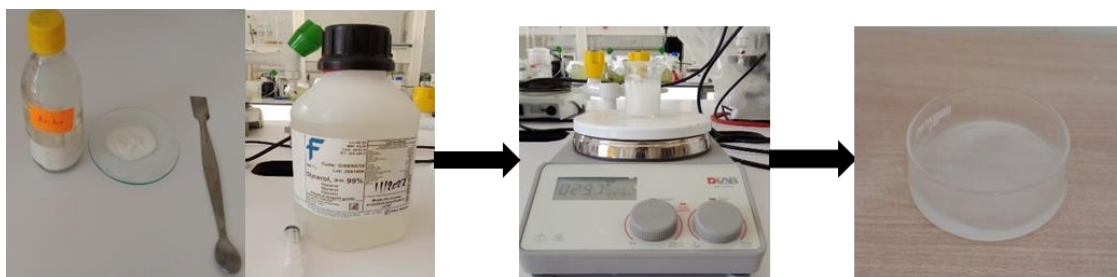


Figure II-5 : Préparation d'un film à base d'amidon.

II-3-2 Films à base de l'acétate de cellulose

À température ambiante, 1 g d'acétate de cellulose est mélangé à 4 g d'acétone (environ 5 ml). Le rapport d'acétate de cellulose dans le mélange est de 20 % en poids. Pendant l'opération, on remarque que l'acétate de cellulose ne se dissout pas dans l'acétone, mais qu'il gonfle (sous forme de bouillie). À cet effet, le mélange est placé dans un bain contenant de la glace et une poudre de CaCl_2 , sous agitation, ce qui permet d'atteindre une température de -15 °C. Le mélange est refroidi de manière uniforme jusqu'à la gélification complète (de 30 min à 1 h).

Après la gélification, le mélange de bain de glace est retiré et placé dans un bain-marie contenant de l'eau chaude pour le ramener à température ambiante.

Les étapes de refroidissement et réchauffement sont répétées pour garantir la dissolution totale d'acétate de cellulose dans l'acétone.

Le mélange a été ensuite versé dans une boîte de Pétri de 90 mm, puis séché dans une étuve à 100 °C [30].

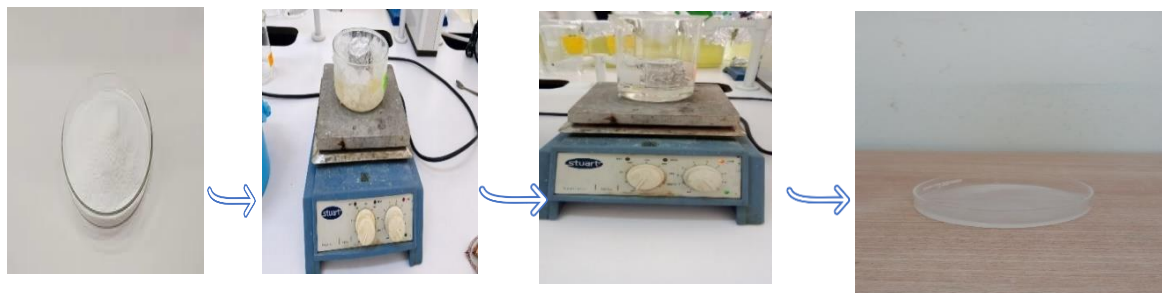


Figure II-6 : Les étapes de préparation d'un film d'acétate de cellulose.

II-3-3 Préparation de films intelligents

II-3-3-1 Anthocyanine

Une masse de 40 mg de notre poudre d'anthocyanines a été dissoute dans 4 ml de solution eau-éthanol, ce qui correspond à une concentration de 4 % d'anthocyanines incorporées dans les films. La solution préparée a été ajoutée séparément au mélange d'amidon et au mélange de cellulose préparé précédemment dans la section **II-3**. Ensuite, on les verse dans une boîte de Pétri de 90 mm de diamètre et on les laisse sécher à une température inférieure à 60 °C. [31]

II-3-3-2 L'oxyde de zinc

On a ajouté 0,2 % de ZnO (2 mg de ZnO dissout dans 2 ml de solvant, l'eau distillée pour le film d'amidon et l'acétone pour le film de cellulose) dans notre mélange d'amidon et au mélange de cellulose préparé précédemment dans la section **II-3** séparément, puis on les verse dans des boîtes Pétri de diamètre 90 mm et on les laisse sécher séparément, les films d'amidon à l'air libre pour 30 min après dans l'étuve à une température de 60 °C pour 24h et le film de cellulose a été placé dans l'étuve et séché progressivement de température ambiante jusqu'à 100 °C.

II-3-3-3 Anthocyanines et l'oxyde de zinc

Les solutions d'anthocyanine et d'oxyde de zinc ont été préparées séparément, puis ajoutées aux films d'amidon et d'acétate de cellulose. Après homogénéisation complète de chaque mélange, les solutions obtenues ont été versées dans des boîtes de Pétri et placées à l'étuve pour sécher à une température qui ne dépasse pas 60 °C.

- Après la préparation des films une codification a été effectuée selon leur composition afin de faciliter leur identification.

Le **Tableau II-1** représente la codification des films d'amidon et d'acétate de cellulose selon leur composition.

Tableau II-1 : Codification des films d'amidon et d'acétate de cellulose.

Code	Amidon (%)	Acétate de cellulose (%)	Anthocyanine (%)	ZnO (%)
Am	100	0	0	0
Am/Anth	96	0	4	0
Am/Anth/Zno	95.8	0	4	0.2
Ac	0	100	0	0
Ac/Anth	0	96	4	0
Ac/Anth/Zno	0	95.8	4	0.2

II -4 Méthodes de Caractérisation

Après l'extraction des anthocyanines et la préparation des films, différents tests de caractérisation ont été réalisés pour évaluer leurs propriétés et leur stabilité dans différentes conditions expérimentales.

II-4-1 Les caractérisation de l'extrait d'anthocyane

II-4-1-1 Test de stabilité thermique

Dans cette partie, nous avons testé notre extrait de chou rouge par chauffage à des températures de stockage de 4 à 100 °C et nous avons mesuré son absorbance par UV-visible au cours du chauffage [32].

II-4-1-2 Test de différents pH

Afin d'étudier l'effet du pH sur les anthocyanes, deux solutions ont d'abord été préparées : une de HCL (0,1 mol) et l'autre de NaOH (0,1 mol). Ensuite, 03 tubes à essai

contenant chacun un volume identique d'extrait. Le premier tube a été additionné d'une solution d'HCl de pH 1 afin de créer un milieu acide, le deuxième a été conservé en milieu neutre pH 7 avec de l'eau distillée, et le troisième a reçu une solution de NaOH de pH 12 pour obtenir un milieu basique.

II-4-2 Caractérisation des films

II-4-2-1 Test de différents pH

Afin d'évaluer la sensibilité au pH des films incorporant les anthocyanes, les deux solutions HCl et NaOH préparées ont été ajustées l'une par rapport à l'autre pour obtenir différents milieux de pH. Les films ont ensuite été découpés en petits morceaux puis immergés dans les différentes solutions afin d'observer la variation de couleur.

II-4-2-2 Caractérisation des films par spectroscopie UV-visible

- **Mode opératoire :**

Dans cette étude, on a utilisé la spectrophotométrie en mode transmittance, qui est définie comme le rapport entre l'intensité transmise I et l'intensité incidente I_0 ($T = I/I_0$). Pour évaluer les propriétés optiques des films élaborés ainsi que la transparence et leurs capacités à absorber les rayonnements UV, les films ont été découpés puis fixés sur une plaque en verre introduite dans l'appareil. Les analyses ont été réalisées par balayage dans une gamme de longueurs d'onde entre 200 et 800 [33].

II-4-2-3 Caractérisations par spectrométrie infrarouge

Pour les différents films que nous avons préparés, les spectres infrarouges ont été enregistrés en mode absorbance à l'aide d'un spectromètre FTIR de modèle IRAFFINITY-1 SHIMADZU FTIR-8400S, piloté par l'ordinateur et l'équipe d'un logiciel de traitement des données, et on a réalisé cette analyse entre 4000 et 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} , et pour améliorer la qualité de signal, 10 balayages ont été effectués successivement.



Figure II-8 : Spectroscopie infrarouge.

II-4-2-4 Test microbiologique

Pour analyser l'activité antimicrobienne des films contenant de l'anthocyanine et du ZnO, un test a été fait contre la souche bactérienne *Staphylococcus aureus* fournie par le laboratoire de la faculté SNV. Un repiquage a été effectué pour obtenir une culture fraîche pour les essais. Ensuite, le milieu de culture est préparé en dissolvant 13 g de poudre « Mueller-Hinton » dans 1 L d'eau distillée. Le mélange a été chauffé et agité jusqu'à la dissolution de la poudre, puis le milieu a été mis dans un autoclave pour le stériliser.

Le test est effectué par deux méthodes :

La culture bactérienne a été diluée avec l'eau physiologique et 200 μ L ont étéensemencés dans des boîtes de Pétri stérilisées contenant le milieu de culture. Les films ont été découpés sous forme de disques puis stérilisés par une lampe UV pendant 20 min de chaque côté. Ensuite, ils ont été déposés sur la surface du milieu à l'aide d'une pince stérile et incubés à 37 °C pendant 48 h [34].

Dans la deuxième méthode, un étalement de la suspension bactérienne a été fait à la surface du milieu Mueller-Hinton à l'aide d'une pipette Pasteur. Les films stériles ont ensuite été placés sur le milieu, puis les boîtes ont été incubées à 37 °C pendant 48 h pour observer les zones d'inhibition.



Figure II-9 : Façon de coulage et d'étalement des bactéries.

II-4-2-5 Activité antioxydante

Des tests ont été réalisés sur les films contenant l'anthocyanine ainsi que sur la charge seule.

II-4-2-5-1 dosage des polyphénols totaux

Le dosage des phénols par la méthode colorimétrique est basé sur l'utilisation de Folin-Ciocalteu comme réactif [35]. Lors de l'oxydation des phénols, le réactif est réduit en oxydes, en bleu de tungstène et de molybdène, ce qui produit une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en phénols. Les résultats sont exprimés en mg d'acide gallique par g d'extrait (mgEAG/g), calculés à partir d'une équation de régression linéaire de la courbe d'étalonnage établie avec l'acide gallique qui est présentée ci-dessous.

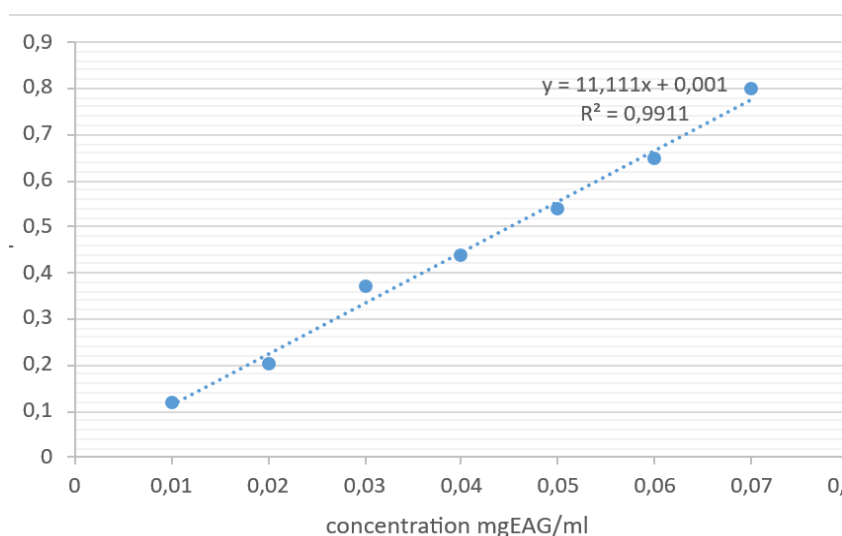


Figure II-10 : Courbe d'étalonnage établie avec l'acide gallique.

En mélangeant 200 µl d'extrait de chou rouge dilué avec 1 ml de réactif de Folin-Ciocalteu à 10%, après 8 min de repos, on ajoute 800 µl de Na₂CO₃ à 7,5%. Le mélange a été incubé à température ambiante et dans l'obscurité pendant 2 h, puis on a mesuré l'absorbance à 765 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV, en utilisant un blanc préparé dans les mêmes conditions [36] [37].

II-4-2-5-2 Dosage des flavonoïdes

La quantification des flavonoïdes, basée sur la formation de liaisons stables entre le chlorure d'aluminium et les groupements hydroxyles des flavonoïdes, provoque un changement de couleur de l'extrait vers une teinte jaune, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en flavonoïdes [38].

Les résultats sont exprimés en µg d'équivalent de quercitrine par mg d'extrait, calculés à partir de l'équation de régression linéaire de la courbe d'étalonnage établie avec la quercitrine présente ci-dessous.

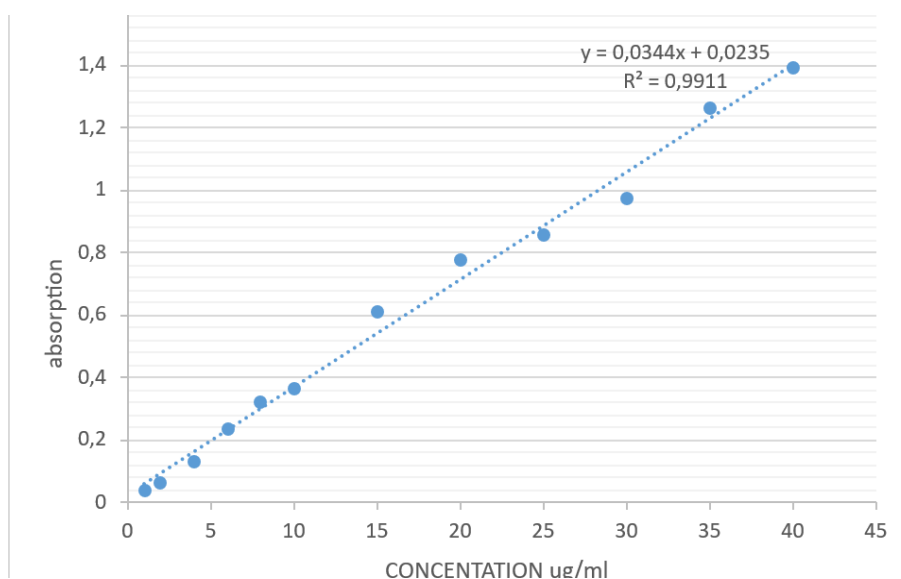


Figure II-11 : Courbe d'étalonnage de la quercétine.

À 1 ml d'extrait, on ajoute 1 ml de solution de chlorure d'aluminium à 2% ; puis on incubé pendant 15 min à température ambiante et dans l'obscurité ; l'absorbance a été mesurée à 430 nm après l'élimination du blanc (l'extrait) [38].

II-4-2-5-3 Evaluation d'activité antioxydante

Dans cette étude, on a évalué l'activité antioxydante en utilisant la méthode de test DPPH.

- **Capacité de piégeage du radical libre DPPH :**

Le DPPH (2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (α , α -diphénol- β -picrylhydrazyle)), parmi les radicaux libres les plus stables, est utilisé pour explorer la relation entre les composés phénoliques et leur activité antioxydante [39]. C'est un radical libre stable qui peut être réduit par transfert d'un atome d'hydrogène provenant d'autres composants (les phénols, anthocyanines, flavonoïdes...) comme le sont les composants dans la figure ci-dessous [36] [39].

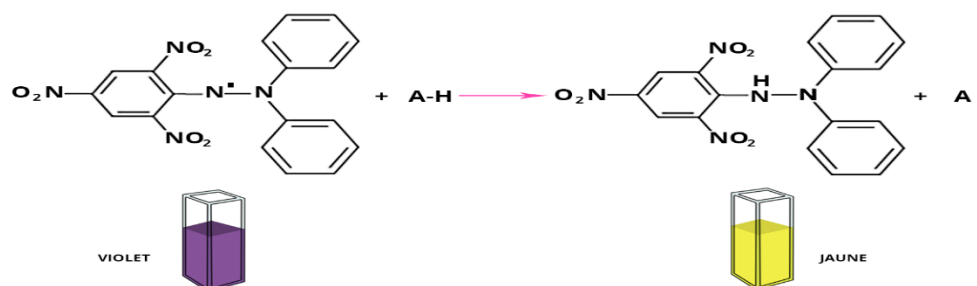


Figure II-12 : Réduction du radical DPPH par un antioxydant.

L'absorbance de la solution DPPH est mesurée à 517 nm et son pourcentage d'inhibition est calculé selon la formule suivante :

$$\% inhibition = \frac{A_0 - A_t}{A_0}$$

Où :

A_0 =l'absorbance de contrôle (solution de DPPH seule à $t=0$)

A_t =absorbance de mélange à t

Un volume de 4 ml de solution DPPH (0,1 mM dans le méthanol) a été mélangé avec 40 mg de chacun des films ; un film d'amidon pur a été utilisé comme témoin négatif, ainsi qu'un film d'amidon contenant de l'anthocyanine comme un témoin positif. Les films à base d'acétate de cellulose (pure et enrichie d'anthocyanine) ont été testés dans les mêmes

conditions. Après homogénéisation, les mélanges ont été incubés à 25 °C à l'abri de la lumière, comme illustré dans la **Figure II-13** ; chaque mélange a été préparé en triple (n=3). Le suivi de la cinétique d'absorption a été fait toutes les 30 minutes pendant 5 h [36] [39].



Figure II-13 : Protocole de préparation et de réalisation du test antiradicalaire au DPPH.

II-4-2-6 Test de biodégradabilité

Selon la méthode de Sahi et al. (2015) [40], les films des différents types (amidon et cellulose) ont été pesés, puis enfouis dans des boîtes en plastique contenant du sol à une profondeur de 10 cm à température ambiante pendant 40 jours afin d'évaluer leur biodégradabilité.



Chapitre III : Résultats et discussions

Après avoir présenté les différentes étapes du procédé expérimental, à savoir les extractions d'anthocyanine, d'amidon, puis les formulations des différents films biodégradables avec et sans additifs ainsi que les différents tests de caractérisation, dans ce dernier chapitre, on procédera à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus.

III.1 Évaluation de la méthode d'extraction des anthocyanines

Le tableau suivant présente une comparaison des différents solvants et modes d'extraction utilisés ainsi que les discussions associées.

Tableau III-1 : Effet du solvant et du mode d'extraction sur l'extrait d'anthocyanine.

Solvant	Mode d'extraction	Observation visuelle	Stabilité et qualité	Discussion
L'eau	A froid	Couleur faible à moyenne	Bonne stabilité mais efficacité d'extraction limitée	Faible coût, et faible impact environnemental mais le rendement est souvent inférieur
	Avec chauffage	Couleur plus intense	Qualité moyenne avec risque de dégradation thermique)	Le chauffage améliore la diffusion des composants mais avec un risque d'altérer les anthocyanes
Ethanol et des gouttes de $C_2H_4O_2$	A froid	Couleur intense	Bonne qualité et bonne stabilité	Solvant acidifié efficace mais un coût élevé et impact environnemental moyen
	Avec chauffage	Couleur très intense	Bonne qualité avec risque de dégradation thermique	Le chauffage améliorer l'extraction mes peut accélère la dégradation de l'extrait

Mélange eau éthanol (50 :50) et des gouttes de $C_2H_4O_2$	A froid	Couleur très intense	Excellente qualité et bonne stabilité	Bon équilibre entre la sécurité, le coût et l'impact environnemental.
	Avec chauffage	Couleur très intense	Très bonne qualité avec léger risque de dégradation thermique	La meilleure combinaison pour l'extraction de chou rouge mes avec contrôle précis de la température

Le choix du mélange eau-éthanol (50 :50) à froid dans l'extraction d'anthocyanine du chou rouge est basé sur la capacité à assurer une extraction efficace tout en préservant la stabilité des composés cibles.

La solution acidifiée est essentielle car elle possède une partie polaire qui permet de solubiliser une gamme large de composés phénoliques. L'addition de quelques gouttes d'acide acétique dilué permet d'abaisser le pH et d'éviter l'hydrolyse des groupements acyle, ainsi conservant la structure des anthocyanines.

III-2 Caractérisations d'extrait d'anthocyanine

III-2-1 Test de stabilité thermique

Les résultats de spectrophotométrie sont illustrés dans le graphique ci-dessous, montrant l'évolution de l'absorbance UV-visible en fonction de la température pour l'extrait à pH = 4.

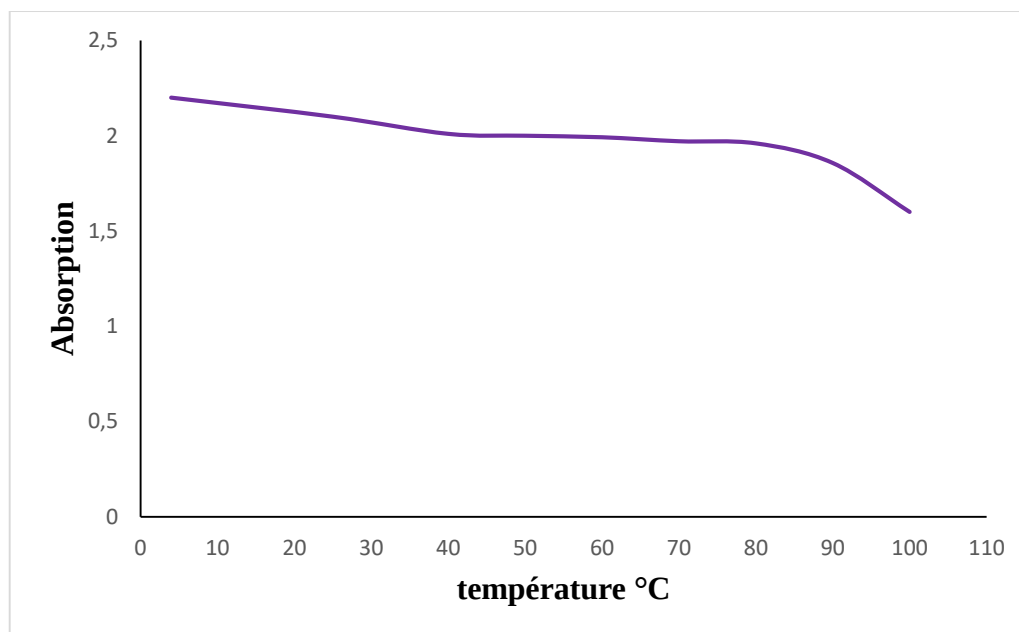


Figure III-1 : Évolution de l'absorbance en fonction de la température.

D'après le graphique, on remarque que l'absorbance entre 4 °C et 25 °C varie légèrement, ce qui indique une faible dégradation thermique négligeable dans cette plage de température, ce qui confirme que l'anthocyanine présente une stabilité dans les conditions de stockage réfrigéré. Dans cette plage de température, l'anthocyanine conserve sa structure chromophore sous forme de cations flavylum, qui sont responsables de la coloration intense et de la sensibilité au pH [41].

Entre 25 °C et 70 °C, la légère diminution de l'absorbance est expliquée par la dégradation progressive des anthocyanines sous l'effet de la température. Cependant, l'extrait conserve partiellement les propriétés indicatrices dans cette plage de température. Ce qui permet son utilisation aux films d'emballage alimentaire intelligents [41].

Par contre, au-delà de 70 °C, une chute notable de l'absorbance est enregistrée, correspondante à une réduction de 23 % par rapport à la valeur initiale. Cette diminution est expliquée par le fait que l'augmentation de la température favorise thermodynamiquement la formation de chalcone puis sa dégradation irréversible en composés polymériques bruns. Donc, cette plage de température représente la limite critique d'utilisation de cet extrait dans les films d'emballage intelligents [41].

III-2-2 Sensibilité pH pour l'extrait d'anthocyane

La Figure III-2 montre les résultats de tests de pH sur l'extrait d'anthocyane, en milieu fortement acide. Une couleur rouge vif est observée, ce qui explique la forme du cation flavylum obtenu par protonation de la molécule en présence d'ions H^+ . Cette forme cyclique conjuguée est stabilisée en condition acide, responsable de l'intensité de la coloration rouge. Lorsque le pH augmente vers des valeurs proches de la neutralité, la molécule subit une déprotonation progressive accompagnée de réarrangements électroniques au noyau aromatique, conduisant à la formation de la base quinonoïdale caractérisée par une couleur violette. En milieu basique, la présence accrue des ions OH^- perturbe le système conjugué, rendant la structure instable et évoluant vers une ouverture du cycle hétérocyclique, formant la forme chalcone associée à une couleur jaune [42].

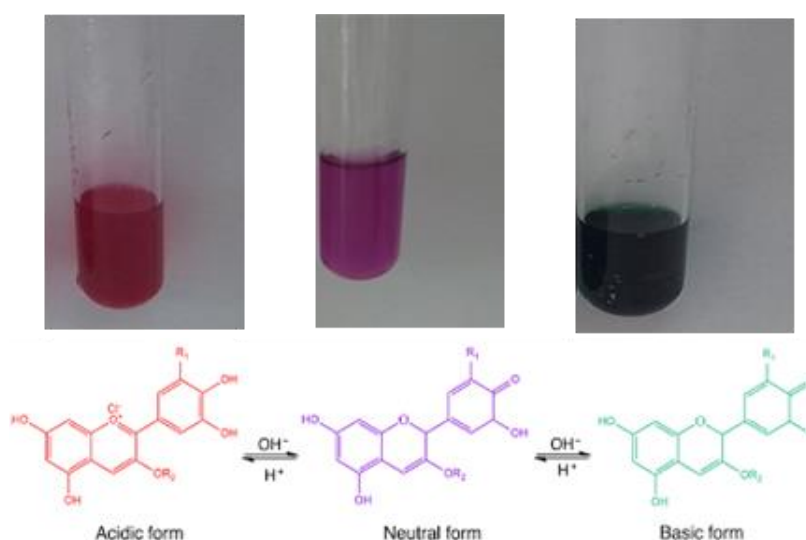


Figure III-2 : Variation de la couleur et des structures moléculaires des anthocyanes en fonction du pH.

III-3 Caractérisation des films

III-3-1 Sensibilité pH des films incorporant l'indicateur

- **Films amidon :**

Les résultats des **Tableaux III-2** et **III-4** représentent les variations de couleur des films contenant l'indicateur coloré en fonction du pH. En revanche, le film d'amidon pur ne montre aucun changement de couleur en raison de l'absence de l'indicateur coloré sensible aux modifications du milieu.

- **Film amidon anthocyanine :**

Le film amidon-anthocyanine démontre une sensibilité significative aux variations de pH, avec un dégradé de couleur allant de rouge vif en milieu acide pH 1 au jaune en milieu basique pH 13 comme indiqué dans le **Tableau III-2**.

Tableau III-2 : Résultats de l'effet du pH sur le film Am/Anth.

Valeur de pH		Couleur	Valeur de pH		Couleur
1		Rouge vif	7_9		Bleu vert océan
2_3		Rose claire	10_12		Bleu vers le vert

4_6		Violet claire	13		Jaune
-----	---	------------------	----	--	-------

Ce comportement résulte d'une transformation structurale réversible des anthocyanes : en milieu acide, elles se présentent sous la forme de cations flavylium, ce qui leur confère une teinte rouge, tandis qu'en milieu basique, elles se transforment en bases quinonoïdales puis en chalcones, entraînant un changement de couleur vers le bleu vert océan, puis le vert, et enfin le jaune. Ainsi, la réponse du film traduit le comportement chimique observé dans l'extrait.

Cette propriété permet au film d'agir comme un emballage intelligent qui signale visuellement la détérioration lorsque l'aliment commence à se décomposer. Quelques exemples d'application [43] sont présentés dans le tableau ci-dessous :

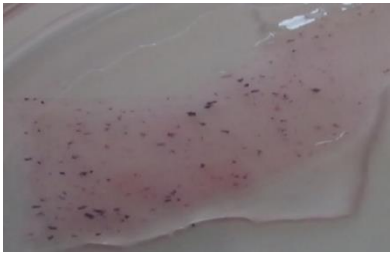
Tableau III-3 : Exemples d'applications de film.

Produit alimentaire	pH de fraîcheur	Couleur de film frais	pH de dégradation	Couleur de film avarié
Viande de poulet	5,8-6,2	Violet claire	7,5-8,5	Bleu vert
Poisson frais	6-6,5	Violet claire	8-9	Bleu vert
Viande bovin	5,4-5,8	Violet claire	7-8	Bleu vert
Fruits(maturation)	3-4	Rose	5-6	Violet claire
Fromage	5,2-6	Violet claire	6,8-7,5	Bleu vert
Crevettes	6,5-7	Violet claire	8-9	Bleu-vert

- **Pour film amidon anthocyanine ZnO :**

Le film amidon anthocyanine ZnO représente une faible sensibilité aux variations de pH car le changement de couleur n'est observé qu'au pH extrême : à pH 1 la couleur est rose clair, et à pH 13 la couleur est jaune.

Tableau III-4 : Résultats de l'effet du pH sur le film Am/Anth/ZnO.

Valeur de pH		Couleur
1_2		Rose claire
3_12		Bleu (aucun changement)
13		Jaune

En revanche, dans l'intervalle de (3-12), le film conserve une couleur bleue inchangée. Ce comportement s'explique par la formation d'un complexe de coordination stable entre les ions Zn^{2+} et les groupements hydroxyles (-OH) des anthocyanes. Dans cet intervalle, le complexe stabilise la forme quinonoïdale des anthocyanes et empêche-la protonation/déprotonation

normale des pigments. L'application de ce film est limitée car il détecte que les cas de détérioration sont sévères.

- **Film acétate de cellulose :**

Les résultats du **Tableau III-5** représentent les variations de couleur des films « Ac/Anth » et « Ac/Anth/ZnO » en fonction du pH. Les deux films présentent un comportement colorimétrique similaire. En revanche, le film de cellulose pur ne montre aucun changement de couleur en raison de l'absence de l'indicateur coloré sensible aux modifications du milieu.

Tableau III-5 : Résultats de l'effet du pH sur les films AC/Anth et AC/Anth/Zno.

Valeur de pH		Couleur	Valeur de pH		Couleur
1-3		Rose claire	10-12		Vert
4-6		Violet clair	13		Jaune

7-9		Bleu
-----	---	------

Les deux films ont détecté des variations de pH avec une sensibilité élevée, et leurs changements de couleur évoluent progressivement sur une large gamme de pH (**Tableau III-5**). L'ajout de ZnO n'a pas limité la réponse colorimétrique du film. Ce résultat indique que l'acétate de cellulose permet une mise en évidence plus marquée des changements structuraux des anthocyanines, induits par le pH, comparativement à la matrice d'amidon contenant du ZnO. La raison de ce comportement peut s'expliquer par la structure relativement compacte et hydrophobe de l'acétate de cellulose, qui freine la diffusion des ions Zn^{2+} vers les anthocyanines, favorisant ainsi leur stabilisation au sein de leur microenvironnement.

III-4 Caractérisation des films

Après l'étude des propriétés de l'extrait et la préparation des différents films, la caractérisation de ces derniers est évaluée à travers des analyses physico-chimiques et des évaluations fonctionnelles afin de déterminer leurs performances.

III-4-1 Spectroscopie UV-visible

- **Films d'amidon :**

Les films à base d'amidon montrent des profils de transmittance distincts en fonction des additifs ajoutés sur la plage de longueur d'onde allant de 200 à 800, comme le montre la **Figure III -3**.

Dans notre domaine visible, le film d'amidon a une transmittance d'environ 50% à 800 nm. Ce résultat est en accord avec les recherches de Zhu et al [44]. (2022), qui rapportent que les films d'amidon sont optiquement transparents dans le domaine visible (400-700 nm), et montrent que le film n'est pas protégé contre le rayonnement UV.

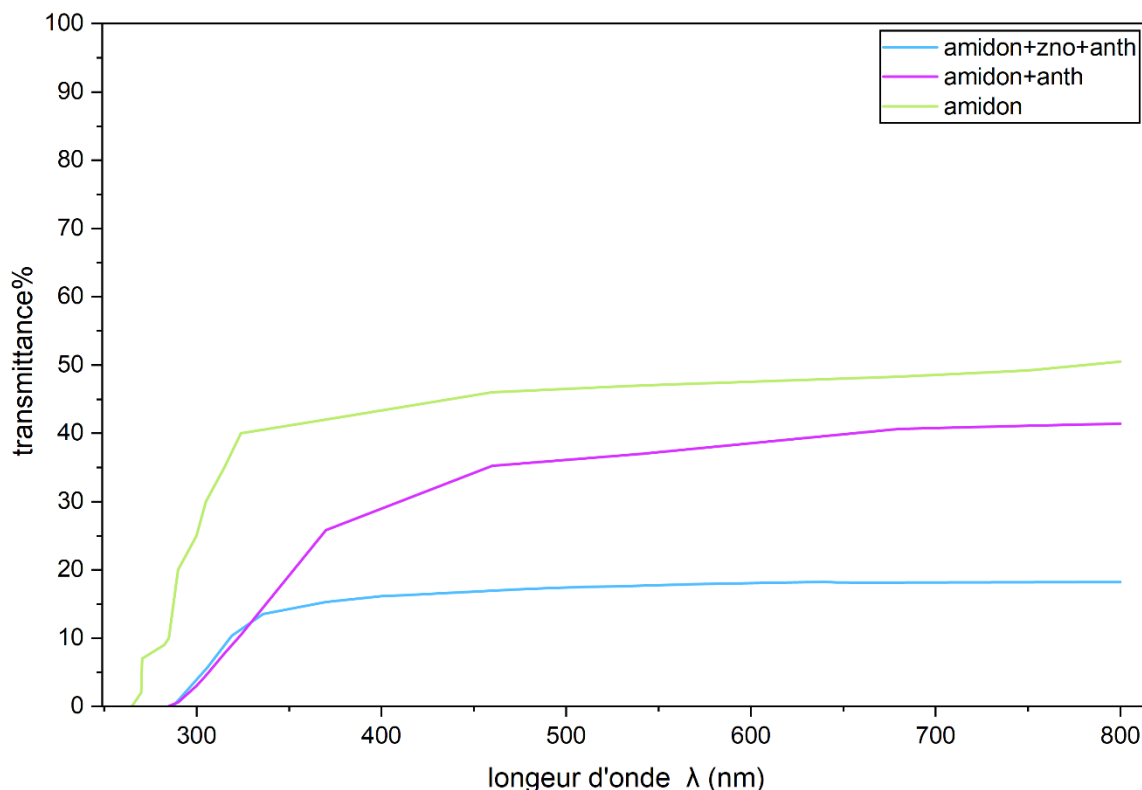


Figure III-3: Spectres UV-Visible des films Am, Am/Anth, Am/Anth/Zno

L'ajout d'anthocyanes dans le film entraîne une diminution allant de 50 à 41 %. La réduction est due à la présence de doubles liaisons dans le noyau aromatique des anthocyanes, ce qui leur donne la capacité d'absorber le rayonnement UV/visible. Par ailleurs, la formation d'un réseau intermoléculaire dense via des liaisons hydrogène entre anthocyanes et les chaînes d'amidon contribue à la capacité de la structure interne du film, renforçant ainsi ses propriétés barrières à la lumière [45].

L'ajout de ZnO au film améliore l'effet de barrière. Le film d'amidon de ZnO contenant des anthocyanines montre une faible transmission des rayonnements UV (21 % à 800 nm) par rapport aux autres films, en raison de l'action combinée des anthocyanines et des nanoparticules de ZnO, qui permet d'améliorer leur capacité d'absorption et de diffusion [46].

- **Films d'acétate de cellulose :**

La **Figure III-4** présente le spectre UV-Visible des films d'acétate de cellulose préparés ; elle met en évidence les variations de la transparence des films en fonction de leur composition et des additifs ajoutés.

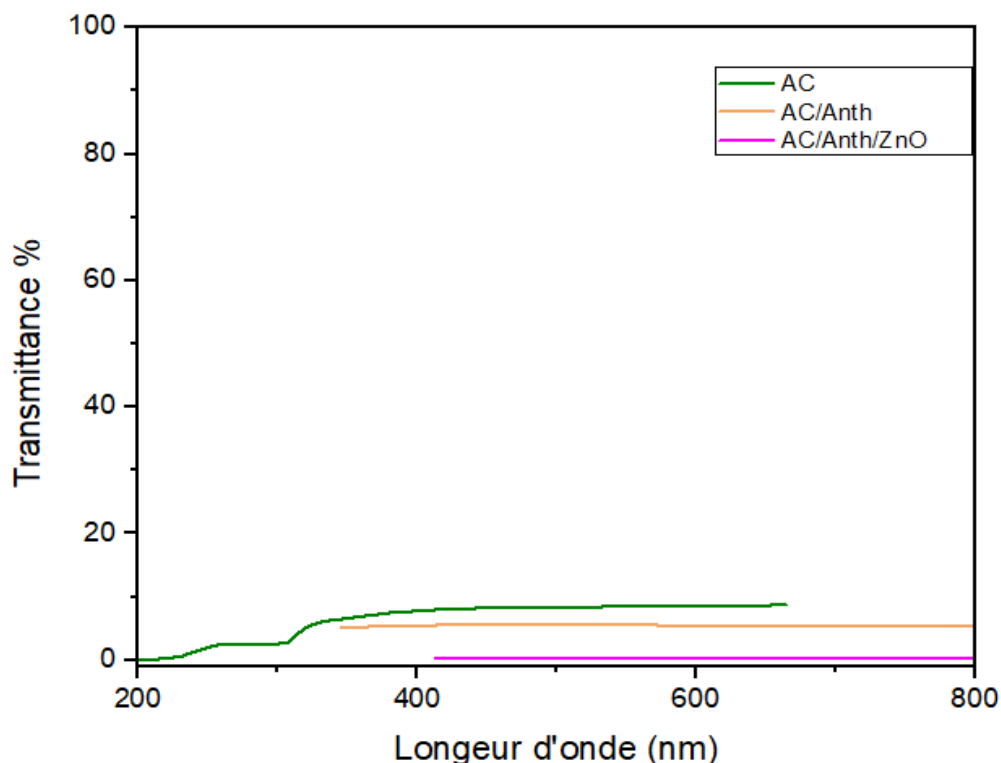


Figure III-4 : Spectres UV-visible des films Ac, Ac/Anth, Ac/Anth/ZnO.

Le film témoin « Ac » présente une transmittance relativement faible dans la gamme UV [200_300] puis augmente avec l'augmentation de la longueur d'onde pour atteindre 8,7% à 664,5 nm. La faible transmittance observée sur le spectre indique que le film est opaque. Ce comportement est attribué aux conditions de séchage à l'air libre et à un degré de cristallinité plus élevé, comme démontré dans l'étude de Kramar, A. *et al.* [47].

L'incorporation de l'anthocyane provoque une diminution de la transmittance dans toute la gamme spectrale ; le film AC/Anth présente des valeurs presque constantes de 5,1% à 5,6% dans le domaine visible. Cette diminution est liée à la présence des pigments anthocyaniques qui permettent une absorption élevée des rayonnements UV-Visible grâce à la présence de doubles liaisons dans les cycles aromatiques et à leurs structures riches en groupements chromophores. Une diminution plus marquée est observée lors de l'ajout de nanoparticules de ZnO [45].

Le film AC/Anth/ZnO présente une faible transmittance presque nulle avec des valeurs comprises entre 0,1 et 0,2 sur le domaine [400_800]. Cela peut s'expliquer par la capacité de ZnO à adsorber et diffuser les rayonnements UV.

III-4-2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

- Films à base d'amidon :

Pour comprendre comment les différents composants des films d'amidon interagissent, nous avons effectué des analyses par spectroscopie FTIR qui présente dans la figure ci-dessous sur trois types de films : le film d'amidon, le film d'amidon/anthocyanin/zno et le film d'amidon/ZnO [46].

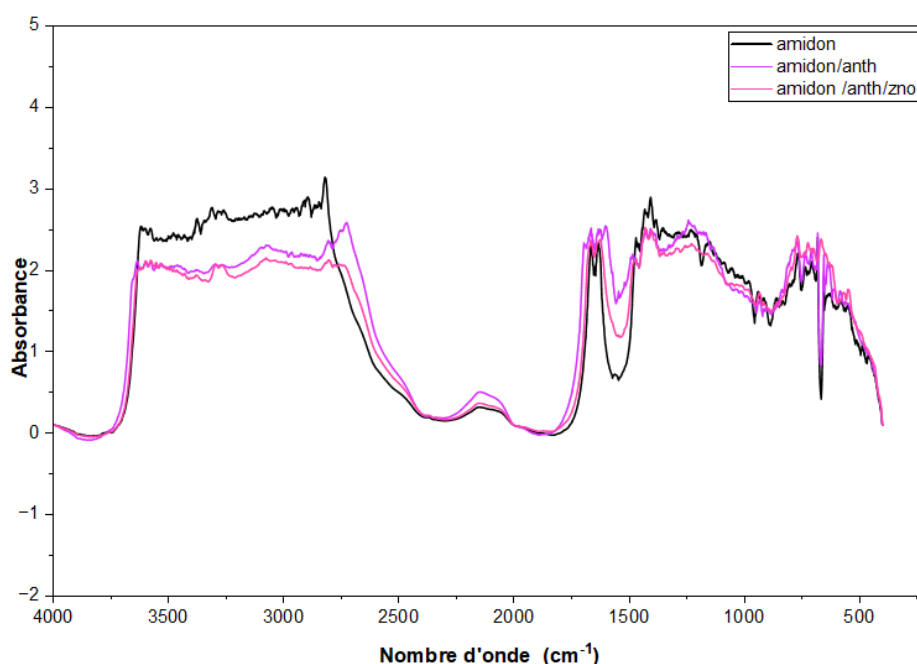


Figure III-5 : Spectres IRTF des films amidon et Am/Anth et amidone/ZnO.

Les pics caractéristiques du film d'amidon sont présents dans toutes les formulations des films. La vibration des groupements hydroxyles ($-OH$) se manifeste sous la forme d'une large bande autour de 3300 cm^{-1} . La région autour de 2900 cm^{-1} met clairement en évidence les vibrations $C-H$ des chaînes aliphatiques. La zone située entre 1000 et 1200 cm^{-1} regroupe les bandes relatives aux liaisons glycosidiques $C-O-C$, ce qui confirme que la matrice est polysaccharidique [48].

Lorsque l'on ajoute des anthocyanes, le spectre change légèrement, ce qui entraîne une modification de l'intensité dans la région de 1600 à 1650 cm^{-1} , liée aux vibrations $C=C$ des cycles aromatiques. Une bande vers $1015\text{--}1031\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations $C-O-C$ du noyau flavylum [49]. Ce léger déplacement de la bande hydroxyle à 3300 cm^{-1} indique que

des liaisons hydrogène se forment entre les groupements phénoliques des anthocyanes et les chaînes d'amidon. Cela signifie que les anthocyanes sont intégrés et stabilisés dans la matrice [50].

D'autre part, le film d'amidon avec des anthocyanes et du ZnO présente une bande O–H plus intense. Cela indique que l'ajout de nanoparticules de ZnO encourage la création de liaisons hydrogène supplémentaires. Cela révèle de nouvelles interactions entre l'amidon et les nanoparticules de ZnO, sans formation de liaisons covalentes.

En général, l'absence de nouveaux pics covalents dans les trois spectres indique que les interactions restent de nature physique. La structure chimique de l'amidon n'est ni détruite ni modifiée après l'ajout de l'anthocyanine et du ZnO dans toutes les formulations, ce qui est favorable à leur utilisation en emballage alimentaire [50] [49].

- **Les films d'acétate de cellulose**

La **Figure III-6** représente les spectres de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier des différents films d'acétate de cellulose et de ses additifs. La figure montre, pour le film d'acétate de cellulose pur, les pics caractéristiques de la matrice polymérique. Conformément aux résultats rapportés par M. Liu *et al.* [51], on identifie nettement sur le spectre les bandes d'élongation des groupements hydroxyles(O-H) résiduelles à 3489 cm^{-1} ; le pic d'élongation intense et affiné apparaissant à 1754 cm^{-1} correspond aux fonctions carbonyles (C=O) des groupements ester, confirmant le degré d'acétylation de la matrice. Enfin les bandes localisées à 1236 cm^{-1} et 1044 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons (C-O-C) et (C-O) du squelette polysaccharide du l'acétate de cellulose

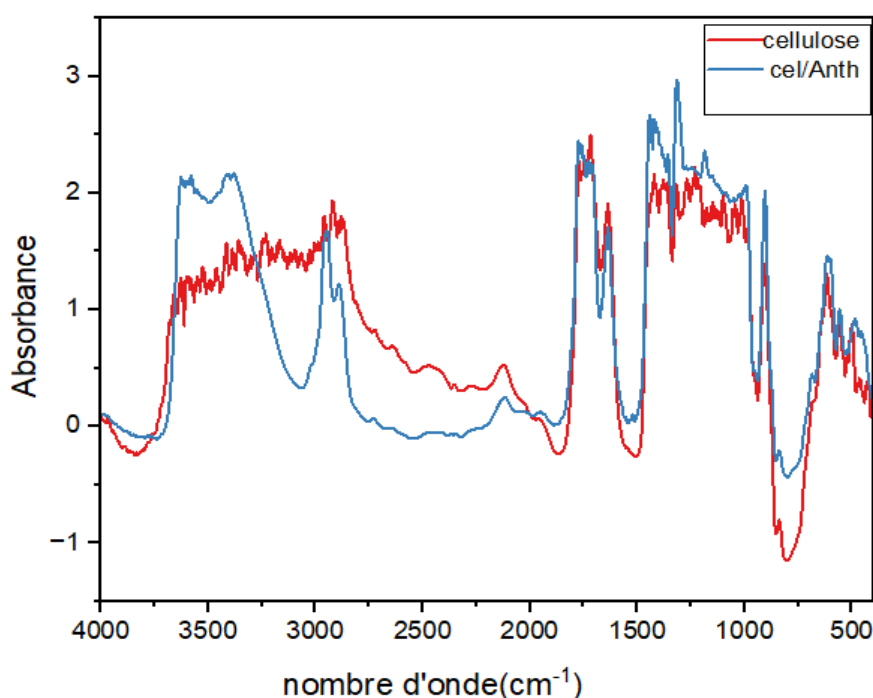


Figure III-6 : Spectres IRTF des film AC, AC/Anth.

L'analyse du film chargé en anthocyanine montre une similarité significative en termes de position des bandes et d'intensité d'absorbance avec le spectre d'AC pur. Cette observation est en accord avec M. Liu *et al.* [51], qui ont montré que, lors de l'ajout de l'anthocyanine, le film englobe des pics typiques de l'AC et de l'anthocyanine sans que la position de ces pics caractéristiques ne soit modifiée, confirmant ainsi que ces deux derniers ont été couplés avec succès au sein des films. L'incorporation de l'additif organique s'effectue donc sans altération chimique du polymère. Les signaux propres à l'anthocyanine, notamment les vibrations du cycle aromatique à 1616 cm^{-1} et de déformation (C-H) à 1071 cm^{-1} , sont recouverts par les bandes hautement intenses du système acétate de cellulose. L'absence de variation de l'absorbance indique que l'anthocyanine n'induit pas de rupture de liaison ni de restructuration majeure de la matrice, confirmant un couplage réussi des molécules au sein du réseau du film.

III-4-3 Activité antimicrobienne

L'évaluation de l'activité antimicrobienne est une étape essentielle dans la caractérisation des emballages actifs et intelligents car elle permet de déterminer leur capacité à limiter l'activité des micro-organismes qui altèrent les aliments ou qui sont capables de provoquer des maladies d'origine alimentaire.

La **Figure III-7** présente les résultats obtenus par la méthode d'ensemencement par étalement en surface des bactéries, testée contre la souche bactérienne, qui ne montre aucune zone d'inhibition.

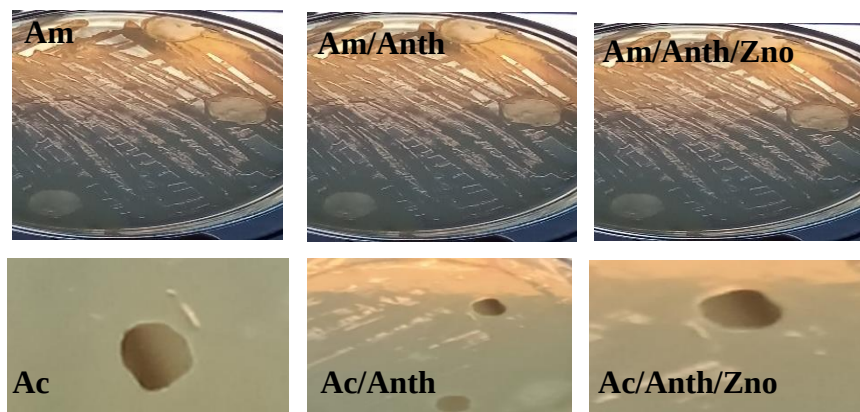


Figure III-7 : Activité antibactérienne des films évaluée par la méthode d'ensemencement par étalement.

Les résultats obtenus par la méthode de suspension bactérienne dans l'eau physiologique sont représentés dans la **Figure III-8**. Conformément aux recommandations de l'EUCAST [52] et du CLSI [53], cette méthode permet d'obtenir des zones d'inhibition plus remarquables.

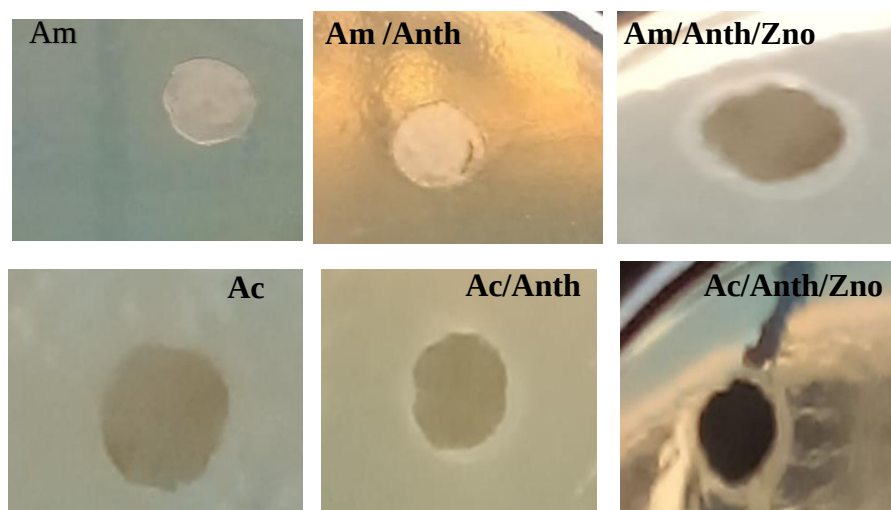


Figure III-8 : Activité antibactérienne des films évaluée par la méthode de suspension bactérienne dans l'eau physiologique.

Les films d'amidon pur et d'acétate de cellulose pur n'ont montré aucune activité antimicrobienne vis-à-vis des bactéries *Staphylococcus aureus* testées [54], l'absence d'inhibition étant attribuée à la nature de ces deux biopolymères qui ne possèdent aucune propriété antimicrobienne.

Pour les films qui contiennent l'anthocyanine, l'activité observée est relativement faible et limitée [55], malgré le potentiel antimicrobien des anthocyanines bien documenté ; dans la pratique, elle présente une activité limitée en raison de leur faible stabilité, influencée par la condition du milieu, ainsi que de leur interaction avec les autres composés présents dans les films [56].

Contrairement aux films ne contenant que l'anthocyanine, les films incorporant le ZnO ont présenté une activité antimicrobienne plus marquée caractérisée par des zones d'inhibition plus importantes. Cette amélioration est attribuée aux propriétés antibactériennes des nanoparticules de ZnO, qui agissent principalement par la production d'espèces réactives de l'oxygène et par interaction directe avec la membrane bactérienne, entraînant une inhibition de la croissance microbienne [57].

III-4-4 Test d'activité antioxydante

III-4-4-1 Dosage des flavonoïdes

D'après les résultats obtenus à partir de la courbe d'étalonnage de quercétine, la teneur en flavonoïdes de l'extrait de chou rouge est de 42,52 $\mu\text{gEQ/mg}$. Cette valeur confirme la présence significative de composés flavonoïdes dans notre extrait de chou rouge,

III-4-4-2 Dosage des polyphénols

D'après les résultats obtenus à partir de la courbe d'étalonnage de l'acide gallique, la teneur en polyphénols de l'extrait de chou rouge est de 2,387 mgEAG/g. Cette valeur est en accord avec la richesse naturelle des anthocyanines en groupement phénolique.

III-4-4-3 Évaluation de l'activité antioxydante

Les graphiques **III.9** et **III.10** montrent l'évolution du pourcentage de radicaux piégés en fonction du temps pour trois formulations des deux films ; film d'amidon (l'amidon pur (témoin), le mélange amidon/ZnO et le film contient l'anthocyanes (Am/Anth)), et film de d'acétate de cellulose (pure, le mélange Ac /ZnO et le film enrichi en anthocyanine)

pour film témoin soit film d'amidon ou acétate de cellulose ,en observe que les radicaux piégés ne dépasse pas 21% et 33% respectivement après 24 h ,pour les films amidon/ ZnO et cellulose ZnO en remarque un légère augmentations par rapport au témoin, révèle que le ZnO ne présente pas d'activité de pièges direct les radicaux libres au solution ,cette résultat confirme aux données de la littérature [58] [59], donc l'intérêt de ZnO dans notre film ne réside pas dans son action radicalaire ,mais plutôt dans les propriétés antimicrobienne et son effet barrière contre les rayonnement UV. A l'inverse, les résultats révèlent que l'activité antioxydante est plus élevé pour les films content l'anthocyanine, elle montre un progression atteignant environ 87 % après 24 h, cette forte efficacité représente déjà dans l'étude Vega Galvez *et al.* [60] qui ont observer une activité antioxydant élevé dans l'extrait de chou rouge, et tout ça due à la structure chimique des anthocyanine, en effet ,les anthocyanine appartaient d'un grand famille des flavonoïdes, qui sont eux-mêmes classe des composes phénoliques (polyphénols). Leur structure de base est constituée d'un squelette flavylum qui comporte un nombre de groupements hydroxyle capables de donner des protons ou des électrons aux radicaux libres Pour les neutraliser, donc l'ajout d'anthocyanine au film d'emballage alimentaire améliore la capacité antioxydante des films.

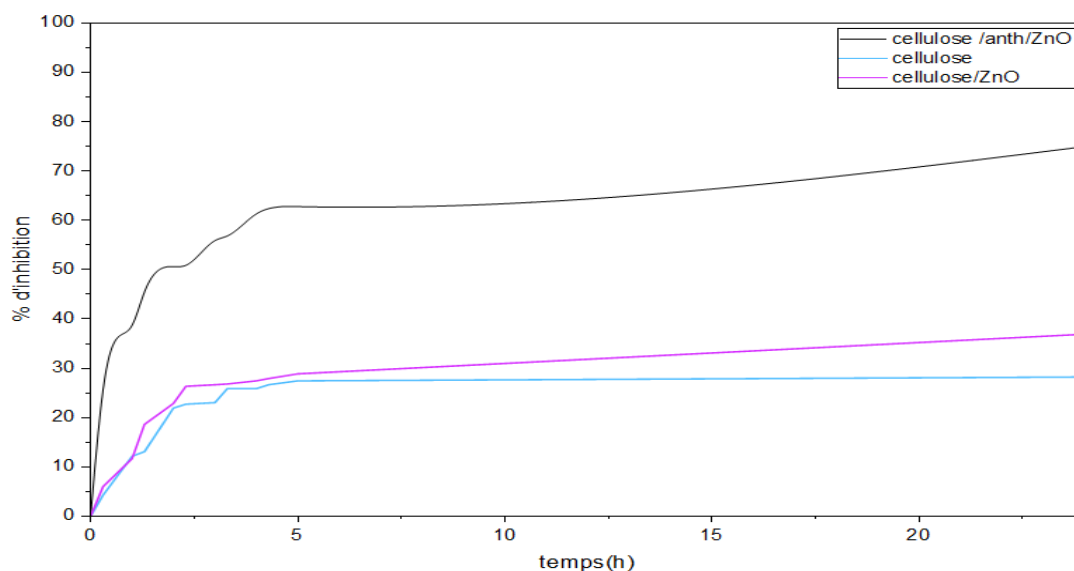


Figure III-9 : Pourcentages des radicaux DPPH en fonction du temps pour les films d'acétate de cellulose sans et avec anthocyanine.

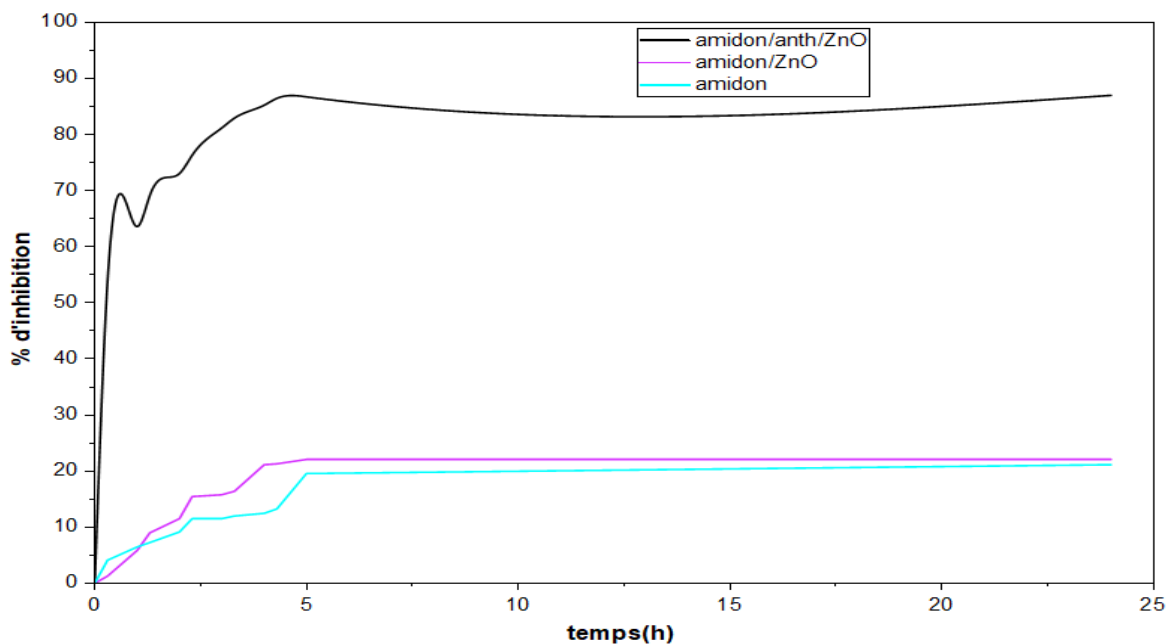


Figure III-10 : Pourcentages des radicaux DPPH en fonction de temps pour les films d'amidon sans et avec anthocyanine.

III-4-5 Test de biodégradabilité

Les résultats du test d'enfouissement dans le sol après 40 jours révèlent des comportements très contrastés entre les deux types des films :

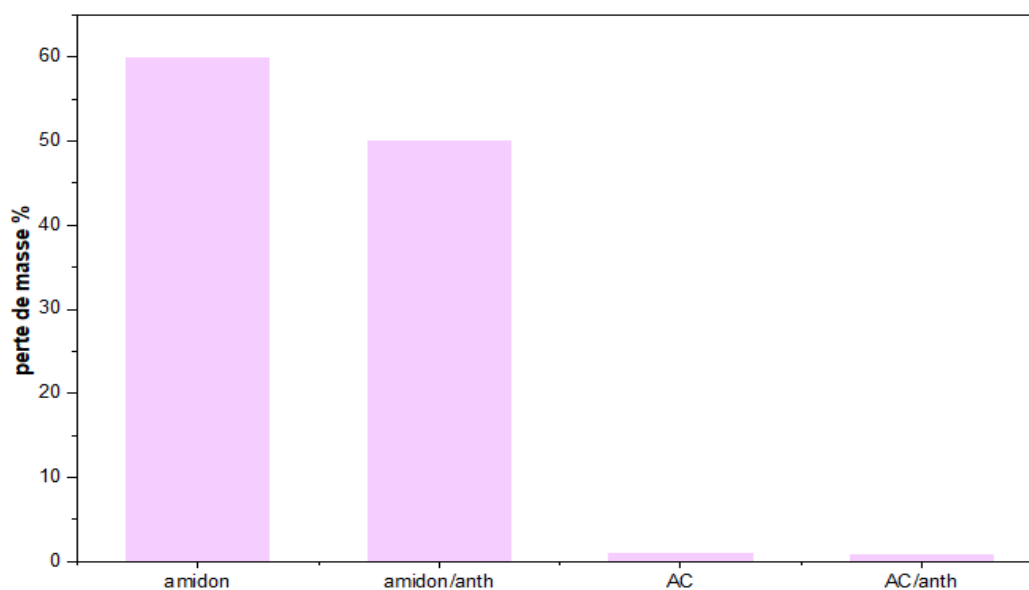


Figure III-11 : Variation du pourcentage de perte de la masse des films.

Les films à base d'amidon de pomme de terre présentent une biodégradabilité élevée avec des pertes de masse de 60 % pour le film d'amidon et de 50% pour le film d'amidon anthocyanines valeurs sont comparables à celles rapportées par Nwaocha *et al.* (2025) [61], qui ont obtenu 69,23% pour un film similaire à base d'amidon. La légère réduction observée en présence d'anthocyanine reflète leur effet antimicrobien limité sur la microflore du sol, en accord avec Malekzadeh *et al.* (2024) [62]

En revanche, les films d'acétate de cellulose présentent une résistance quasi totale à la biodégradabilité (0,96% pour AC pur et 0,8 % pour AC/anthocyanes). La perte de masse légèrement inférieure du film AC/anthocyanine par rapport au l'AC pur suggère que les anthocyanes, grâce à leurs propriétés antimicrobiennes, inhibent modérément l'activité des estérases microbiennes du sol responsable de la désacétylation initiale du Ac, ralentissant ainsi davantage sa dégradation. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Marques *et al.* (2024) [63] qui rapportent seulement 2% de perte de masse après 150 jours pour un film, ce qui confirme la résistance intrinsèque de ce matériau en sol naturel à court terme.

Cette étude confirme que la nature chimique de la matrice biopolymère est le facteur déterminant de la biodégradabilité bien avant l'effet des additifs incorporés dans notre cas l'anthocyanes.



Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer des films intelligents et actifs à base de biopolymères, notamment l'amidon et l'acétate de cellulose, incorporant des additifs qui assurent une synergie innovante.

Les résultats montrent que la meilleure méthode d'extraction de l'indicateur coloré est celle à froid avec un mélange eau-éthanol (50/50), car elle assure la stabilité des composés cibles et le bon équilibre entre le coût, la sécurité et l'impact environnemental. Le test thermique a globalement montré que l'anthocyane reste stable entre 4 °C et 25 °C, puis une diminution progressive de l'absorbance est observée entre 25 °C et 70 °C. Toutefois, cette diminution n'affecte pas l'utilisation des films dans les conditions non réfrigérées. En revanche, à des températures autour de 70 °C, l'extrait devient altéré et perd son applicabilité dans les films.

L'incorporation de cet indicateur permet d'obtenir des films fonctionnels qui ont une sensibilité élevée au pH, capables d'indiquer le début de la dégradation des aliments. Ainsi, le film amidon-anthocyane-ZnO présente une sensibilité faible au pH, car il varie uniquement aux extrêmes, donc son application est limitée aux dégradations avancées des aliments.

Par ailleurs, l'ajout de ZnO renforce l'activité microbienne contre la souche bactérienne *S. aureus* alors que l'activité antioxydante est nettement plus élevée dans les films contenant des anthocyanines, avec une capture des radicaux libres atteignant environ 87% après 24 h grâce à leur richesse en composés phénoliques et flavonoïdes.

Les analyses UV-Visible ont mis en évidence une amélioration des propriétés barrières à la lumière après incorporation de ZnO et d'anthocyane. Les films contenant ces deux additifs présentent les plus faibles valeurs de transmittance, offrant une meilleure protection contre les rayonnements UV susceptibles d'accélérer la dégradation des aliments. De plus, les analyses FTIR des différents films confirment la présence des bandes caractéristiques des polymères principalement (O-H), (C=O), (C-O-C). L'incorporation des anthocyanes entraîne l'apparition des bandes aromatiques sans déplacement significatif des pics, indiquant des interactions physiques. En plus de la présence de ZnO traduite par la présence de la bande ZnO dans la région (500 cm^{-1} , 600 cm^{-1}), avec une variation légère de l'intensité des bandes (O-H) sans formation de nouvelles liaisons chimiques, ces résultats montrent la stabilité des structures chimiques des polymères après l'ajout des additifs.

Conclusion générale

Enfin, les tests de biodégradabilité montrent une forte dégradation pour les films à base d'amidon, avec une perte de masse de 60% pour le film d'amidon pur et 50% pour le film d'amidon aux anthocyanes, tandis que les films d'acétate de cellulose présentent une résistance quasi-totale à la biodégradabilité (0,96% pour AC pur et 0,8 % pour AC/anthocyanes). Cette étude confirme que la nature de la matrice polymérique joue un rôle déterminant dans le comportement de biodégradabilité.

En résumé, les films développés présentent des fonctionnalités prometteuses pour les applications d'emballage alimentaire intelligent et actif. Ils combinent à la fois les propriétés de la biodégradabilité, l'activité antioxydante et la sensibilité élevée aux variations de pH, assurant ainsi une meilleure surveillance des aliments.

Références bibliographiques :

- [1] K. Fan, "Intelligent packaging films based on anthocyanins: A review of structural characteristics, physicochemical properties, and applications in food freshness monitoring," *Food Chemistry: X*, vol. 34, Art. no. 103634, 2026.
- [2] Remedio, L. N., & Parada Quinayá, C. P. , «(2024). Intelligent packaging systems with anthocyanin: Influence of different polymers and storage conditions. *Polymers*, 16(20), 2886.
- [3] E. Y. Mezroua, « Emballage et conservation, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, polycopié de cours, 2019–2020».
- [4] Types d'emballages alimentaires : matériaux, formats et niveaux. (2026). Site web., [En ligne]. Available: <https://www.anzhucraft.com/fr/types-demballages-alimentaires/>.
- [5] Packaging, Role, Functions, Types. The Intact One, 27 Oct. 2019., [En ligne]. Available: <https://theintactone.com/2019/10/27/packaging-role-functions-types>.
- [6] Zahra, S. A., Butt, Y. N., Nasar, S., Akram, S., Fatima, Q., & Ikram, J. (2016)., «Food Packaging in Perspective of Microbial Activity: A Review. *Journal of Microbiology, Biotechnology, and Food Sciences*».
- [7] «T. Mkhari, J. O. Adeyemi, and O. A. Fawole, "Recent Advances in the Fabrication of Intelligent Packaging for Food Preservation: A Review," *Processes*, vol. 13, no. 2, p. 539, 2025.
- [8] «Olikrom, Indicateur de fraîcheur alimentaire : quand le packaging devient intelligent, 2025.,» [En ligne]. Available: <https://www.olikrom.com/fr/blog/oeil-de-lexpert/indicateur-fraicheur-alimentaire-packaging-intelligent>.
- [9] «Indicateurs colorimétriques de fraîcheur alimentaire : nouveautés, défis et solutions en emballages intelligents, 2025.,» [En ligne]. Available: https://lhl.fr/blog/indicateurs-colorimetriques-de-fraicheur-alimentaire-nouveautes-defis-et-solutionsenemballagesintelligents/?utm_source.
- [10] Hamdi, D.(s.d.).les anthocyanes .cours de pharmacognosie.
- [11] «Dadi,R .Synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques et leur activité antibactérienne(thèse de doctorat.».
- [12] «Westlake, J. R., Tran, M. W., Jiang, Y., Zhang, X., Burrows, A. D., & Xie, M. (2022). Biodégradable active packaging with Controller release: Principles, Progress, and prospects. *ACS Food Science & Technologie*, 2, 1166–1183».
- [13] «Yahyaouido, M. (2020). Application des huiles essentielles dans le domaine des emballages alimentaires (Doctorat en Chimie Organique).».

Références bibliographiques

- [14] «Emballage biodégradable : un vrai plus pour votre stratégie, n.d.,» [En ligne]. Available: <https://lhl.fr/blog/emballage-biodegradable-un-vrai-plus-pour-votre-strategie/?text=Qu'estce%20qu',emballage%20biod%C3%A9gradable%20%E2%80%99Cemballage%20bio>.
- [15] A. Moussaoui and S. Tetbirt, Élaboration d'une approche multicritère AHP–SIG pour la recherche des sites convenables pour un centre de valorisation des déchets agroalimentaires en Algérie : cas de Jijel, Université Mohamed Seddik Benyahia, Jijel, Algérie,.
- [16] «Loi n° 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets,,» *Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire*, n°77, 15 décembre 2001..
- [17] Déchets agroalimentaires, Dictionnaire Environnement, [En ligne]. Available: <https://www.dictionnaire-environnement.com>.
- [18] «Définition du taux de valorisation des déchets, E-déchets.,» [En ligne]. Available: <https://www.e-dechet.com/deee/definition-taux-de-valorisation-des-dechet>.
- [19] Mokrani, Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, Algérie.
- [20] H. N. Rabetafika, M. Paquot, and P. Dubois, “Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques et applications ciblées en industrie plastique,”.
- [21] KEBACHE M. A , Elaboration et caractérisation des biofilms, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, Béjaïa.
- [22] BOUABOUD .L, OUADFEL I, Elaboration et caractérisations de films composites, Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, Boumerdès, Algérie.
- [23] SCHWACH, E., Étude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié : relations structure–propriétés, approche de la compatibilisation, Thèse de doctorat.
- [24] Fischer, F., Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.
- [25] MEGHERBI, R., Polycopie de cours sur les biopolymères, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf », Faculté de Chimie, .
- [26] N. S. Dahmani and A. A. Doua, “Extractions et caractérisations des indicateurs colorés naturels d'Hibiscus et de chou rouge : Applications écologiques et analytiques,” Mémoire de Master, Filière Sciences Biologiques, Spécialité Biochimie Appliquée, .

Références bibliographiques

- [27] S. S. Monteiro et al., "Optimization of Extraction Method of Anthocyanins from Red Cabbage," *Molecules*, vol. 28, no. 8, p. 3549, 2023..
- [28] M.-G. Dorantes-Fuertes, M. C. López-Méndez, G. Martínez-Castellanos, R. Á. Meléndez-Armenta, and H.-E. Jiménez-Martínez, "Starch Extraction Methods in Tubers and Roots: A Systematic Review," *Agronomy*, vol. 14, no. 4, p. 865, Apr. 2024.
- [29] M. Bourdache et L. Laidi, Synthèse et caractérisation des biofilms à base d'amidon de pomme de terre renforcés par deux types de charges (MCC et Sépiolite), Mémoire de Master, Domaine Sciences et Technologies, Filière Génie des Procédés, Spécialité Génie.
- [30] A. W. C. Cindradewi et al., "Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Film Reinforced with Cellulose Nanofibril," *Polymers*, vol. 13, no. 17, p. 2990, 2021.
- [31] Dawei Yun et al., "Development of active and intelligent films based on cassava starch and Chinese bayberry anthocyanins," *RSC Advances*, 2019, *RSC Advances*.
- [32] A. Patras, N. P. Brunton, C. O'Donnell, and B. K. Tiwari, *Trends in Food Science & Technology*, vol. 21, no. 1, pp. 3–11, 2010.
- [33] B-Sc III Semester, UV-Visible Spectroscopy ,Principles and Instrumentation, 2024. [Online]. Available: UV-Visible Spectroscopy – Principles and Instrumentation PDF.
- [34] A. W. Bauer, W. M. Kirby, J. C. Sherris, and M. Turck, "Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method," *American Journal of Clinical Pathology*, vol. 45, no 4, pp. 493–496, 1966.
- [35] V. L. Singleton and J. A. Rossi, "Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents," *American Journal of Enology and Viticulture*, vol. 16, no. 3, pp. 144–158, 1965.
- [36] F. Brahmi, D. Hauchard, N. Guendouze, K. Madani, M. Kiendrebeogo, L. Kamagaju, C. Stévigny, M. Chibane, and P. Duez, "Phenolic composition, in vitro antioxidant effects and tyrosinase inhibitory activity of three Algerian *Mentha* species: *M. spicata* (L).
- [37] V. L. Singleton and J. A. Rossi, "Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents," *American Journal of Enology and Viticulture*, vol. 16, no. 3, pp. 144–158, 1965.
- [38] J. Hilbig, V. R. Alves, C. M. O. Müller, G. A. Micke, L. Vitali, R. C. Pedrosa, and J. M. Block, "Ultrasonic-assisted extraction combined with sample preparation and analysis using LC-ESI-MS/MS allowed the identification of 24 new phenolic compounds in pe.
- [39] K. Lefsih, L. Iboukhoullef, E. Petit, H. Benouatas, G. Pierre, and C. Delattre, "Anti-inflammatory and antioxidant effect of a D-galactose-rich polysaccharide extracted

Références bibliographiques

- from Aloe vera leaves," *Advances in Applied Chemistry and Biochemistry*, vol. 1, pp. 18–.
- [40] S. Sahi, H. Djidjelli, and A. Boukerrou, "Biodegradation study of bio-corn flour filled low density polyethylene composites assessed by natural soil," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 36, no. 2, pp. 1–8, 2016.
- [41] S. Oancea, "A review of the current knowledge of the thermal stability of anthocyanins and approaches to their stabilization to heat," *Antioxidants*, vol. 10, no. 9, p. 1337, 2021,.
- [42] O. Dangles and J.-A. Fenger, "The chemical reactivity of anthocyanins and its consequences in food science and nutrition," *Molecules*, vol. 23, no. 8, p. 1970, 2018,.
- [43] Engineering ToolBox, "Food and Foodstuff - pH Values," *EngineeringToolBox*, 2025.
- [44] W.-F. Lai and W.-T. Wong, "Edible clusteroluminogenic films obtained from starch of different botanical origins for food packaging and quality management of frozen foods," *Foods*, vol. 11, no. 8, p. 1128, 202.
- [45] Liang, X. et al. (2021). Anthocyanin-based pH-sensitive smart packaging films for monitoring food freshness. *Food Control*.
- [46] X.-Q. Zhou, Z. Hayat, D.-D. Zhang, M.-Y. Li, S. Hu, Q. Wu, Y.-F. Cao, and Y. Yuan, "Zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, modification, and applications in food and agriculture," *Processes*, vol. 11, no. 4, p. 1193, 2023..
- [47] A. Kramar, I. Rodríguez Ortega, G. González-Gaitano, and J. González-Benito, "Solution casting of cellulose acetate films: influence of surface substrate and humidity on wettability, morphology and optical properties," *Cellulose*, vol. 30, pp. 2037–2052, 2.
- [48] H. R. Arifin, M. Djali, B. Nurhadi, S. Azlin-Hasim, N. Masruchin, P. A. Vania, and A. Hilmi, "Corn starch-based bionanocomposite film reinforced with ZnO nanoparticles and different types of plasticizers," *Frontiers in Sustainable Food Systems*, vol. 6, Ar.
- [49] N. H. Che Hamzah, N. Khairuddin, I. I. Muhamad, M. A. Hassan, Z. Ngaini, and S. R. Sarbini, "Characterisation and colour response of smart sago starch-based packaging films incorporated with Brassica oleracea anthocyanin," *Membranes*, vol. 12, no. 10, p. 9.
- [50] Liu et al. (2025). Development and application of anthocyanin-based complex polysaccharide gels based on blueberry pomace for monitoring beef freshness. *PMC*.
- [51] M. Liu et al., "Robust Electrospinning-Constructed Cellulose Acetate@Anthocyanin Ultrafine Fibers: Synthesis, Characterization, and Controlled Release Properties," *Polymers*, vol. 14, no. 19, p. 4036, 2022.

Références bibliographiques

- [52] European Committee on Antimicrobial Susceptibility Testing, “Breakpoint tables for interpretation of MICs and zone diameters,” Version 14.0, 2024. [Online]. Available: https://www.eucast.org/ast_of_bacteria/.
- [53] Clinical and Laboratory Standards Institute, “Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing,” CLSI supplement M100, 34th ed., Wayne, PA, USA, 2024..
- [54] A. Muñoz-Bonilla, C. Echeverria, Á. Sonseca, M. P. Arrieta, and M. Fernández-García, “Bio-Based Polymers with Antimicrobial Properties towards Sustainable Development,” *Materials*, vol. 12, no. 4, p. 641, 201.
- [55] . C. Soares, P. L. Rosalen, J. G. Lazarini, A. P. Massarioli, C. F. da Silva, B. D. Nani, M. Franchin, and S. M. de Alencar, “Comprehensive characterization of bioactive phenols from new Brazilian superfruits by LC-ESI-QTOF-MS, and their ROS and RNS scave.
- [56] F. C. Stintzing and R. Carle, “Chemistry and Chemical Properties of Anthocyanins,” *Food Chemistry*, vol. 107, no. 4, pp. 1666–1676.
- [57] K. R. Raghupathi, R. T. Koodali, and A. C. Manna, “Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 4020–4028, 2011..
- [58] Kim, I., et al. (2022)., «ZnO nanostructures in active antibacterial food packaging: Preparation methods, antimicrobial mechanisms, safety issues, future prospects, and challenges. *Food Reviews International*, 38(4), 537–565.».
- [59] Bîrsan, R., et al. (2024)., «Antimicrobial packaging for plum tomatoes based on ZnO modified low-density polyethylene. *Polymers*, 16(11), 1573.».
- [60] A. Vega-Gálvez, L. S. Gómez-Pérez, F. Zepeda, R. L. Vidal, F. Grunenwald, N. Mejías, A. Pasten, M. Araya, and K. S. Ah-Hen, “Assessment of bio-compounds content, antioxidant activity, and neuroprotective effect of red cabbage .
- [61] V. Nwaocha, et al., “Enhanced mechanical performance and biodegradability in filler-reinforced potato biopolymers for sustainable packaging,” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 51, p. 101580, 2025.
- [62] E. Malekzadeh, A. Tatari, and M. R. Dehghani Firouzabadi, “Effects of biodegradation of starch-nanocellulose films incorporated with black tea extract on soil quality,” *Scientific Reports*, vol. 14, p. 18817, 2024.,.
- [63] C. S. Marques, et al., “Degradation in soil of active cellulose acetate and zein blend films incorporated with different plasticizers and garlic essential oil,” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 42, p. 101254, 2024.,.
- [64] Ge, P., Chao, H., Wang, J., & Zhao, X., A review of anthocyanin-based pH-sensitive composite films for food freshness monitoring. *Packaging Technology and Science*, 39(6), 791–810., (2026).

Résumé

Dans le contexte de préservation de l'environnement, de la conservation des aliments et de la santé humaine, le développement des matériaux biodégradables en emballage actif et intelligent représente une alternative intéressante aux emballages plastiques traditionnels. Ce travail vise à élaborer des films destinés à être utilisés comme des emballages alimentaires alternatifs. Les films développés constituent une partie innovante que nous avons cherché à développer par l'ajout d'additifs tels que l'anthocyane et l'agent antimicrobien ZnO. Plusieurs tests ont été faits pour évaluer les propriétés de ces films, parmi lesquels le test de stabilité thermique, le test antioxydant et le test microbiologique, ainsi que le test de sensibilité du pH. En revanche, les propriétés structurelles et fonctionnelles sont étudiées par les analyses FTIR et UV-Visible. Les résultats obtenus montrent que les films représentent une bonne stabilité et combinent plusieurs propriétés intéressantes pouvant contribuer à une meilleure préservation des aliments.

Mots-clés : Anthocyane, ZnO, Amidon, Cellulose et Emballage intelligent.

Abstract

In the context of environmental preservation, food conservation, and human health, the development of biodegradable materials for active and intelligent packaging represents a promising alternative to conventional plastic packaging. This work aims to develop films intended for use as alternative food packaging. The developed films constitute an innovative contribution, achieved by incorporating additives such as anthocyanins and the antimicrobial agent zinc oxide (ZnO). Several tests were conducted to evaluate the properties of these films, including thermal stability, antioxidant activity, microbiological assessment, and pH sensitivity. Furthermore, the structural and functional properties were investigated using FTIR and UV-Visible spectroscopy. The results obtained demonstrate that the films exhibit good stability and combine several promising properties that could contribute to enhanced food preservation.

Keywords: Anthocyanin, ZnO, Starch, Cellulose and Smart Packaging.

المخلص

في سياق الحفاظ على البيئة وصون الأغذية وحماية الصحة البشرية، يُمثّل تطوير المواد القابلة للتحلل البيولوجي في مجال التغليف النشط والذكي بديلاً واعداً عن التغليف البلاستيكي التقليدي. تهدف هذه الدراسة إلى تطوير أغشية مخصصة للاستخدام كتغليف غذائي بديل، إذ تشكّل هذه الأغشية إضافةً مبتكرة تم تحقيقها من خلال دمج مواد مضافة كالأنثوسيانين وعامل مضاد للميكروبات وهو أكسيد الزنك (ZnO). أُجريت عدة اختبارات لتقييم خصائص هذه الأغشية، شملت: الاستقرار الحراري، والنشاط المضاد للأكسدة، والتقييم الميكروبيولوجي، وحساسية الأغشية لتغيرات الرقم الهيدروجيني (pH). فضلاً عن ذلك، تمت دراسة الخصائص البنيوية والوظيفية من خلال تحليلات الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR) والأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible). تُظهر النتائج المتحصل عليها أن الأغشية تتمتع باستقرار جيد وتجمع بين خصائص متعددة وواعدة يمكن أن تسهم في تحسين حفظ الأغذية.

الكلمات المفتاحية: الأنثوسيانين، ZnO، النشا، السليلوز، والتغليف الذكي.