



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN



MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

Melle Bouayed wissem latefa

Melle kara terki dounia

Sur le thème

Préparation et caractérisation d'un film antibactérien à base de polysaccharide

Soutenu publiquement le 7 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme KARA SLIMANE Soufia	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mr BENMANSOUR Kamel	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme BOUCHIKHI Nouria	Maitre de recherche B	Centre de recherche (CRAPC)	Examinatrice

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Remerciements

En tout premier lieu, on remercie le bon Dieu, tout puissant, de nous avoir donné la

Force pour survivre, et pour dépasser toutes les difficultés.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de
Recherche sur les Macromolécules de la faculté des sciences de l'Université de
Tlemcen, sous la direction de *Mme Khadidja ARABECHE*. Nous tenons à lui
Exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude pour son suivi

Constant et ses orientations fructueuses.

On remercie et on exprime toute nos reconnaissances à notre encadrant **Mr
Kamel BENMENSOUR**. Professeur à l'Université de Tlemcen, qui nous a guidé
Avec une patience et une gentillesse remarquable pour la réalisation de travaux
Expérimentaux.

On voudrait remercier aussi, l'ingénieur responsable au laboratoire LRM,
Mr BENABDELLAH Sid Ahmed, pour son aide, pour son soutien ainsi que pour
Les conseils précieux qu'il nous a donné au cours des manipulations.

On tient à exprimer nos vifs remerciements à **Mme KARA SLIMANE Soufia**,
Professeure à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de ce
Travail.

On remercie aussi **Mme Nouria BOUCHIKHI**, maitre de recherche B à
L'Université de Tlemcen, de nous faire l'honneur pour s'être intéressé à ce travail et avoir
Bien voulu l'examiner.

Dédicace

Dédicace à nos parents si chers et précieux, qui ont toujours été là pour nous avec leur soutien, sacrifices et leur amour et qui nous ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. À nos très chers frères et sœurs, Et toute la famille, à nos amis(es) particulièrement **Amina GHAFfour**

A tous ceux qui nous sont cher.

BOUAYED- KARA TERKI

Sommaire

I.	Introduction :	4
II.	L'amidon	4
II.1	Historique	4
II.2	Sources de l'amidon	4
II.3	Structure de l'amidon	5
II.4	Structure des granules d'amidon	6
II.5	La plastification de l'amidon	7
II.6	Les plastifiants de l'amidon	8
II.7	Interaction amidon/plastifiant	9
II.8	Applications	9
III.	Nanoparticules d'argent	10
III.1	Présentation générale de l'argent	10
III.2	Propriétés des nanoparticules d'argent	11
III.3	Synthèses des nanoparticules d'argent	12
III.4	Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent	15
III.5	Applications des nanoparticules d'argent	17
IV.	Présentation des plantes	18
IV.1	Plante étudiée	18
IV.2	Description morphologique De la plante du thé vert :	20
I.	Introduction :	21
II.	Présentation des matériaux	21
II.1	Le nitrate d'argent	21
II.2	L'amidon	21
II.3	Le glycérol :	22

II.4	Le thé vert :	22
III.	Protocoles expérimentaux	22
III.1	Préparation de l'amidon plastifié (PLS).....	22
III.2	Préparation de l'extrait de la plante (thé vert).....	23
III.3	Préparation de la solution du nitrate d'argent AgNO ₃	23
III.4	Synthèse de nanoparticules d'argent	24
III.5	Elaboration des films bio nano composites :.....	24
IV.	Caractérisation :	25
IV.1	Spectrophotomètre UV-visible.....	25
IV.2	Analyse par diffusion dynamique de la lumière.....	27
IV.3	Spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR)	27
IV.4	Analyse par microscopie optique à lumière polarisé (MOP)	29
IV.5	Activité antibactérienne (Test antibiogramme).....	30
IV.6	Méthode de diffusion sur gélose	31
V.	Conclusion :	32
I.	Introduction :	33
II.	Caractérisation des AgNPs par la spectroscopie UV-visible :	33
II.1	Analyse par diffusion dynamique de la lumière (DDL) :.....	34
III.	Caractérisations des films obtenus :.....	41
III.1	Introduction :	41
III.2	Microscopie optique polarisante :	42
III.3	La spectroscopie Infra-rouge à Transformer de Fourier (FTIR) :.....	43
III.4	La spectroscopie UV-visible :.....	45
III.5	Test antibiogramme :.....	46

Liste d'abréviation

AgNPs : Les nanoparticules d'argents.

PLS : Amidon plastifié

IDP : Indice de polydispersité

FTIR : Spectroscopie à Transformée de Fourier.

MOP : Analyse par microscopie optique à lumière polarisé.

DDL : Diffusion dynamique de la lumière.

UV-Vis : Spectroscopie Ultraviolet- visible.

M.H : Mueller- hinton

Liste des figures

Figure I. 1: structure de l'amylose [11]	6
Figure I. 2: structure de l'amylopectine [13]	6
Figure I. 3: Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon	7
Figure I. 4: Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [17]	8
Figure I. 5: Pépite d'argent	11
Figure I. 6 : a) Résonance plasmonique de surface (SPR) pour les AgNPs à une longueur ; b) Image de microscopie en champ noir des AgNPs [28]	12
Figure I. 7: Synthèse des nanomatériaux (NPs) VIA approches top-down et bottom-up [31]	13
Figure I. 8: Synthèse et caractérisation des nanoparticules métallique par les plantes	15
Figure I. 9 : Principaux bio-réducteurs présents dans les plantes	15
Figure I. 10: mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'argent	16
Figure I. 11 : Illustration de l'étape de nucléation	17
Figure I. 12 : feuilles de thé et thé séché	19
Figure I. 13 : description morphologique de la plante Camellia sinensis	20
Figure II. 1: préparation de l'amidon plastifié	23
Figure II. 2: extraction de la plante.	23
Figure II. 3: synthèse des nanoparticules d'argent	24
Figure II. 4: Films obtenus (a) PLS / AgNPs@thé (15%) (b) PLS / AgNPs@thé (30%) (c) PLS / AgNPs@thé (20%) (d) PLS	25
Figure II. 5: Domaine UV-Visible.	26
Figure II. 6: Principe de la spectrophotométrie.	26
Figure II. 7: Spectrophotomètre SPECORD 200 Plus	27
Figure II. 8: Malvem	27
Figure II. 9: Principe de fonctionnement d'un FTIR.	28
Figure II. 10: Agilent Technologies Cary 600	29
Figure II. 11: Principe de fonctionnement d'un MOP.	29
Figure II. 12: Microscope optique à lumière polarisée Olympus BX41	30

Figure III. 1 : les spectres UV-Vis d'AgNPs synthétisés à l'aide de l'extrait de la plante du thé vert.....	33
Figure III. 2 (a) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par intensité de l'échantillon 1.	35
Figure III. 3: (a) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par nombre de l'échantillon 1.	39
Figure III. 4: les films (a) PLS/ AgNPs@thé (15%) (b) PLS /AgNPs@thé (30%)	42
Figure III. 5: Morphologie des films (a) PLS, (b) PLS/AgNPs@thé (15%), (c) PLS/AgNPs@thé (30%).....	43
Figure III. 6: Spectres FTIR de (a) film PLS (b) PLS/AgNPs@thé (15%), (c) PLS/AgNPs@thé (30%).....	44
Figure III. 7: La transmission de la lumière UV-visible du film (15%).....	46
Figure III. 8: résultats obtenus en présence des films en solution des souches: (a) <i>Klebsiella pneumoniae</i> , (b) <i>Staphylococcus aureus</i> , (c) <i>Enterococcus faecalis</i> , (d) <i>Escherichia coli</i> , (e) <i>Bacillus subtilis</i>	47

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Principaux réducteur et stabilisant biologique des nanoparticules.	14
Tableau I. 2: Applications des nanoparticules d'argent dans des différents secteurs [40].	18
Tableau II. 1: Les caractéristiques du glycérol.	22
Tableau II. 2: Souches utilisées dans les différents tests d'activité antimicrobienne.....	31
Tableau III. 1: distribution par intensité de la lumière diffusée des échantillons.....	34
Tableau III. 2: distribution par nombre de la lumière diffusée des échantillons.	38
Tableau III. 3: les mesures des diamètres des zones d'inhibition	48

Introduction générale

Au cours de la dernière décennie, la sensibilisation croissante à l'environnement a incité la communauté scientifique à se pencher sur de nouveaux types de plastiques dans le but de réduire la dépendance aux ressources fossiles de plus en plus rares. Étant donné que la plupart des polymères synthétiques traditionnels tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polyéthylène téréphtalate et le polychlorure de vinyle ne sont pas biodégradables, ils constituent une source de pollution pour l'environnement, affectant à la fois la vie végétale et animale ainsi que le climat [1].

Afin de remédier à l'utilisation de ces polymères traditionnels, il est préconisé d'utiliser des plastiques dits "bio" qui sont fabriqués à partir de ressources renouvelables. Ces nouveaux plastiques sont généralement abordables, recyclables ou biodégradables. Parmi eux, on trouve des matériaux tels que l'amidon, l'acide polylactique (PLA), le polyesteramide (PEA), les polhydroxyalkanoates (PHA), et bien d'autres. Ces polymères sont déjà largement utilisés, notamment dans les secteurs de l'emballage et de l'agriculture.

Néanmoins, ces plastiques "bio" ne sont pas encore largement utilisés dans des applications nécessitant des performances élevées, en raison de leurs propriétés, notamment mécaniques, qui sont encore loin d'égaliser celles des polymères synthétiques classiques. Par exemple, les biopolymères tels que le polycaprolactone (PCL) ou le polyesteramide (PEA) présentent des modules de Young ne dépassant pas 250 MPa, tandis que le polyéthylène (PE) peut atteindre 1 GPa [1].

Afin de réduire de manière significative l'utilisation des polymères synthétiques, il est crucial d'améliorer considérablement les propriétés de ces nouveaux polymères pour les rendre compétitifs sur le marché. Plusieurs approches ont été développées pour améliorer les propriétés des biopolymères, notamment la modification chimique ou l'association avec des nanoparticules ou d'autres polymères.

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, il a été choisi d'étudier un biopolymère à base d'amidon, qui est à la fois issu de ressources renouvelables, biodégradable et peu coûteux. Cet amidon, lorsqu'il est plastifié (souvent avec du glycérol), peut être utilisé et façonné comme un polymère traditionnel. Ce matériau biologique est connu sous le nom d'amidon plastifié (PLS).

Malheureusement, le PL présente encore certaines limitations qu'il est nécessaire de résoudre, telles que sa forte sensibilité à l'eau, ses propriétés mécaniques inférieures aux thermoplastiques classiques et son vieillissement prolongé après la mise en forme.

Cependant, il est possible de remédier à ces problèmes en modifiant chimiquement l'amidon ou en le mélangeant avec d'autres composés pour améliorer ses propriétés. Nous avons proposé un procédé novateur pour la fabrication de nanoparticules d'argent respectueuses de l'environnement. Afin de répondre à cette exigence, nous avons choisi d'élaborer des nanoparticules en dispersion aqueuse en utilisant un extrait de plante de thé comme agent réducteur, reconnu pour ses propriétés antibactériennes et antimicrobiennes. Ces nanoparticules sont ensuite incorporées dans une matrice à base d'amidon pour créer un film nanobiocomposite

Ce mémoire est composé de trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre de ce document présente une revue bibliographique qui aborde différents aspects. Tout d'abord, il offre un aperçu succinct de l'histoire de l'amidon, en mettant en évidence les sources de sa présence ainsi que ses composants chimiques et ses utilisations. Ensuite, il explore les nanoparticules d'argent, en discutant des méthodes de synthèse utilisées pour les produire, de leurs propriétés, du mécanisme de formation de ces particules et de leurs applications. De plus, il traite également de la plante du thé vert, en fournissant des informations générales sur cette plante ainsi qu'une description morphologique de ses caractéristiques.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, nous abordons la description des matériaux employés dans la préparation de nos films. Nous fournissons un protocole détaillé expliquant les étapes de préparation, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour évaluer ces films.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présentons les principaux résultats obtenus à partir de diverses techniques de caractérisation telles que le FTIR, la MOP, la spectroscopie UV-Visible, la DDL. Ces résultats sont accompagnés de discussions appropriées, permettant d'analyser et d'interpréter les données obtenues. Les films élaborés ont ensuite été testés pour évaluer leur efficacité biocide sur des bactéries à gram positif et gram négatif.

Chapitre I

Revue bibliographique

I. Introduction :

Ce chapitre aura pour objectif de fournir une étude bibliographique sur le sujet global incluant l'amidon, l'extrait de thé vert et les nanoparticules d'argent. Cette étude portera également sur les sources de leur existence, leur composition chimique ainsi que leurs différentes applications.

II. L'amidon**II.1 Historique**

L'amidon est un glucide complexe, polymère de glucose, qui constitue la principale source de réserve énergétique des plantes. Son nom vient du latin "amylum" qui signifie "amidon" ou "féculé". L'utilisation de l'amidon remonte à plusieurs milliers d'années, avec des preuves archéologiques montrant que l'amidon a été utilisé pour fabriquer du pain et des boissons alcoolisées dès le Néolithique.

L'histoire de l'amidon est étroitement liée à celle de l'agriculture et de l'alimentation. Au cours des siècles, l'amidon a été utilisé pour fabriquer du pain, des pâtes, des boissons alcoolisées, des bonbons et bien d'autres aliments. Au 19ème siècle, la production d'amidon a connu une véritable révolution avec l'invention de méthodes industrielles permettant de produire de grandes quantités d'amidon à partir de pommes de terre et de céréales telles que le maïs et le blé.

Aujourd'hui, l'amidon est largement utilisé dans l'industrie alimentaire pour épaissir, stabiliser et texturer les aliments. Il est également utilisé dans l'industrie du papier, de la colle, de la pharmacie et de la cosmétique, entre autres. Les avancées récentes en matière de biotechnologie ont permis de développer des procédés de production plus durables et écologiques d'amidon, ainsi que de nouveaux matériaux à base d'amidon tels que les bioplastiques [2].

II.2 Sources de l'amidon

Pommes de terre : Les pommes de terre sont l'une des sources les plus courantes d'amidon dans le monde. En effet, les pommes de terre contiennent jusqu'à 20% d'amidon [3].

Maïs : Le maïs est une autre source importante d'amidon. Les grains de maïs contiennent en moyenne entre 60% et 70% d'amidon [4].

Blé : Le blé est également une source d'amidon. La farine de blé, utilisée pour la fabrication du pain, des pâtes et de nombreux autres aliments, contient environ 70% d'amidon [5].

Riz : Le riz est une source d'amidon populaire en Asie. Les grains de riz contiennent environ 80% d'amidon [6].

Tapioca : Le tapioca est un produit dérivé de la racine de manioc. Il est largement utilisé dans l'industrie alimentaire comme épaississant et agent de texture. Le tapioca contient environ 90% d'amidon [7].

II.3 Structure de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide de glucose qui est la principale forme de stockage des glucides dans les plantes. Il est composé de deux types de molécules : l'amylose et l'amylopectine.

Structure générale de l'amidon : L'amidon est une macromolécule composée de deux fractions principales, l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est une molécule linéaire de glucose, tandis que l'amylopectine est une molécule ramifiée [8].

Structure de l'amylose : Les amidons classiques sont composés de 15 à 35 % d'amylose et sont des polymères linéaires d'unités de D-glucose maintenues ensemble par des liaisons α -(1-4). [9]. La structure de l'amylose contient également des chaînes α -(1-6) légèrement ramifiées, représentant moins de 1 % de sa composition totale. Selon sa conformation et son mode de fixation, l'amylose peut adopter une forme hélicoïdale avec 6 à 8 unités de glucose par tour et est stabilisée par des liaisons hydrogène [10].

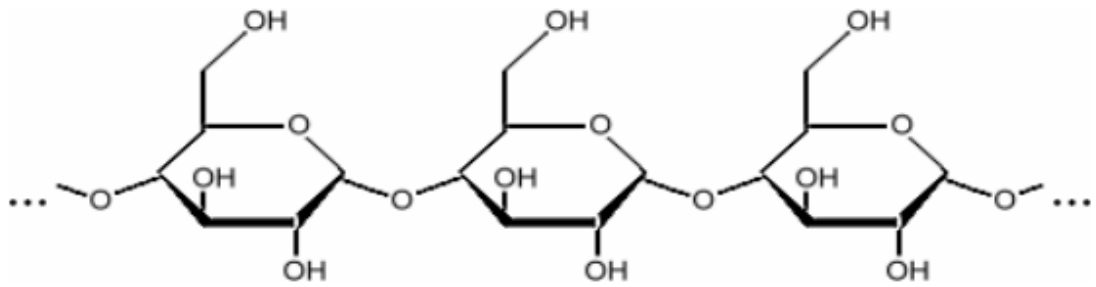


Figure I. 1: structure de l'amylose [11]

Structure de l'amylopectine : L'amylopectine est un polymère ramifié d'unités de glucose liées par des liaisons alpha 1-4-glycosidiques et alpha 1-6-glycosidiques. Elle est constituée d'une chaîne principale d'amylose et de chaînes latérales d'amylose reliées à la chaîne principale par des liaisons alpha 1-6-glycosidiques [12].

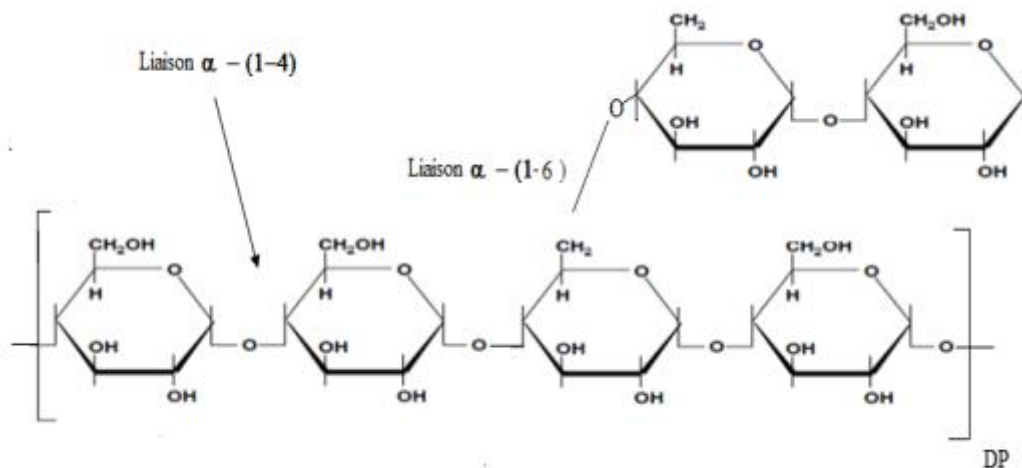


Figure I. 2: structure de l'amylopectine [13]

II.4 Structure des granules d'amidon

Les granules d'amidon sont des structures sphériques ou ovales qui varient en taille de 2 à 100 μm selon l'espèce végétale. Ils sont entourés d'une couche externe appelée la couche d'aleurone, qui est principalement composée de protéines et de lipides [14]. À l'intérieur du granule d'amidon, l'amylase et l'amylopectine sont organisés en couches concentriques. La couche externe est principalement composée d'amylase, qui est un polymère linéaire de glucose.

La couche interne est principalement composée d'amylopectine, qui est un polymère ramifié de glucose [15].

La structure de l'amylase est relativement simple, avec des chaînes de glucose liées par des liaisons alpha-1,4-glycosidiques. Les chaînes sont alignées de manière linéaire et ne sont pas très ramifiées. L'amylase représente environ 25 % de la masse totale de l'amidon [16]. La structure de l'amylopectine est plus complexe, avec des chaînes de glucose liées par des liaisons alpha-1,4-glycosidiques et alpha-1,6-glycosidiques. Les chaînes sont ramifiées tous les 20 à 30 résidus de glucose par des liaisons alpha-1,6-glycosidiques. L'amylopectine représente environ 75 % de la masse totale de l'amidon [15, 16]. La taille et la distribution des chaînes de glucose dans l'amylase et l'amylopectine varient selon l'espèce végétale et les conditions de croissance. Par exemple, l'amidon de pomme de terre contient des chaînes plus courtes et moins de ramifications que l'amidon de maïs [16].

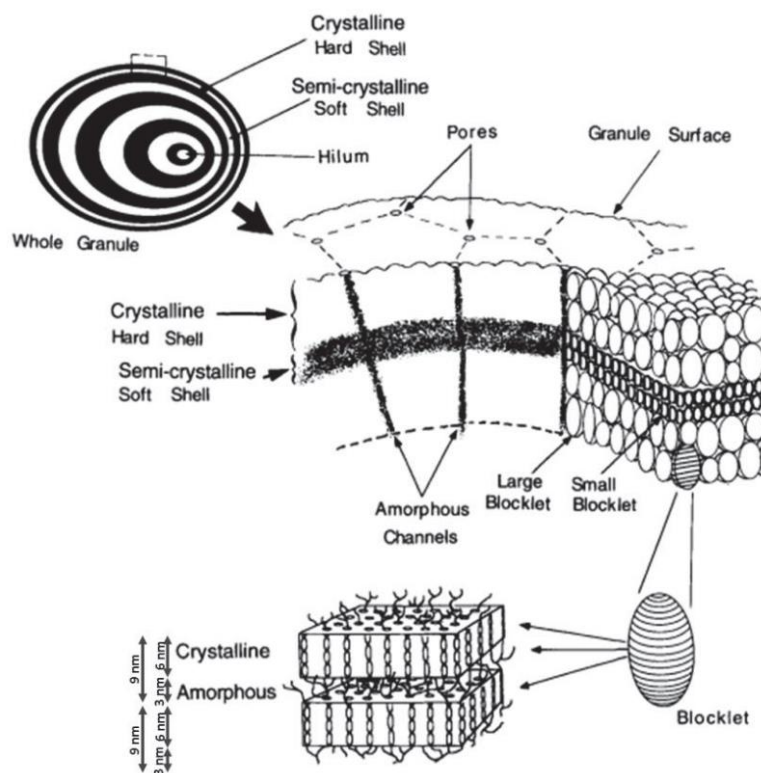


Figure I.3: Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon

II.5 La plastification de l'amidon

L'amidon sous forme de granules a une utilisation limitée dans l'industrie en raison de sa structure cristalline, qui est responsable d'une température de transition vitreuse élevée. Pour surmonter ce problème, l'amidon est transformé en amidon thermoplastique à l'aide de techniques conventionnelles de transformation des polymères. Cette transformation implique l'ajout d'un plastifiant et l'utilisation de traitements hydro-thermiques et/ou thermomécaniques pour détruire la structure cristalline de l'amidon. Le plastifiant s'infiltré entre les chaînes d'amidon par diffusion, rompant les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créant de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela améliore la flexibilité et la mobilité des chaînes macromoléculaires, entraînant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de fusion (T_f). Sous l'effet d'un chauffage optimal en présence d'un plastifiant, le granule d'amidon subit une sorption, une gélatinisation et une solubilisation successive. Cette transformation est appelée plastification de l'amidon et permet d'obtenir des matériaux thermoplastiques à partir d'amidon, qui peuvent être utilisés dans de nombreux domaines industriels. [17]

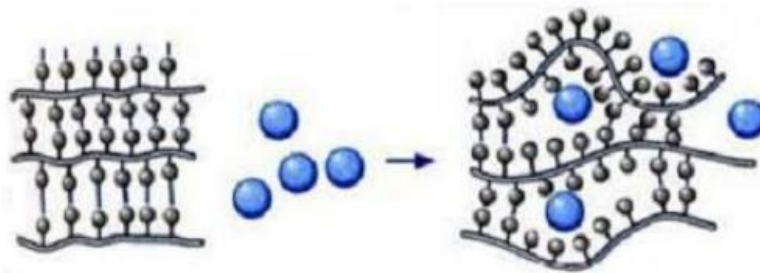


Figure I. 4: Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [17]

II.6 Les plastifiants de l'amidon

Plusieurs auteurs ont examiné comment certaines molécules peuvent agir comme plastifiants sur l'amidon. L'eau est le plastifiant naturel le plus efficace pour l'amidon en raison de son caractère hydrophile [18]. Toutefois, l'eau étant volatile, elle peut s'évaporer pendant la fabrication ou le stockage ultérieur des matériaux obtenus, ce qui peut entraîner une reformation des interactions entre les chaînes de l'amidon, comme la rétrogradation ou la densification. Afin de remédier à ce problème, d'autres molécules moins volatiles, comme les polyols, sont souvent utilisés comme plastifiants pour l'amidon, car ils favorisent la compatibilité avec l'amidon et diminuent l'intensité des interactions entre les chaînes.

Pour être efficaces, les plastifiants doivent être bien solubles et mobiles avec le polymère à plastifier. Comme l'amidon est un matériau polaire avec ses groupements hydroxyles, l'eau est le meilleur plastifiant pour l'amidon. Cependant, l'amidon contient naturellement de 10 à 15 % d'eau à 50 % d'humidité relative, ce qui peut entraîner des variations d'hydratation et donc de la température de transition vitreuse des matériaux à base d'amidon en fonction de l'humidité relative ambiante [19].

Afin de résoudre ce problème, les matériaux à base d'amidon sont plastifiés avec des composés non-volatils qui permettent de maintenir un niveau minimum de plastification. Les principaux plastifiants étudiés sont les polyols et d'autres composés similaires.

Divers types de composés ont été étudiés en tant que plastifiants pour l'amidon, notamment :

Les sucres : xylitol, fructose, glucose ;

Les polyols : glycérol, glycol, sorbitol, maltitol, etc. ;

L'urée, l'acétamide, la formamide ;

Les acides aminés.

Parmi ces plastifiants, le glycérol est celui qui est le plus fréquemment utilisé dans la littérature. Toutefois, d'autres polyols, tels que les glycols, le sorbitol, le xylitol, le fructose, le glucose, l'urée, le maltose et le glycérol, sont parfois également utilisés [20].

II.7 Interaction amidon/plastifiant

En diffusant entre les chaînes d'amidon, le plastifiant perturbe les liaisons hydrogène qui les maintiennent ensemble, et établit de nouvelles liaisons hydrogène avec l'amidon. Cela améliore considérablement la mobilité des chaînes macromoléculaires, augmentant ainsi le volume libre et réduisant la viscosité à l'état fondu. Cette modification entraîne une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) ainsi que de la température de fusion (T_f). En conséquence, en présence d'un chauffage approprié et d'un plastifiant, un granule d'amidon subit une expansion (absorption), une gélatinisation (fusion des lamelles cristallines) et enfin une solubilisation [18].

II.8 Applications

L'amidon est un polysaccharide complexe composé de glucose et est couramment utilisé dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique pour ses propriétés épaississantes, liantes et texturantes. Voici quelques exemples d'applications récentes de l'amidon :

- Alimentation : L'amidon est utilisé pour épaissir les sauces, les soupes et les desserts. Il est également utilisé comme agent de remplissage dans les aliments transformés tels que les barres de céréales, les biscuits et les snacks. Une étude récente a montré que l'utilisation de l'amidon résistant (RS) peut améliorer la qualité nutritionnelle des aliments en réduisant l'indice glycémique et en augmentant la teneur en fibres [21].
- Emballage : L'amidon est utilisé pour produire des films et des revêtements comestibles pour l'emballage alimentaire. Ces matériaux sont biodégradables et offrent une alternative écologique aux plastiques traditionnels. Des chercheurs ont récemment développé un nouveau type de film à base d'amidon qui peut prolonger la durée de conservation des aliments [22].
- Pharmaceutique : L'amidon est utilisé pour contrôler la libération de médicaments dans les comprimés et les capsules. Des chercheurs ont récemment développé un système de libération de médicaments basé sur l'amidon et les nanoparticules d'argent qui a démontré une libération prolongée et contrôlée des médicaments dans l'intestin [23].

III. Nanoparticules d'argent

III.1 Présentation générale de l'argent

L'Ag, abréviation de l'argent, est un élément chimique gris-blanc avec le symbole Ag [24]. Il s'agit d'un métal précieux, malléable et ductile qui a été découvert depuis l'Antiquité, datant d'environ 5000 avant notre ère. L'argent est classé dans le groupe 11 (Ib) et la période 5 du tableau périodique. Bien que largement répandu dans la nature, l'argent est relativement rare dans la croûte terrestre, avec une concentration d'environ 0,05 ppm par rapport aux autres métaux. L'argent a un numéro atomique de 47 et un poids atomique de 107,880, avec une configuration électronique à l'état fondamental de $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$. Il existe principalement sous forme d'un mélange d'isotopes, ^{107}Ag et ^{109}Ag . En outre, l'argent est diamagnétique et sa

susceptibilité magnétique est pratiquement indépendante de la température, juste en dessous du point de fusion [25].



Figure I. 5: Pépite d'argent

Les nano-argent, également connus sous le nom de nanoparticules d'argent, sont des molécules qui ont une taille comprise entre 20 et 40 nm et sont composées à 80% d'atomes d'argent et à 20% d'ions argent. Elles sont les NPs les plus vendues et les plus largement relâchées dans l'environnement, dépassant les nanotubes de carbone et les NPs de titane. L'industrie pharmaceutique et agroalimentaire les utilise beaucoup en raison de leurs propriétés biocides. Toutefois, leur utilisation est controversée en raison des risques qu'elles présentent pour la santé et l'environnement, comme mentionné dans la référence [26].

III.2 Propriétés des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent (AgNPs) présentent des propriétés physico-chimiques remarquables telles qu'une conductivité électrique et thermique élevée, une diffusion Raman de surface améliorée, une stabilité chimique, une activité catalytique et un comportement optique non linéaire [27].

- **Propriétés optiques**

En raison de leur capacité à absorber et diffuser efficacement la lumière, les nanoparticules d'argent (AgNPs) sont remarquablement différentes de nombreux colorants et pigments, car leur couleur dépend de la taille et de la forme de la particule. L'interaction intense du nano-argent avec la lumière est due à l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface du métal lorsqu'ils sont excités par la lumière à des longueurs d'onde spécifiques appelées

résonance plasmonique de surface (Figure I.10: a, b). Cette interaction se traduit par des propriétés de diffusion et d'absorption anormalement fortes, comme indiqué dans la référence [28].

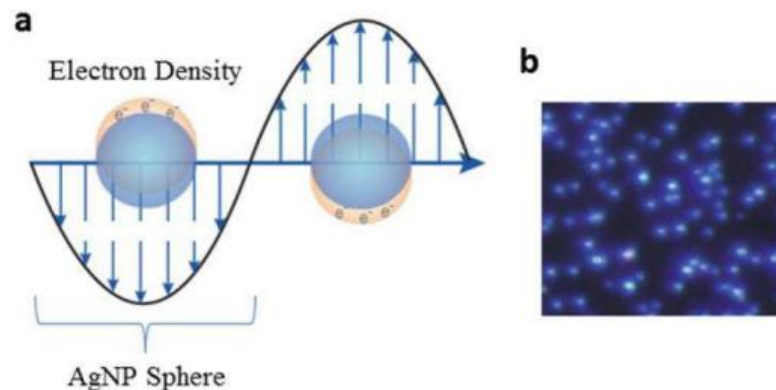


Figure I. 6 : a) Résonance plasmonique de surface (SPR) pour les AgNPs à une longueur ; b) Image de microscopie en champ noir des AgNPs [28]

- **Propriétés thermiques**

Une propriété remarquable des NPs métalliques est leur faible température de fusion due à l'effet de taille thermodynamique [29].

- **Propriétés catalytiques**

Les AgNPs ont démontré leur efficacité en tant qu'agents catalytiques pour réduire divers colorants tels que le bleu de méthylène, le jaune-12, le 4-nitrophénol, le rose Bengale, l'éosine et le méthyl-orange [29].

III.3 Synthèses des nanoparticules d'argent

La production de nanoparticules nécessite l'utilisation de techniques chimiques, physiques ou biologiques. Toutefois, les méthodes biologiques sont encore en cours de développement.

Deux méthodes distinctes sont utilisées pour synthétiser les NPs : l'approche descendante « top-down », qui repose sur des méthodes physiques, et l'approche ascendante « bottom-up », qui repose sur des méthodes chimiques [30- 32].

- **Méthode physique**

L'approche descendante implique la réduction d'un matériau en vrac pour obtenir des détails nanométriques critiques. Elle consiste à décomposer une entité complexe en ses composants, comme la création de petits cristaux à partir d'un tissu dur minéralisé en vrac par gravure à l'acide [33].

- **Méthode chimique**

L'approche ascendante consiste à assembler des matériaux à l'échelle nanoscopique, tels que des molécules et des atomes, pour former des structures plus grandes [34].

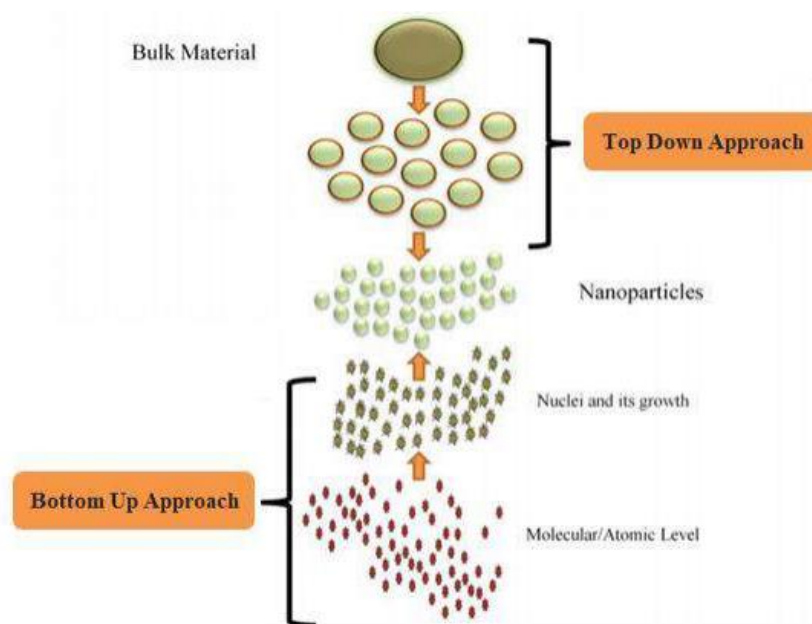


Figure I. 7: Synthèse des nanomatériaux (NPs) VIA approches top-down et bottom-up [31]

- **Méthodes biologiques (Synthèse verte)**

Les procédés de synthèse couramment utilisés impliquent l'utilisation de produits chimiques qui peuvent être toxiques, coûteux et nocifs pour l'environnement. Au cours des dernières années, les scientifiques ont commencé à explorer l'utilisation d'organismes vivants tels que des bactéries, des champignons, des plantes et des levures, comme des bioréducteurs pour la fabrication de nanoparticules. En effet, la réduction biologique est en train de devenir une méthode de plus en plus prometteuse en raison de ses nombreux avantages, tels que l'utilisation de sources de matériaux suffisantes, des conditions de réaction

modérées, une bonne dispersion des nanoparticules ainsi que l'absence d'additifs et de sous-produits chimiques [35]

Tableau I. 1: Principaux réducteur et stabilisant biologique des nanoparticules.

Réducteur	Agent stabilisant	Morphologie et tailles des particules
Peptide	Peptide	Nanohexagones, nanosphères et nanotriangles
Plantes de luzerne	Tissus de luzerne	Nanosphères et nanofils
Feuille de Géranium	Protéines ou enzymes	Nanosphères et nanotiges
Souche de levure	Protéines	Nanosphères 2–5 nm
Champignon	Protéines ou enzymes	Nanosphères 5–15 nm
Feuille de Neem	Flavanones, terpènes	Nanosphères 5–35 nm

De nombreuses publications se concentrent sur les méthodes biologiques pour la synthèse de nanoparticules, ce qui rend difficile une étude exhaustive [36]. Ces méthodes peuvent être appliquées à une variété de matériaux, tels que les métaux (Au, Ag, Cu, Pt, Co...), les alliages et les semi-conducteurs. Cependant, dans ce chapitre, nous nous concentrerons brièvement sur l'utilisation d'extraits de plantes pour la préparation de nanoparticules métalliques ou bimétalliques en solution, en particulier l'argent, qui est le matériau étudié dans ce travail.

-molécules responsables de la bioréduction

Les systèmes biologiques contiennent une grande variété d'agents de réduction. Les nanoparticules d'argent peuvent être produites à partir de bactéries, de champignons, d'extraits de plantes et de biopolymères. L'eau est souvent utilisée comme solvant pour extraire les agents réducteurs. Pour ce qui est des extraits de plantes, il a été démontré que les terpénoïdes, les alcaloïdes, les sucres, les protéines et les polyphénols jouent un rôle important dans la réduction des ions métalliques. La synthèse des nanoparticules d'argent est généralement réalisée en utilisant des extraits aqueux de plantes.

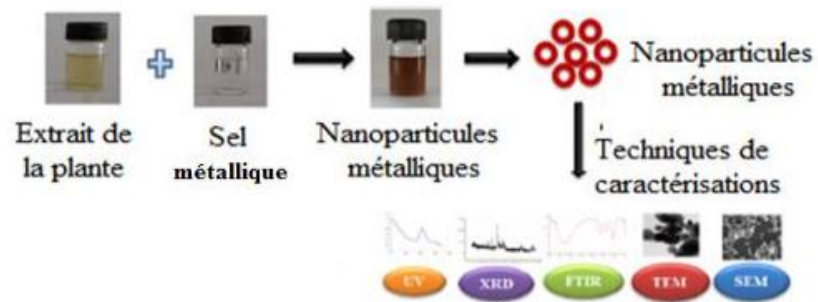


Figure I. 8: Synthèse et caractérisation des nanoparticules métallique par les plantes

La figure ci-dessous présente les principaux types de composés présents dans les plantes qui sont capables de réduire les ions métalliques [37].

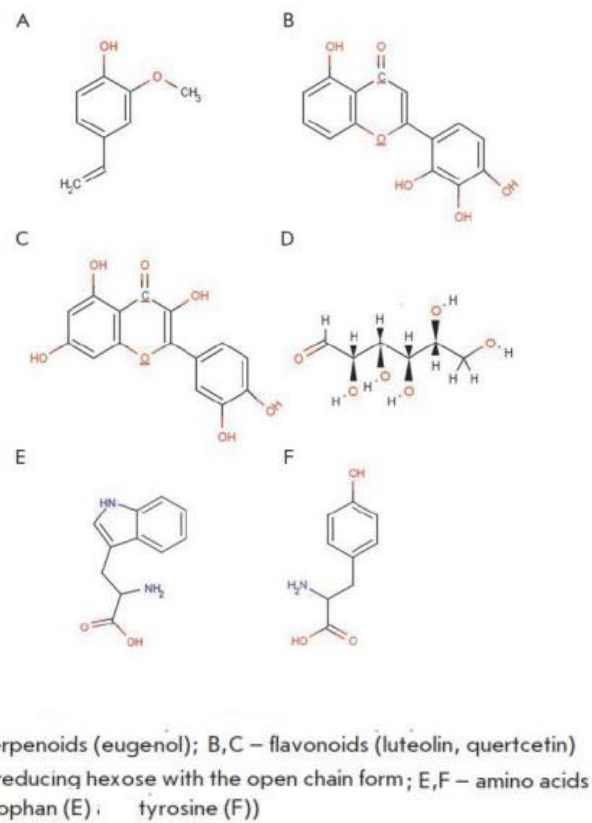


Figure I. 9 : Principaux bio-réducteurs présents dans les plantes

III.4 Mécanisme de formation de nanoparticules d'argent

Le schéma ci-dessous explique le mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'argent [38].

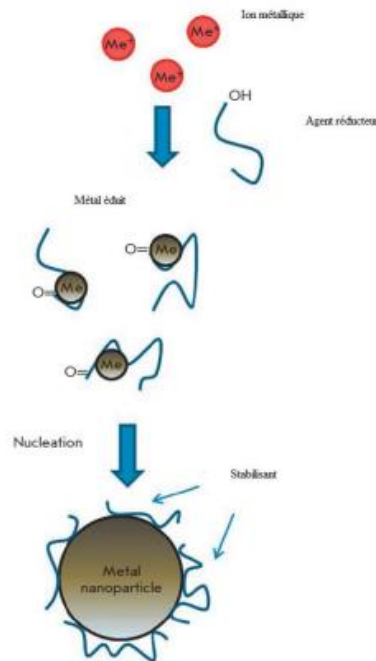


Figure I. 10: mécanisme de stabilisation des nanoparticules d'argent

La formation de nanoparticules métalliques est généralement considérée comme un processus en plusieurs étapes, qui peut être influencé par divers paramètres tels que la température, la concentration, la nature des réactifs et le réducteur utilisé [39].

- **La nucléation**

Après la dissolution des précurseurs métalliques, ils sont réduits pour former des atomes métalliques ayant une valence de zéro. Lorsque la concentration en atomes insolubles dépasse un certain seuil, des petits agrégats se forment par collision, ce qui constitue la seconde étape connue sous le nom de nucléation. Au cours de cette étape, une nouvelle phase solide thermodynamiquement stable se forme localement au sein de la phase liquide. Après un certain temps, la formation de ces noyaux solides entraîne une diminution de la sursaturation. Par conséquent, le taux de nucléation diminue, ce qui stabilise le nombre de particules dans le système [39].

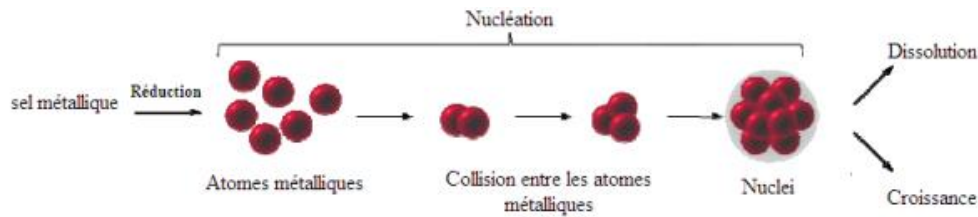


Figure I. 11 : Illustration de l'étape de nucléation

- **La croissance**

Une fois que les noyaux ont atteint une taille critique, ils peuvent croître en consommant les monomères présents en solution. Cette étape de croissance est favorable thermodynamiquement. De plus, la vitesse de croissance des particules augmente avec la concentration en atomes métalliques [39].

- **Le murissement**

Au fil de la progression de la réaction, la sursaturation continue de diminuer jusqu'à ce que la croissance des particules ne soit plus possible. À ce stade, survient une dernière étape, connue sous le nom de maturation d'Ostwald. Cette étape implique la diffusion des atomes des plus petites particules vers les plus grosses, entraînant ainsi une réduction de la taille des petites particules et une augmentation de la taille des plus grosses [39].

III.5 Applications des nanoparticules d'argent

Tableau I. 2: Applications des nanoparticules d'argent dans des différents secteurs [40].

Domaine	Application des AgNPs
Applications biomédicales	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Réalisation antibactérienne ▪ Réalisation antifongique ▪ Réalisation antivirale ▪ Réalisation anti-inflammatoire ▪ Activité anti-angiogénique ▪ Exploit anticancéreux
Applications textiles	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Textile bloquant les rayons UV ▪ Textiles et dispositifs médicaux
Industries alimentaires	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nanotechnologie et emballage alimentaire ▪ Transformation alimentaire
Traitement environnemental	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Désinfection de l'air ▪ Désinfection de l'eau <ul style="list-style-type: none"> ✓ Désinfection de l'eau potable ✓ Désinfection des eaux souterraines et des eaux usées biologiques
Applications pharmacologiques	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Activité antimicrobienne ▪ Activité larvicide ▪ Propriété de cicatrisation des plaies
Applications optiques	Utilisation dans : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Les cellules solaires ▪ L'imagerie médicale ▪ Les limiteurs optiques ▪ Les dispositifs plasmoniques [128]
Applications conductrices	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Les écrans LCD ▪ LED haute intensité ▪ Ecrans tactiles [128]
Catalyse	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Catalyseur de pile à combustible ▪ Catalyseur d'additif pour carburant ▪ Production d'hydrogène [126]

IV. Présentation des plantes

Les plantes contiennent une grande variété de composés chimiques, notamment des lipides, des glucides, des protéines, des acides nucléiques et des pigments. Cependant, les composés chimiques les plus étudiés dans les plantes sont les métabolites secondaires, qui sont des composés organiques non essentiels à la croissance et à la reproduction de la plante, mais qui ont des propriétés bioactives qui peuvent être bénéfiques pour l'homme. Les métabolites secondaires des plantes peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leur structure et de leur fonction, notamment les alcaloïdes, les flavonoïdes, les terpénoïdes et les phénols. Ces composés ont des propriétés antioxydantes, anti-inflammatoires, antimicrobiennes et antitumorales, ce qui les rend utiles dans la médecine traditionnelle et pour le développement de nouveaux médicaments [41].

IV.1 Plante étudiée

✓ Généralités sur le thé vert

Le thé vert est une boisson populaire dans de nombreuses cultures du monde entier, notamment en Asie, au Moyen-Orient et en Afrique du Nord. Il est originaire de la Chine, où il est consommé depuis plus de 4000 ans.

Le processus de fabrication du thé vert est différent de celui des autres types de thé, car les feuilles de thé ne subissent pas d'oxydation. Au lieu de cela, les feuilles sont récoltées, chauffées rapidement et séchées pour préserver leur couleur et leur saveur naturelle. Ce processus de fabrication minimaliste permet aux feuilles de thé vert de conserver une grande partie de leurs antioxydants et de leurs nutriments bénéfiques pour la santé.

Le thé vert est connu pour avoir de nombreux avantages pour la santé, notamment la réduction du risque de maladies cardiaques, de certains types de cancer et d'autres maladies chroniques. Il peut également aider à stimuler le métabolisme et à favoriser la perte de poids. Une étude de 2014 publiée dans le Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics a conclu que la consommation de thé vert est associée à une réduction de la graisse corporelle et de l'IMC chez les adultes en surpoids.

Le thé vert est également connu pour ses propriétés anti-inflammatoires, antioxydantes et antimicrobiennes. Il est souvent utilisé dans la médecine traditionnelle pour traiter divers problèmes de santé, notamment les maux de tête, les douleurs articulaires et les infections [42].



Figure I. 12 : feuilles de thé et thé séché

IV.2 Description morphologique De la plante du thé vert :

Le thé vert également, connu sous le nom de *Camellia sinensis*, est un arbuste à feuilles persistantes qui appartient à la famille des Theaceae [43]. La plante peut atteindre jusqu'à 10 mètres de hauteur dans la nature, mais elle est généralement maintenue à une hauteur de 1 à 1,5 mètre pour faciliter la récolte des feuilles lors de la culture du thé [44].

Les feuilles du thé vert sont simples, coriaces et brillantes, avec une forme elliptique allongée et une pointe effilée. Elles mesurent de 4 à 10 cm de long et de 2 à 4 cm de large, avec un bord dentelé [44]. Les jeunes feuilles sont souvent recouvertes d'une fine couette argentée, mais cette caractéristique disparaît à mesure qu'elles mûrissent [43].

La plante de thé vert produit des fleurs blanches et parfumées, avec cinq pétales et de nombreuses étamines. Les fleurs mesurent environ 4 cm de diamètre et apparaissent sur la plante au printemps et en été. Elles sont suivies de petits fruits ronds contenant des graines [44].

La plante de thé vert est originaire d'Asie, où elle pousse dans des climats chauds et humides. Elle est cultivée dans de nombreux pays, notamment la Chine, le Japon, l'Inde et le Sri Lanka, pour produire du thé vert et d'autres types de thé. La qualité et le goût du thé dépendent de nombreux facteurs, tels que le terroir, le climat et les pratiques de culture et de transformation des feuilles de thé [45].



Figure I. 13 : description morphologique de la plante *Camellia sinensis*

Chapitre II

Matériaux et méthodes

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous décrirons les matériaux que nous avons utilisés pour produire nos films à base d'amidon comme matrice, un extrait de plante utilisé comme agent réducteur pour la synthèse de nanoparticules d'argent, ainsi que les étapes de réalisation et de caractérisation, après avoir effectué une étude bibliographique générale sur le sujet.

La méthode de synthèse verte est considérée comme l'une des meilleures méthodes pour la synthèse de nanoparticules ces dernières années en raison de ses nombreux avantages : elle est peu coûteuse, simple, utilise des matériaux moins toxiques et surtout, elle est écologique

La partie expérimentale est divisée en trois parties : la première concerne la description de la plante utilisée comme source bio-réductrice ainsi que celle de l'amidon et du nitrate d'argent. L'autre partie englobe la synthèse des nanoparticules d'argent. Enfin, la troisième partie regroupe toutes les techniques de caractérisation du produit synthétisé, telles que l'UV-Vis, FTIR, DDL, ainsi que la description de la méthode de diffusion sur gélose permettant de tester l'activité anti-bactérienne de nos films.

II. Présentation des matériaux

II.1 Le nitrate d'argent

Le nitrate d'argent AgNO_3 utilisé dans ce travail provient du fournisseur Sigma-Aldrich (N° de CAS : 7761-88-8, N° de Lot : SZBA0600).

Il se présente sous forme de cristaux blancs, transparents et sans odeur. À une température de 20°C, il est soluble dans l'eau à une concentration de 2160 g/L, et une masse molaire de 169,87 g/Mol.

II.2 L'amidon

Dans la présente étude, l'amidon de maïs ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) non modifié est fourni par BIOCHEM Chemopharma .

L'amidon est l'un des matériaux les plus prometteurs en raison de ses propriétés, de sa disponibilité abondante et de son faible coût. Les plantes produisent de l'amidon par photosynthèse, qui est ensuite stocké dans les racines, les semences et les fruits.

II.3 Le glycérol :

Le glycérol utilisé comme plastifiant est fourni par Sigma-Aldrich (N° de CAS : 56-81-5, N° de Lot : SZBB0800V).

Le glycérol est un liquide incolore, visqueux et sans odeur, avec un goût sucré. Les caractéristiques du glycérol sont résumées dans le tableau (II.1) suivant :

Tableau II. 1: Les caractéristiques du glycérol.

Formule brute	C3H8O3
Masse molaire (g/mol)	92.09
Densité (g/m³)	1.23¹

II.4 Le thé vert :

Notre extrait de plante est utilisé comme agent réducteur pour la synthèse des nanoparticules d'argent.

L'eau distillée est le seul solvant utilisé dans toutes les méthodes décrites dans cette thèse.

III. Protocoles expérimentaux

Dans le cadre de notre étude, nous avons procédé à la fabrication de films en utilisant de l'amidon de maïs, des nanoparticules d'argent et du thé vert. Cette procédure impliquait plusieurs étapes, que nous avons synthétisées de la manière suivante :

III.1 Préparation de l'amidon plastifié (PLS)

On dissout 7,5 g d'amidon soluble et 1,875 g de Glycérol dans une solution de 250 ml d'eau distillée, chauffé pendant 30 minutes à une température de 85°C en agitation continue (figure II.1).



Figure II. 1: préparation de l'amidon plastifié.

III.2 Préparation de l'extrait de la plante (thé vert)

Dans un erlenmeyer, 1g de thé vert est en contact avec 40 ml d'eau distillée et chauffés à 90°C pendant une demi-heure. Après filtration, l'extrait aqueux est conservé à une température de 5°C (figure II. 2).



Figure II. 2: extraction de la plante.

III.3 Préparation de la solution du nitrate d'argent AgNO_3

On ajoute 0.0424g de poudre d' AgNO_3 à une fiole de 250 ml, puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'à atteindre le trait de jauge.

III.4 Synthèse de nanoparticules d'argent

Pour la réaction, différents volumes d'AgNO₃ (15, 20, 25, 35, 45 ml) de concentration connue 1mM sont ajoutés individuellement à 0,5 ml de solution d'extrait comme bio-réducteur.

Le mélange est par la suite chauffé à 80°C, sous agitation, la solution initialement clair vire au marron en quelques minutes qui démontre la formation des nanoparticules d'argent. Après 6 heures de réaction, tous les ions Ag⁺ sont réduits, l'erenmeyer est entièrement protégé de la lumière par de l'aluminium. Une sonification est faite pour garantir une meilleure dispersion (figure II. 3).

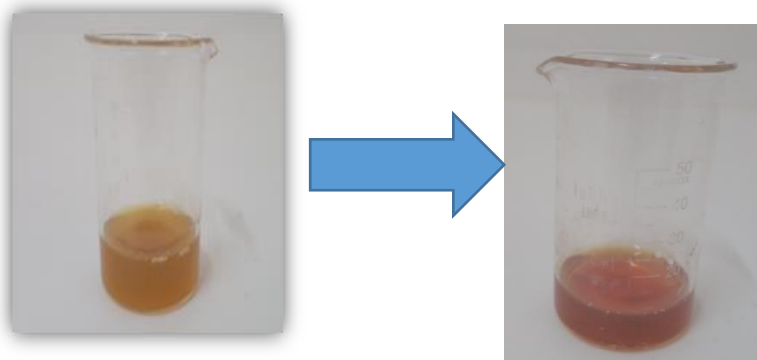


Figure II. 3: synthèse des nanoparticules d'argent

III.5 Elaboration des films bio nano composites :

Des concentrations variées (15 % 20 % et 30% v/v) de la solution AgNPs sont ajoutées à 40 ml du mélange initialement préparé du PLS et chauffées à 60 ± 1 °C pendant 15 minutes.

Les solutions nano composites obtenues sont homogénéisées à l'aide d'un appareil Vortex à une vitesse de 1000 rpm pendant 10min. ces solutions sont laissées sous agitation pendant 24h. Ensuite, les solutions sont versées dans des boîtes de Petri en plastique et séchées à 37°C pendant 4 jours et protégés de la lumière. Les films obtenus sont décollés et stockés à température ambiante et à l'abri de la lumière pour une utilisation ultérieure (figure II. 4).

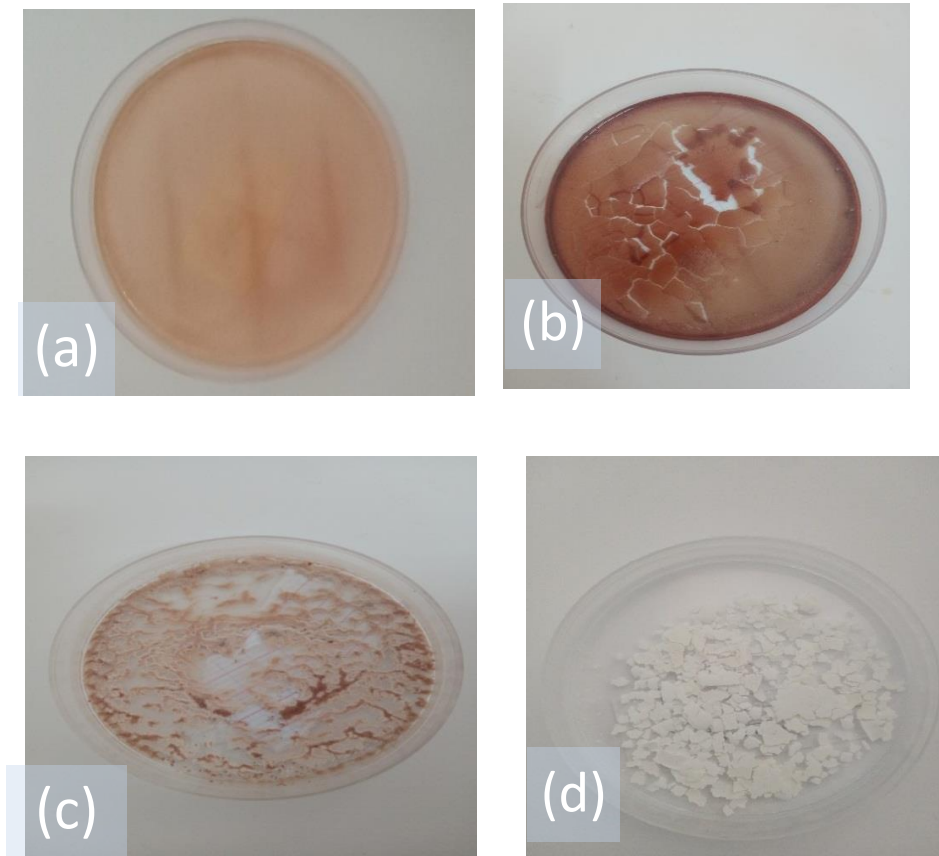


Figure II. 4: Films obtenus (a) PLS / AgNPs@thé (15%) (b) PLS / AgNPs@thé (30%) (c) PLS / AgNPs@thé (20%)
(d) PLS

IV. Caractérisation :

IV.1 Spectrophotomètre UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible est l'une des méthodes quantitatives les plus simples et incontournables pour identifier les nanoparticules d'argent, largement utilisée dans divers domaines tels que la physique, la chimie et la biochimie. Elle consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique lorsqu'elle est en solution. L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de la substance, conformément à la loi de Beer-Lambert. Ainsi, plus la concentration de l'espèce chimique est élevée, plus elle absorbera de lumière.

La mesure de l'absorbance des solutions est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre (voir Figure II. 5), qui est préalablement étalonné à la longueur d'onde d'absorption spécifique de l'espèce chimique étudiée.

Les nanoparticules métalliques ont des propriétés optiques particulières liées à un effet d'exaltation du champ électrique, qui les rend facilement détectables par spectroscopie UV-Visible.

Le domaine UV-visible couvre une plage de longueurs d'onde allant de 10 à 800 nm.

- La région visible s'étend de 400 nm à 800 nm.
- La région proche-UV se situe entre 200 nm et 400 nm.
- La région UV-lointain s'étend de 10 nm à 200 nm.

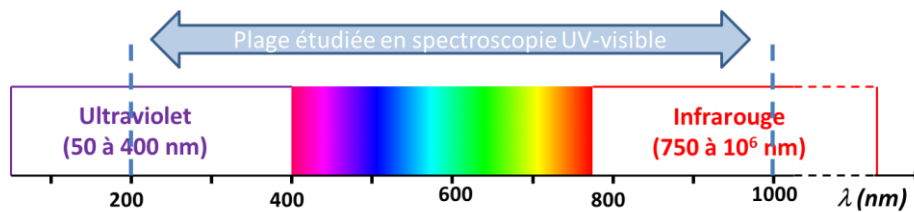


Figure II. 5: Domaine UV-Visible.

La spectrophotométrie UV-visible est couramment utilisée pour analyser des substances contenant un groupement chromophore, en particulier des molécules comportant un noyau aromatique, un radical ou des composés hétérocycliques.

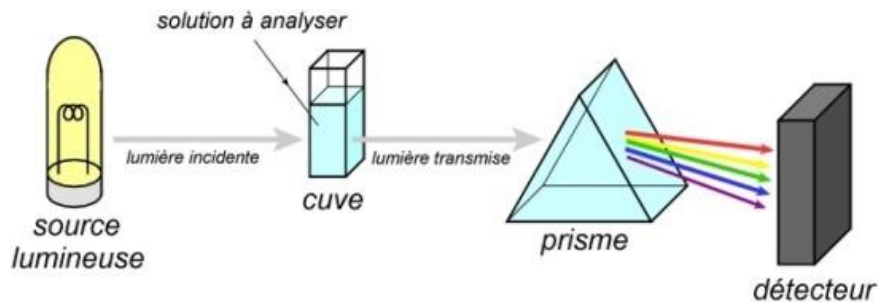


Figure II. 6: Principe de la spectrophotométrie.

Dans cette étude, nous avons utilisé l'appareil "SPECORD 200 Plus" la plage de longueurs d'onde du faisceau lumineux était comprise entre 200 et 800 nm (figure II. 7).



Figure II. 7: Spectrophotomètre SPECORD 200 Plus

IV.2 Analyse par diffusion dynamique de la lumière

Le diamètre hydrodynamique des nanoparticules, ainsi que la distribution de taille, peuvent être déterminés par des appareils de mesure commerciaux utilisant le principe de Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL). C'est une méthode de choix pour déterminer la granulométrie de systèmes colloïdaux, qui est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules (Le mouvement Brownien est défini comme : « le mouvement aléatoire des particules dans un liquide du au bombardement des molécules qui les entourent »). La fréquence et l'amplitude de ce mouvement brownien dépendent de la taille de la particule et de la viscosité du solvant. Les mesures DDL ont été effectuées sur un nanosizer de marque Malvern permettant d'accéder à la distribution en taille des nanoparticules (figure II. 8). Les suspensions de nanoparticules ont été introduites dans des cuves de spectroscopie en quartz.



Figure II. 8: Malvern

IV.3 Spectroscopie à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique qui fournit des informations précieuses sur la structure des matériaux, l'identification des groupes

moléculaires, les changements dans les chaînes de structure, et les modifications dans le réseau cristallin

Le principe de la spectroscopie FTIR repose sur l'utilisation des ondes infrarouges, qui couvrent une plage allant de $12\,800\text{ cm}^{-1}$ à 10 cm^{-1} . Ces ondes sont classées en trois groupes : le proche infrarouge, le moyen infrarouge et l'infrarouge lointain. Dans le cadre de la spectroscopie FTIR, la plage utilisée se situe dans l'infrarouge moyen, allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

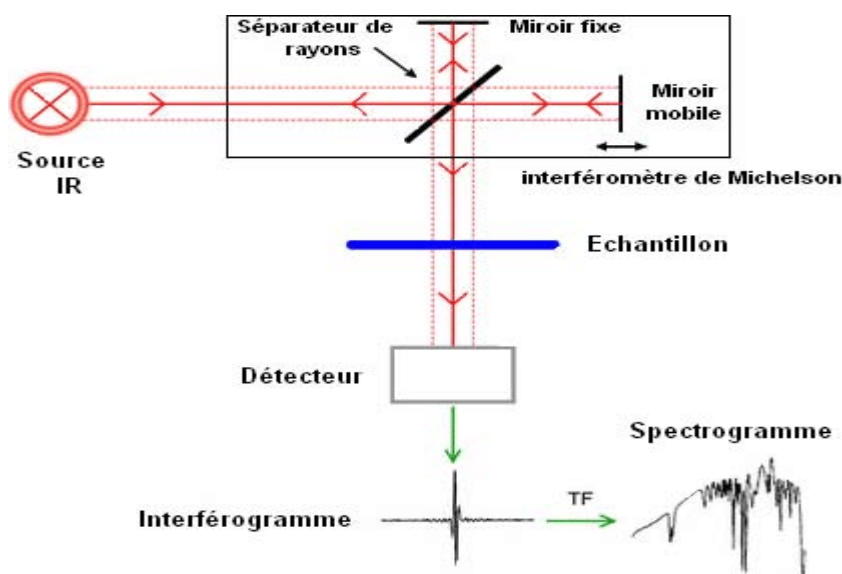


Figure II. 9: Principe de fonctionnement d'un FTIR.

Pour réaliser les analyses par spectroscopie infrarouge, Un spectromètre FTIR de la série "Agilent Technologies Cary 600" (Figure) est utilisé. La plage de nombres d'onde couverte s'étend de 4000 à 600 cm^{-1} (figure II.10).



Figure II. 10: Agilent Technologies Cary 600

IV.4 Analyse par microscopie optique à lumière polarisée (MOP)

L'analyse par microscopie optique à lumière polarisée (MOP) est une méthode permettant de caractériser la morphologie des matériaux, nous permettons d'observer la structure des matériaux à une échelle microscopique. Cependant, il convient de noter que la résolution de cette technique est limitée à des dimensions de l'ordre du micron. Pour des structures plus petites, on utilise généralement le microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope polarisant est un instrument d'optique équipé de filtres spéciaux utilisé pour observer et identifier les minéraux. Permet de détecter des structures biréfringentes, or des matériaux qui présentent une double réfraction en raison de leur organisation moléculaire particulière. Les deux filtres servent à polariser la lumière.

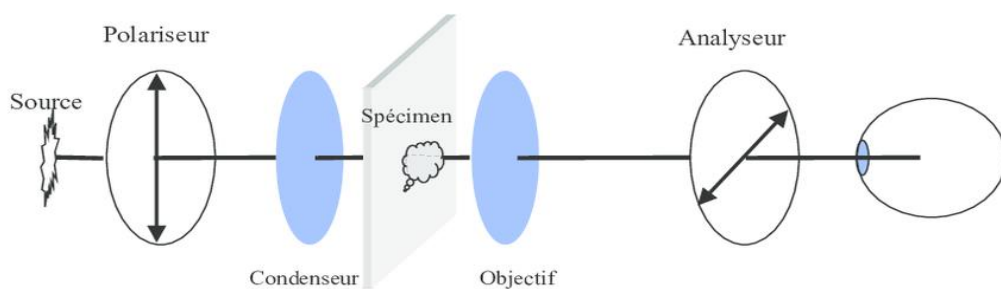


Figure II. 11: Principe de fonctionnement d'un MOP.

Le microscope optique Olympus BX41 a été utilisé dans cette étude (figure II.12).



Figure II. 12: Microscope optique à lumière polarisée Olympus BX41

IV.5 Activité antibactérienne (Test antibiogramme)

Les bactéries sont des organismes unicellulaires procaryotes. Elles se caractérisent par l'absence de noyau et un génome très petit par rapport aux autres cellules vivantes.

La paroi bactérienne permet la distinction de deux grands types de bactéries : les bactéries à gram positif et à gram négatif, en fonction de leur composition pariétale différente.

Etude du pouvoir antimicrobien

- **Souches testées**

Pour la réalisation des tests de l'activité antimicrobienne, on a utilisé les souches de références qui sont mentionnées dans le tableau 2.

Tableau II. 2: Souches utilisées dans les différents tests d'activité antimicrobienne.

Microorganismes	Gram	Code	Laboratoire de conservation
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Négatif	ATCC 27853	LVR
<i>Escherichia coli</i>		ATCC 25922	LVR
<i>Klebsiella pneumoniae</i>		ATCC 700603	LAMAABE
<i>Staphylococcus aureus</i>	Positif	ATCC 25923	LVR
<i>Bacillus subtilis</i>		ATCC 6633	LAMAABE
<i>Enterococcus faecalis</i>		ATCC 29212	LVR
<i>Candida albicans</i>	Levure	ATCC 10231	LAPSAB

- **LVR** : Laboratoire vétérinaire régional de Tlemcen ; LAMAABE : Laboratoire de Microbiologie Appliquée à l'Agroalimentaire au Biomédical et à l'Environnement
- **LAPSAB** : Laboratoire Antibiotiques Antifongiques : Physico-chimie Synthèse et Activité biologique.

- **Conservation des souches**

Elle a été réalisée par ensemencement des souches isolées sur gélose nutritive inclinée en tubes à essais. Les cultures pures sont conservées à +4 °C à l'obscurité jusqu'à son utilisation. Pour une conservation à long terme les isolats ont été stockés à - 80 °C dans le bouillon Mueller Hinton (M.H) additionné de 30% (v / v) de glycérol.

IV.6 Méthode de diffusion sur gélose

Des disques de papier filtre de 6 mm de diamètre sont stérilisés à l'autoclave puis imprégnés de µL/disque. Ces disques sont déposés à la surface de la gélose (G.M.H pour les bactéries et G.S pour les levures) préalablement ensemencée en surface avec la suspension microbienne. Après, les boîtes sont placées à 4°C pendant environ 2 h pour permettre une pré-diffusion des molécules bioactives contenant dans les extraits.

Des disques d'ampicilline (10 µg) ont été utilisés comme des contrôles positifs pour les bactéries et des disques de la nystatine (100 µg) et de la nystatine (100 µg) pour les *Candida albicans*.

L'incubation des boîtes est faite à 37°C pendant 24 h pour les bactéries et à 37°C pendant 48 h pour les *Candida albicans* [46- 47].

La lecture des résultats se fait par la mesure du diamètre, en mm, de la zone D'inhibition. Deux répétitions sont effectuées pour chaque charge [48].

V. Conclusion :

Diverses méthodes peuvent être utilisées pour obtenir des nanoparticules, chacune présentant ses propres avantages et inconvénients. Cependant, la synthèse des nanoparticules métalliques par chimie colloïdale est considérée comme la méthode la plus efficace, fiable et polyvalente.

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté différents matériaux utilisés, tels que l'amidon, le nitrate d'argent et le thé vert. Nous avons décrit les protocoles de synthèse des nanoparticules d'argent et la fabrication des films nano composites PLS/AgNPs@thé.

Enfin, nous avons expliqué les méthodes de caractérisation utilisées pour établir les relations entre la structure/morphologie et les propriétés de nos films nano composites ainsi que leur pouvoir anti microbien en fonction des procédés employés.

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Introduction :

Les AgNPs sont obtenues en mélangeant 0,5 ml d'une solution aqueuse de 40 ml d'extrait de thé vert avec différentes quantités de solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO_3) à une concentration de 1 mM. Les volumes de solution d' AgNO_3 utilisés sont 15 ml, 20 ml, 25 ml, 35 ml et 45 ml. Par la suite, ces nanoparticules d'argent sont caractérisées par deux techniques d'analyse : la spectroscopie UV-visible et la diffusion dynamique de la lumière (DDL).

II. Caractérisation des AgNPs par la spectroscopie UV-visible :

La mesure de la résonance des plasmons de surface des produits obtenus après réduction a été utilisée pour observer la progression de la formation des AgNPs. La présence des AgNPs est identifiable par un pic d'absorption maximum dans la plage de longueurs d'onde ultraviolet-visible.

La Figure III.1 illustre les spectres UV-Vis des nanoparticules d'argent (AgNPs) synthétisées en utilisant l'extrait de la plante du thé vert.

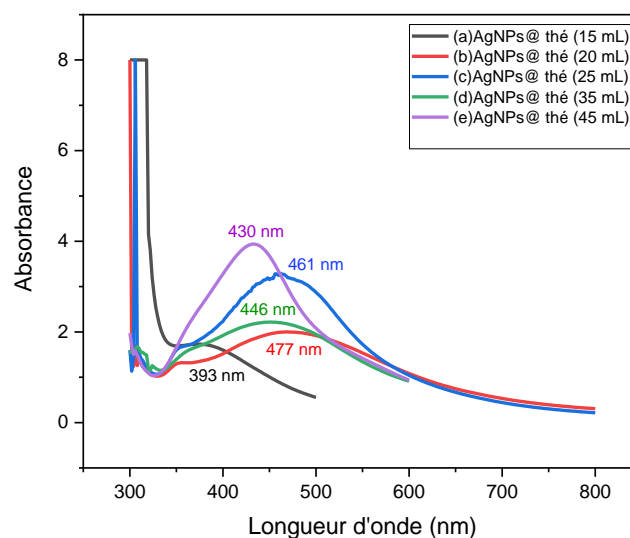


Figure III. 1 : les spectres UV-Vis d'AgNPs synthétisés à l'aide de l'extrait de la plante du thé vert

De manière générale les AgNPs sphériques sont caractérisées par une bande d'absorbance autour de 400nm [49].

La figure III.1 montre l'apparition de maximum d'absorption pour toutes les solutions. Les valeurs de la longueur d'onde maximale varient de 393 nm à 477nm ce qui confirme la présence de nanoparticules d'argent dans tous les échantillons. Les valeurs des absorbance sont respectivement de 1.6, 2.1, 3.4 et 3.9 pour les échantillons AgNps@thé (15ml), AgNps@thé (20ml), AgNps@thé (25ml) et AgNps@thé (45ml), indiquant ainsi une augmentation de la teneur en nanoparticules d'argent dans la solution avec la quantité de nitrate d'argent.

II.1 Analyse par diffusion dynamique de la lumière (DDL) :

Nous avons utilisé la technique d'analyse par diffusion dynamique de lumière (DDL) pour voir la distribution granulométrique et la mesure du rayon hydrodynamique des AgNPs stabilisées par l'extrait du thé vert. Cette technique permet d'analyser un grand nombre de particules et de détecter la présence éventuelle d'agrégats. Les nanoparticules d'argent sont maintenues en suspension grâce à notre extrait de thé, ce qui permet d'obtenir des suspensions homogènes sans agrégation au fond des erlenmeyers.

Nous allons d'abord examiner la répartition des tailles des nanoparticules synthétisées en fonction de leur intensité.

Les résultats des graphiques de distribution par intensité de lumière diffusée des échantillons préparés sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 1: distribution par intensité de la lumière diffusée des échantillons.

Echantillons	Indice de polydispersité (IDP)	Intensité %	Taille (r.nm)
1- AgNPs@thé (15ml)	0,208	13,75	79,4
2- AgNPs@thé (20ml)	0,247	11,9	82,7
3- AgNPs@thé (25ml)	0,302	8,5	80,2
4- AgNPs@thé (35ml)	0,275	9,5	75,2
5- AgNPs@thé (45ml)	0,475	7,75	90,2
		1,79	11,58

Les figures suivantes illustrent la distribution des tailles des nanoparticules par intensité de lumière diffusée.

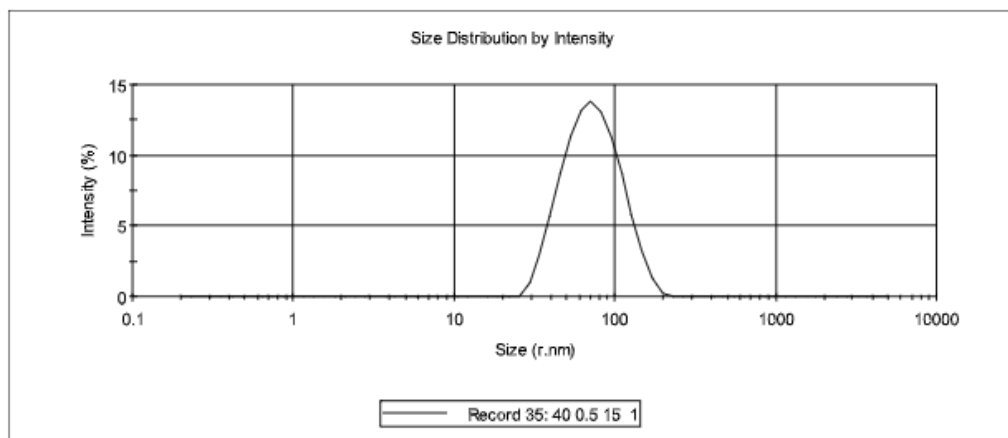


Figure III. 2 (a) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par intensité d'AgNPs@thé (15 ml).

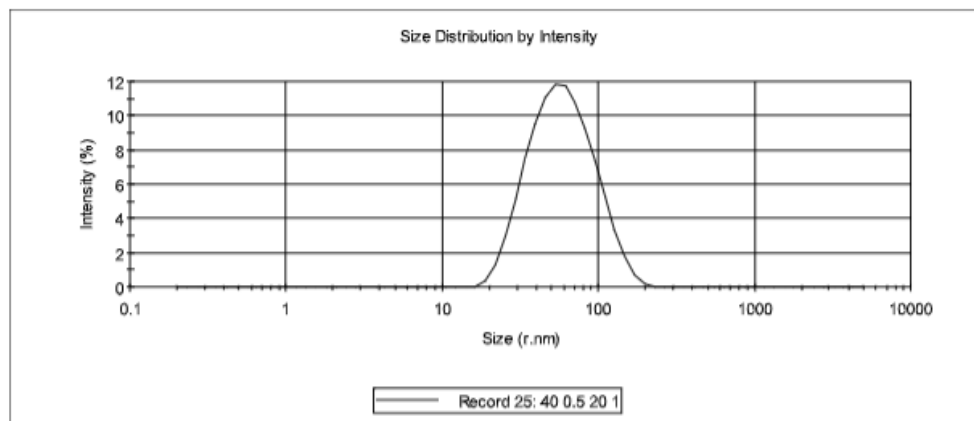


Figure III.2 (b) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par intensité d'AgNPs@thé (20ml).

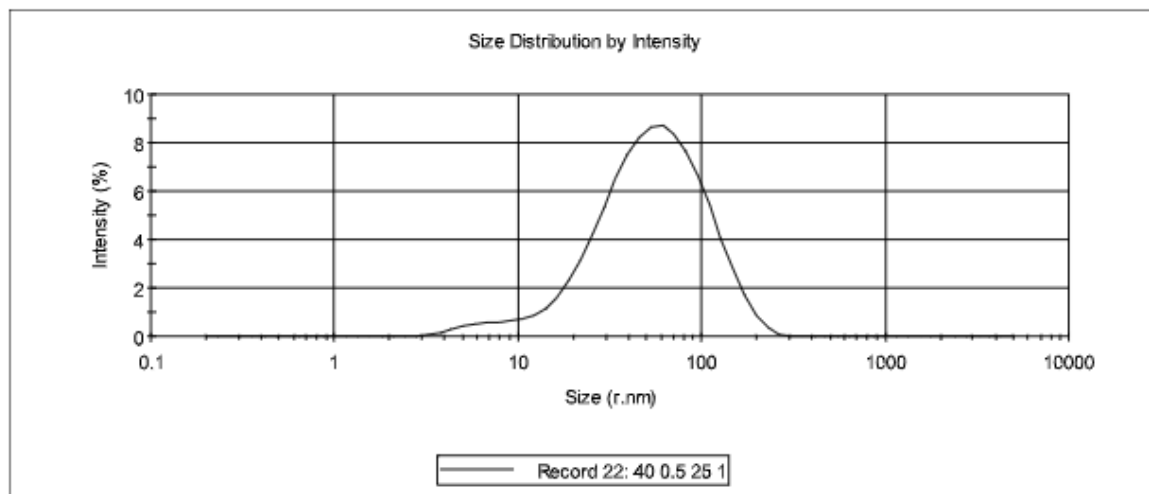


Figure III.2 (c) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par intensité d'AgNPs@thé (25ml).

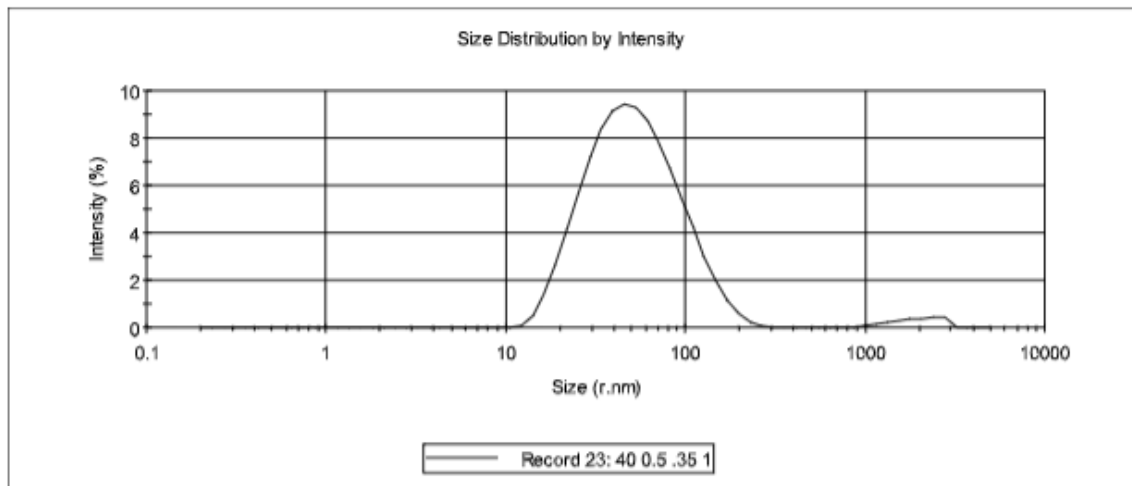


Figure III.2 (d) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par intensité d'AgNPs@thé (35ml).

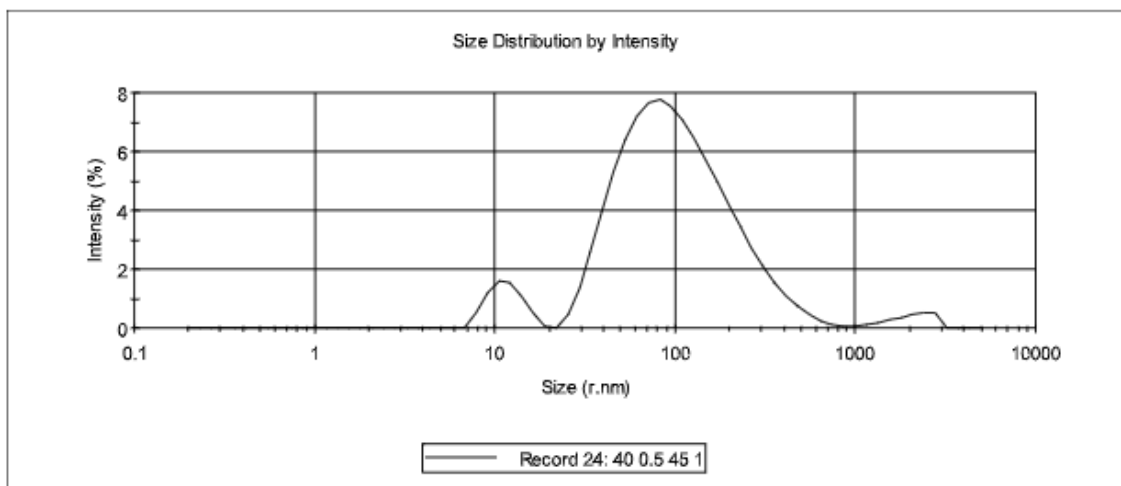


Figure III.2 (e) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par intensité d'AgNPs@thé (45ml).

Les résultats obtenus pour les AgNPs synthétisées avec différents volumes de solution de nitrate d'argent (15 ml, 20 ml, 25 ml, 35 ml et 45 ml) sont présentés dans les figures III.2 (a), III.2 (b), III.2 (c), III.2 (d) et III.2 (e). Les figures III.2 (a) et III.2 (b) montrent un pic étroit correspondant à une taille moyenne de 79,4 nm et de 82,7 nm respectivement. En revanche, dans les figures III.2 (c), III.2 (d) et III.2 (e), le pic s'élargit, indiquant que les AgNPs ont des tailles de 80,2 nm, 75,2 nm et 90,2 nm respectivement. Dans la figure III.2 (e), on observe l'apparition d'une deuxième population minoritaire avec une taille de 11,58 nm.

Un indice de polydispersité (IDP) inférieur à 0,3 indique une bonne distribution, ce qui signifie une monodispersité où toutes les AgNPs ont une taille uniforme. En effet, les IDP correspondant aux figures III.2 (a), III.2 (b), III.2 (c), III.2 (d) et III.2 (e) sont respectivement de 0,208 à 0,435, confirmant une monodispersité dans ces échantillons. Cependant, une polydispersité est observée dans la figure III.2 (e) indiquant que les AgNPs ne sont pas uniformes en termes de taille.

En plus de l'analyse de la distribution de taille par intensité de lumière diffusée, nous avons également examiné la distribution de taille par nombre de nanoparticules formées afin de déterminer les rayons des plus petites nanoparticules présentes dans les échantillons préparés.

Les résultats graphiques de la distribution de taille par nombre sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 2: distribution par nombre de la lumière diffusée des échantillons.

Echantillons	Indice de polydispersité (IDP)	Nombre%	Taille (r.nm)
1-AgNPs@thé (15ml)	0,208	22,4	34,04
2- AgNPs@thé (20ml)	0,247	21,7	25,28
3-AgNPs@thé (25ml)	0,302	25,8	3,76
4-AgNPs@thé (35ml)	0,275	21,9	16,34
5-AgNPs@thé (45ml)	0,475	30,9	9,08

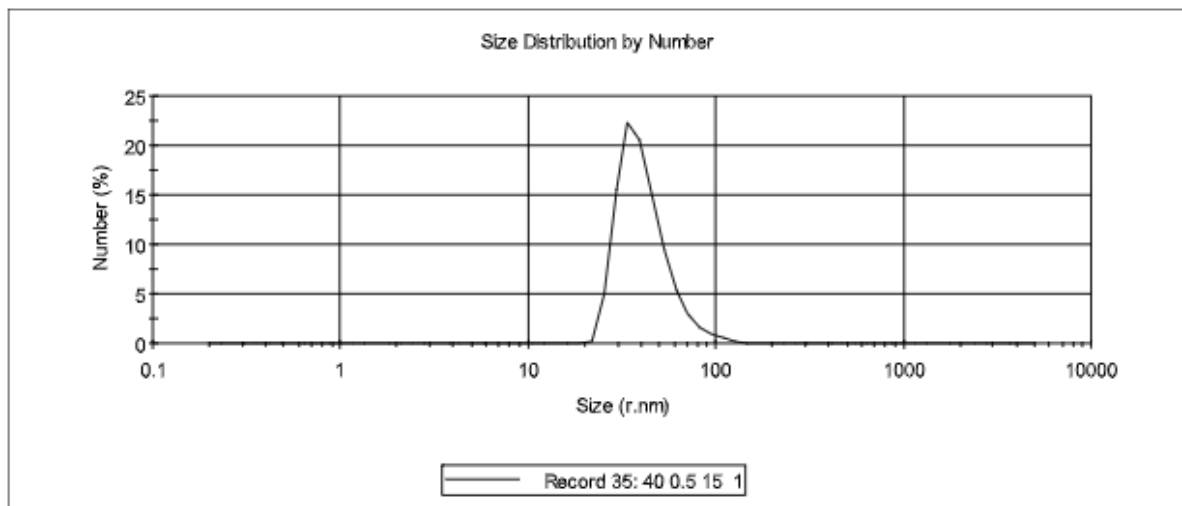


Figure III. 3: (a) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par nombre d'AgNPs@thé (15ml).

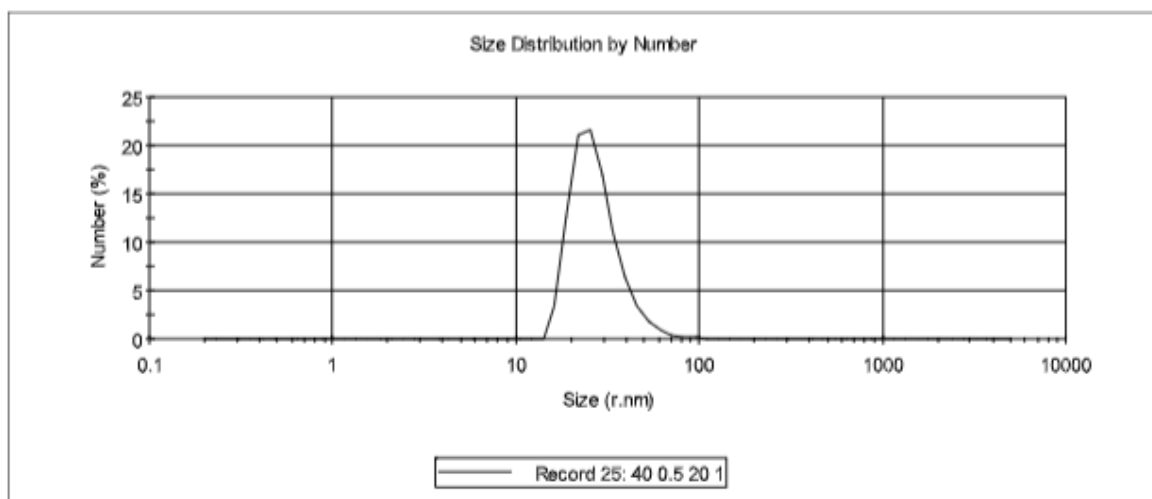


Figure III. 3 (b) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par nombre d'AgNPs@thé (20ml).

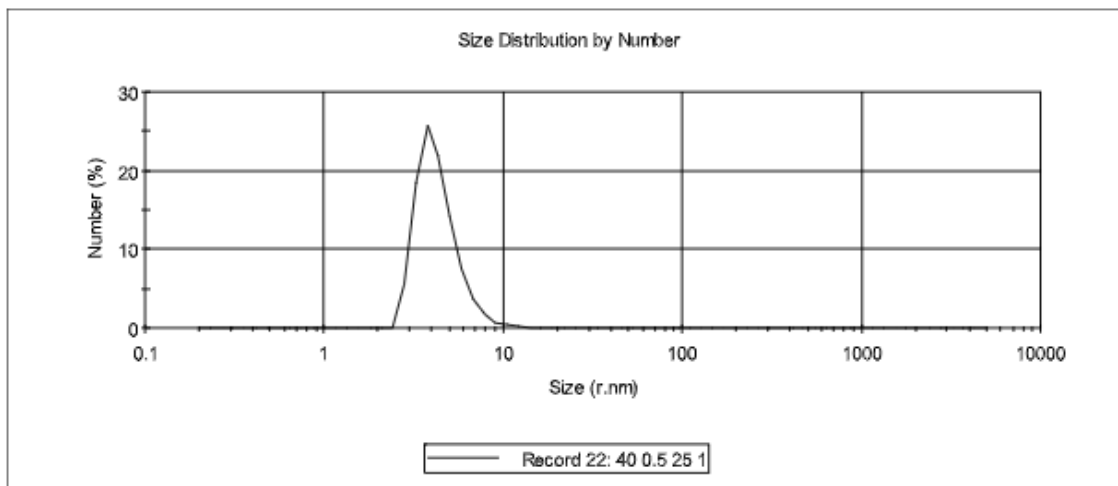


Figure III. 3 (c) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par nombre d'AgNPs@thé (25ml).

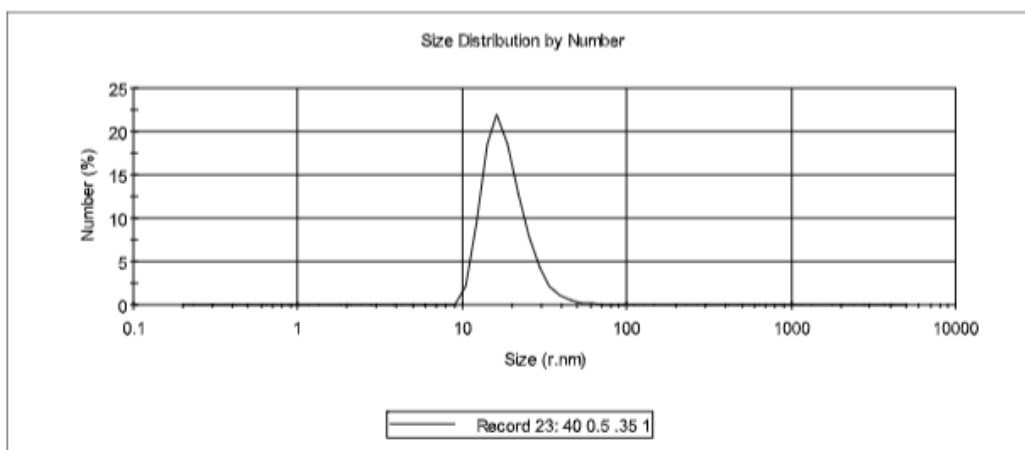


Figure III. 3 (d) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par nombre d'AgNPs@thé (35ml).

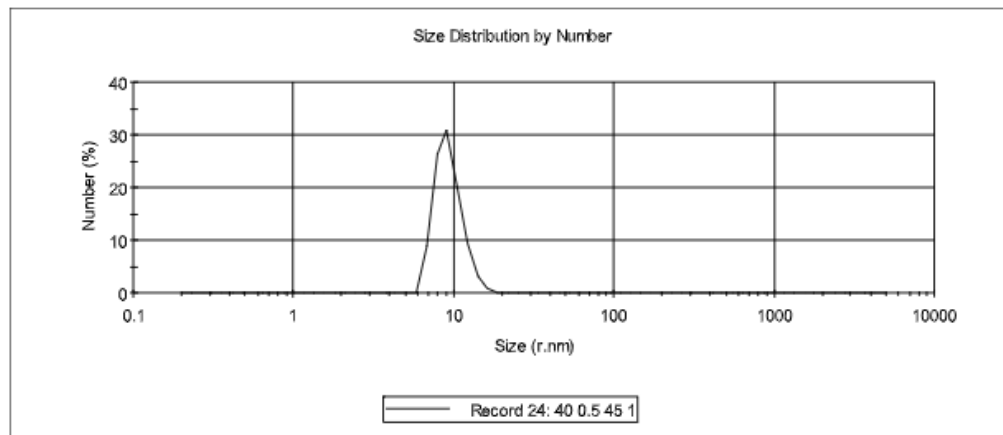


Figure III. 3 (e) : Graphique obtenu par diffusion dynamique de la lumière montrant la distribution de taille par nombre d'AgNPs@thé (45ml).

Nous pouvons voir sur les figures III.3, que le plus grand nombre de nanoparticules D'argent dans les échantillons AgNPs@thé (15ml), AgNPs@thé (20ml), AgNPs@thé (25ml) AgNPs@thé (35ml), AgNPs@thé (45ml) a une taille de 34,04nm, 25,28nm, 3,76nm, 16,34nm, 9,08nm respectivement de rayon hydrodynamique. Ces résultats confirment que l'extrait de thé vert réduit les ions d'argent à des particules de taille nanométrique.

III. Caractérisations des films obtenus :

III.1 Introduction :

Afin d'étudier les caractéristiques de nos films fabriqués à partir d'amidon plastifié par le glycérol (PLS), de mélange d'extrait de thé et de nanoparticules d'argent (AgNPs@thé), nous avons utilisé différentes méthodes de caractérisation, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie UV-visible, la microscopie optique polarisante (MOP). L'utilisation de ces méthodes complémentaires nous a permis de mieux comprendre les interactions qui se produisent dans nos films.

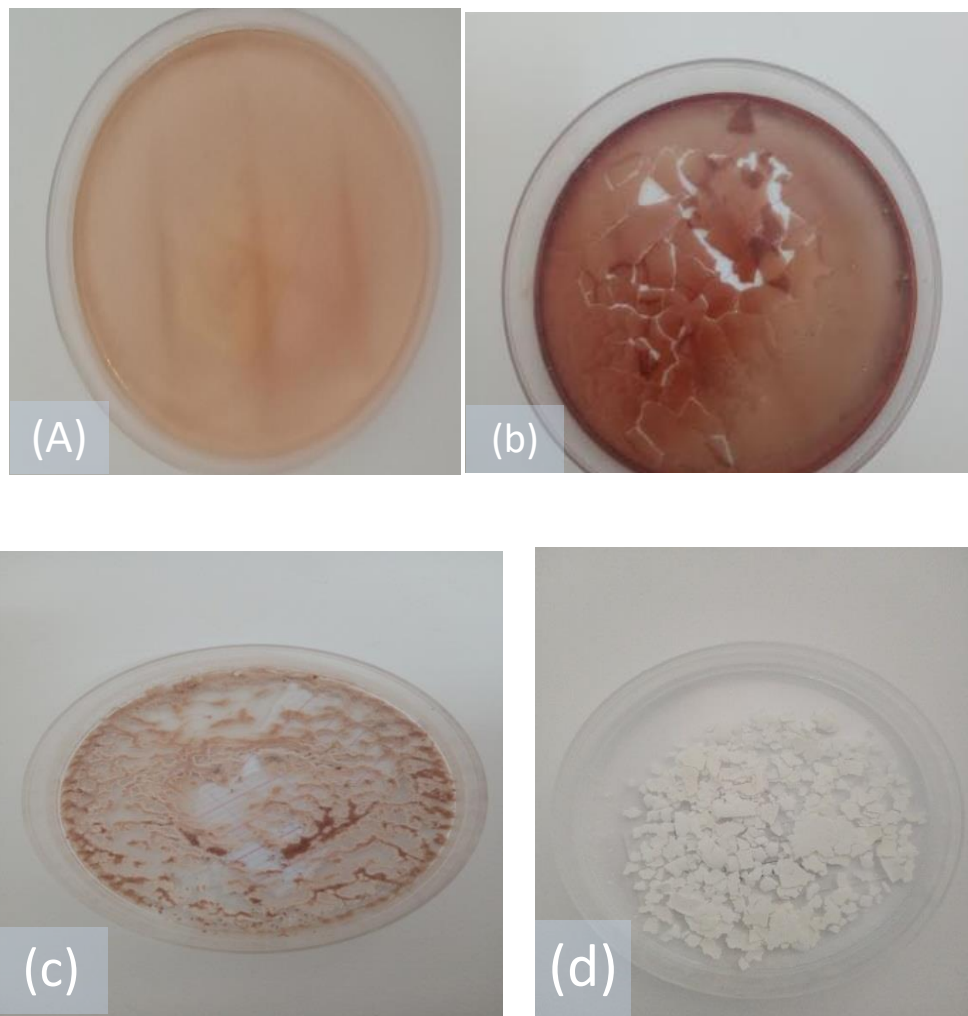


Figure III. 4: les films (a) PLS/ AgNPs@thé (15%) (b) PLS /AgNPs@thé (30%) (c) PLS / AgNPs@thé (20%)
(d) PLS

III.2 Microscopie optique polarisante :

Les micrographies optiques illustrent la dispersion des nanoparticules d'argent dans la matrice PLS (Figure III.5).

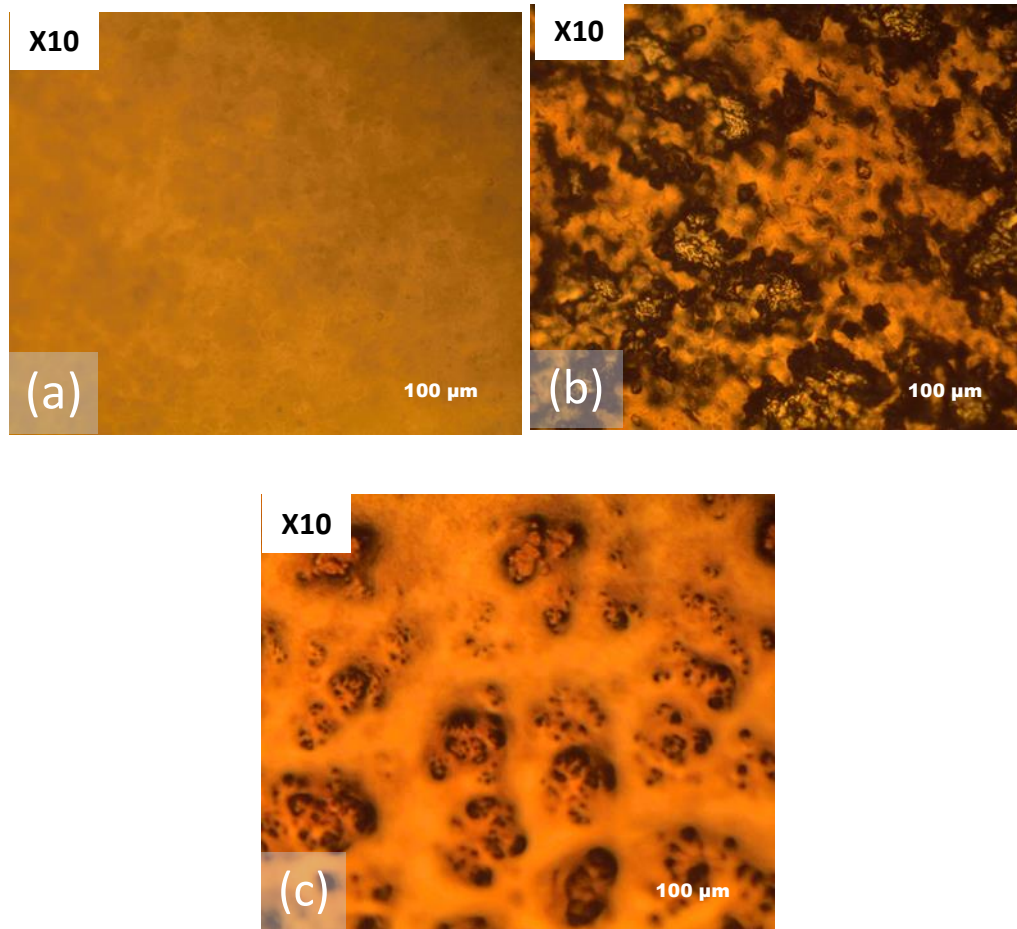


Figure III. 5: Morphologie des films (a) PLS, (b) PLS/AgNPs@thé (15%), (c) PLS/AgNPs@thé (30%)

La figure III. 5 (a) le film PLS (amidon plastifié) montre une texture homogène, continue et claire, tandis que les films qui contiennent de l'AgNPs@thé (figures III. 5 (b) et III. 5 (c)) possèdent des aspects fondamentalement différents. En effet, ces films apparaissent avec une rugosité élevée et présentent une structure uniforme, sans agglomération significative. Ces observations sont une preuve de l'interaction entre l'AgNPs@thé et l'amidon, ce qui démontre un bon mélange des ingrédients.

III.3 La spectroscopie Infra-rouge à Transformer de Fourier (FTIR) :

La figure III.6 présente les spectres FTIR du film PLS, du film PLS contenant 15% d'AgNPs@thé et du film PLS contenant 30% d'AgNPs@thé. L'objectif de cette analyse est de détecter les éventuelles altérations dans les structures chimiques des films.

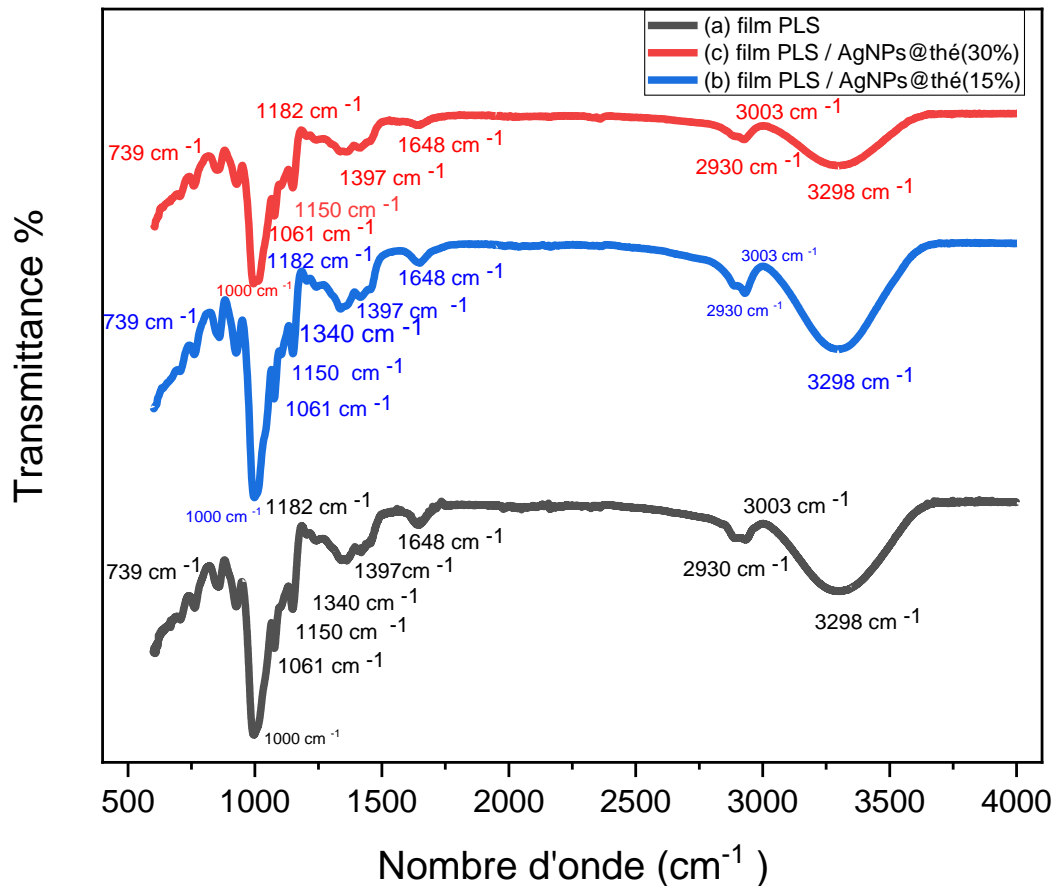


Figure III. 6: Spectres FTIR de (a) film PLS (b) PLS/AgNPs@thé (15%), (c) PLS/AgNPs@thé (30%).

La figure III.6 (a) montre plusieurs bandes d'absorption dans le spectre du film PLS, ce qui indique la présence de différents groupes fonctionnels.

Dans le spectre FTIR du film PLS par le glycérol, plusieurs bandes d'absorption peuvent être observées :

Bande d'étirement O-H : Une bande d'absorption intense à 3298 cm^{-1} est généralement associée à la vibration d'étirement O-H de l'eau et du glycérol. Cette bande peut indiquer la présence de groupes hydroxyle à la fois dans l'amidon et le glycérol [50].

Bandes de vibration C-H : deux bandes d'absorption à 2930 et 3003 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de déformation C-H des groupes alkyl présents dans l'amidon et le glycérol. Ces bandes peuvent fournir des informations sur la présence de ces groupes et leur interaction dans le film [50].

Les bandes associées 1340 et 1397 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de cisaillement -CH₂ et de déformation des -OH. Les bandes caractéristiques de la molécule d'amidon ont été observées entre 1150 et 739 cm^{-1} . Les vibrations d'étirement du C-O dans les liaisons C-O-H et C-O-C dans l'anneau du glucose dans la structure de l'amidon sont apparus respectivement à 1182 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} [51].

Une bande d'absorption FTIR autour de 1650 cm^{-1} dans le spectre d'un film d'amidon plastifié par le glycérol peut être associée à la vibration de flexion de l'eau adsorbée ou de l'humidité résiduelle dans le film. Cette bande est souvent attribuée à la présence d'eau liée ou à des interactions hydrogène entre l'eau et les groupes fonctionnels de l'amidon et du glycérol [50].

En incorporant un mélange d'extrait de thé vert avec des nanoparticules d'argent (AGNPS@ thé) dans la matrice d'amidon, nous avons obtenu les spectres (b) et (c) présentés dans la figure III.6. On peut observer une grande similarité entre les spectres (a), (b) et (c), avec la disparition du pic à environ 1340 cm^{-1} dans le spectre (c) de la figure III.6. Cette similarité est due à la similitude des groupes fonctionnels, mais avec une variation d'intensité des pics. Sur la base de ces résultats, la formation de liaisons chimiques entre l'argent et les atomes d'oxygène des groupes hydroxyles et carboxyles de l'amidon peut être suggérée pour expliquer la synthèse et la stabilisation des nanoparticules d'argent .

III.4 La spectroscopie UV-visible :

La figure III.7 illustre la transmission de la lumière UV-visible d'un film d'amidon contenant le mélange d'extrait thé avec les nanoparticules d'argent (AgNPs@thé) à une de concentrations (15%), dans l'intervalle de longueur d'onde de 200 à 800 nm.

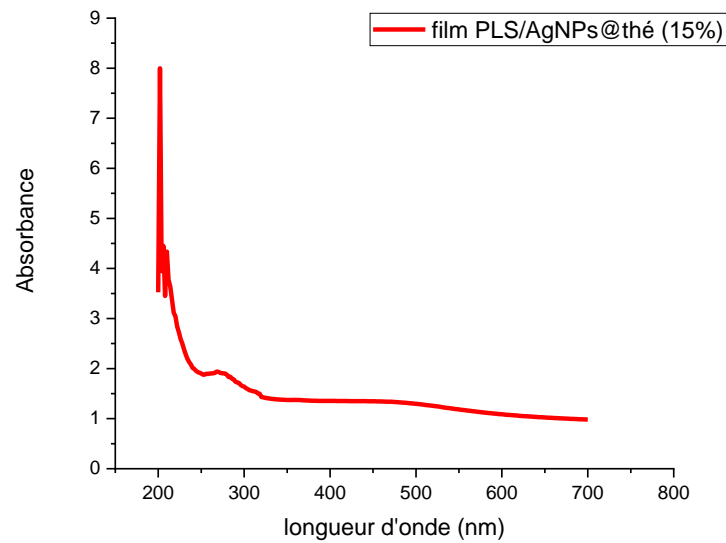


Figure III. 7: La transmission de la lumière UV-visible du film (15%).

La figure III.7 illustre l'absorbance de la lumière UV-visible en fonction de la longueur d'onde par le film PLS/AgNPs@thé (15%). On remarque que ce film peut arrêter ou réduire les rayons UV dans la région de 200 à 300 nm. L'absence ou réduction de transmission lumineuse dans le domaine UV peut être due à la présence des AgNPs dans la matrice PLS. L'une des caractéristiques les plus importantes de ce phénomène est la préservation de la sécurité alimentaire, qui est le premier objectif de cette étude.

III.5 Test antibiogramme :

L'efficacité antimicrobienne des films en solution a été évaluée contre des souches bactériennes à Gram négatif telles que *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae*, ainsi que des souches à Gram positif telles que *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Enterococcus faecalis*. Pour effectuer le test d'antibiogramme, nous avons utilisé la méthode de diffusion, qui permet de déterminer le pouvoir antimicrobien des films en solution contre les bactéries tests en utilisant le milieu M.H.

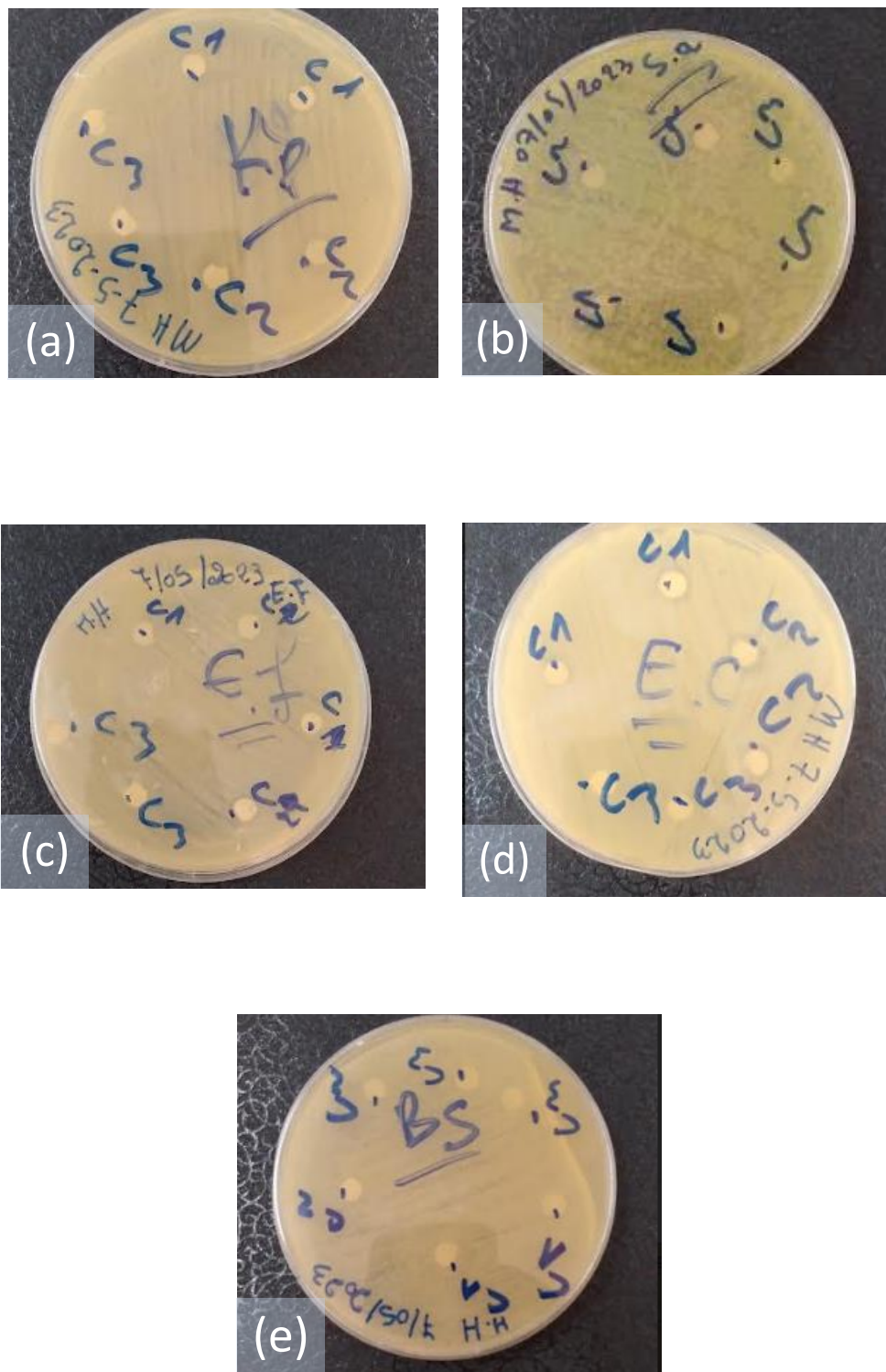


Figure III. 8: résultats obtenus en présence des films en solution des souches: (a) *Klebsiella pneumoniae*, (b) *Staphylococcus aureus*, (c) *Enterococcus faecalis*, (d) *Escherichia coli*, (e) *Bacillus subtilis*.

Les résultats du test sont illustrés dans la figure III.8 et résumés dans le tableau. On peut observer que la souche bactérienne *Escherichia coli* est sensible aux solutions du mélange (amidon/AGNPS@thé) à des concentrations de 15% et 20%. En revanche, les souches bactériennes *Klebsiella pneumoniae*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* et *Enterococcus faecalis* sont sensibles à la concentration de 20%. Les concentrations de 15% et 30% ne seraient pas suffisantes pour éliminer ou inhiber l'action de ces bactéries.

Tableau III. 3: les mesures des diamètres des zones d'inhibitions

Echantillons	E.coli	S.a	B.s	E.f	K.p
PLS/AgNPs@thé (15%)	9mm	0	0	0	0
PLS/AgNPs@thé (20%)	10mm	8mm	6,5mm	9mm	6,5mm
PLS/AgNPs@thé (30%)	0	0	0	0	0

Conclusion générale

Ces dernières années, un intérêt croissant est porté à l'étude des nouvelles nanoparticules métalliques, en particulier les nanoparticules d'argent, notamment en raison de leurs propriétés antibactériennes, parmi d'autres avantages significatifs. Ces nanoparticules présentent des propriétés physico-chimiques distinctives, telles qu'une conductivité thermique élevée, une stabilité chimique, une activité catalytique et un comportement optique non linéaire.

Pour trouver des alternatives plus écologiques et économiquement viables, des recherches ont été entreprises pour améliorer les méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent, qui sont souvent coûteuses, complexes et néfastes pour l'environnement. Dans cette optique, une approche spécifique, appelée biosynthèse verte, a été explorée en utilisant notamment un extrait de thé vert. Cette méthode vise à remédier à ces limitations en offrant des avantages environnementaux et en simplifiant le processus de synthèse.

Dans ce travail, on a pu développer et étudier des films nano composites à base d'amidon en leurs incorporant différentes concentrations du mélange AGNPS@thé vert

Les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour évaluer ces films ont abouti aux conclusions suivantes :

Grâce à la spectroscopie infrarouge (FTIR), nous avons pu confirmer les interactions entre la matrice PLS et les nanoparticules d'argent, L'observation au microscope optique polarisant (MOP) a révélé que nos films présentent une structure homogène, l'analyse UV-visible a révélé La présence des AgNPs et confirme leurs réductions qui est identifiable par un pic d'absorption maximum dans la plage de longueurs d'onde ultraviolet-visible. L'analyse par la diffusion dynamique de la lumière (DDL) confirme que l'extrait de thé vert réduit les ions d'argent à des particules de taille nanométrique.

Enfin, Nous avons procédé à l'évaluation des propriétés antibactériennes de nos solutions vis-à-vis de différentes souches bactériennes, L'effet antibactérien des nanoparticules d'argent et celui du thé vert a été confirmé, et cet effet est particulièrement marqué pour l'échantillon de concentration 20% en AGNPS/thé vert.

Pour des recherches futures sur cette étude et dans un but prometteur, nous suggérons d'explorer des approches complémentaires pour surmonter les limitations de l'amidon en tant que matrice d'emballage, même si ce dernier est plastifié, il peut toujours présenter une certaine fragilité et être sujet à la cassure chose que nous ne voulons pas du fait que cela peut entraver nos travaux et rendre quelques caractérisations difficile à établir. Voici quelques suggestions proposées :

Une incorporation de co-polymères compatibles avec l'amidon peut améliorer sa filmogénicité en favorisant la formation d'une structure plus homogène et régulière et de renforcer ses propriétés mécaniques. Des exemples de co-polymères compatibles incluent le polylactide (PLA), le polycaprolactone (PCL) ou le polyéthylène glycol (PEG).

La réticulation de l'amidon, la polymérisation in situ et la modification de ses groupes fonctionnels, peuvent être des approches efficaces pour améliorer ses performances en tant que matrice d'emballage.

En somme, ces techniques permettent de renforcer la structure de l'amidon, diminuer sa fragilité et à accroître sa résistance. Jusqu'à atteindre les niveaux souhaités.

Références bibliographiques

- [1] FONTANILLE, Michel et GNANOU, Yves. Chimie et physico-chimie des polymères, édition Dunod. 2002.
- [2] HOOVER, Ratnajothi. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate polymers*, 2001, vol. 45, no 3, p. 253-267.
- [3] WANG, Honglu, YANG, Qinghua, FERDINAND, Uzizerimana, *et al.* Isolation and characterization of starch from light yellow, orange, and purple sweet potatoes. *International journal of biological macromolecules*, 2020, vol. 160, p. 660-668.
- [4] MARICHELVAM, M. K., JAWAID, Mohammad, et ASIM, Mohammad. Corn and rice starch-based bio-plastics as alternative packaging materials. *Fibers*, 2019, vol. 7, no 4, p. 32.
- [5] HUNEAULT, Michel A. et LI, Hongbo. Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 126, no S1, p. E96-E108.
- [6] DA SILVA, Luan Ramos, DE CARVALHO, Carlos W. Piler, VELASCO, José Ignacio, *et al.* Extraction and characterization of starches from pigmented rice. *International journal of biological macromolecules*, 2020, vol. 156, p. 485-493.
- [7] HOOVER, Ratnajothi. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate polymers*, 2001, vol. 45, no 3, p. 253-267.
- [8] TESTER, Richard F., KARKALAS, John, et QI, Xin. Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of cereal science*, 2004, vol. 39, no 2, p. 151-165.
- [9] HADJIR, Ouahab. Synthèse et caractérisation d'un nanobiocomposite à base d'amidon thermoplastique et d'un renfort hydrophile et organophile.

[10] SCHWACH, Emmanuelle. *Etude de systèmes multiphases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié: relations structure-propriétés, approches de la compatibilisation: thèse pour le doctorat en sciences, spécialité Chimie des Matériaux*. 2004. Thèse de doctorat. Reims.

[11] MBEY, Jean Aimé. Films composites amidon de manioc-kaolinite: Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films. Université de Lorraine, Lorraine, 2013.

[12] NAKAMURA, Yasunori. Towards a better understanding of the metabolic system for amylopectin biosynthesis in plants: rice endosperm as a model tissue. *Plant and cell physiology*, 2002, vol. 43, no 7, p. 718-725.

[13] Liu, Q. Understanding starches and their role in foods. Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications (1st ed), pp. 309–357, 2005

[14] TESTER, Richard F. et MORRISON, William R. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal chem*, 1990, vol. 67, no 6, p. 551-557.

[15] BLENNOW, Andreas et ENGELSEN, Søren B. Helix-breaking news: fighting crystalline starch energy deposits in the cell. *Trends in plant science*, 2010, vol. 15, no 4, p. 236-240.

[16] JANE, J. L., CHEN, Y. Y., LEE, L. F., *et al.* Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal chemistry*, 1999, vol. 76, no 5, p. 629-637.

[17] SMAIL, Dalila. Matériaux Nanostructurés: synthèse, caractérisation et étude de quelques systèmes de nanocomposites hybrides polymères-montmorillonite. 2019. Thèse de doctorat.

[18] LOURDIN, Denis, BIZOT, Herve, et COLONNA, Paul. “Antiplasticization” in starch-glycerol films? *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 63, no 8, p. 1047-1053.

- [19] GONTARD, Nathalie, GUILBERT, Stephane, et CUQ, JEAN-LOUIS. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of food science*, 1993, vol. 58, no 1, p. 206-211.
- [20] SCHWACH, Emmanuelle. Etude de systèmes multiphases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié: relations structure-propriétés, approches de la compatibilisation: thèse pour le doctorat en sciences, spécialité Chimie des Matériaux. 2004. Thèse de doctorat. Reims.
- [21] TAPPIBAN, Piengtawan, ZHAO, Jiajia, ZHANG, Yu, et al. Effects of single and dual modifications through electron beam irradiation and hydroxypropylation on physicochemical properties of potato and corn starches. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, vol. 220, p. 1579-1588.
- [22] MELÉNDEZ RODRÍGUEZ, Beatriz. Development and Characterization of Monolayers and Multilayers Based on Biodegradable Materials Derived from Waste and By-products of Interest in Food Packaging. 2022. Thèse de doctorat. Universitat Politècnica de València.
- [23] BILAL, Muhammad, GUL, Ijaz, BASHARAT, Aneela, et al. Polysaccharides-based bio-nanostructures and their potential food applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, vol. 176, p. 540-557.
- [24] BOULKOUMANE, Kenza et MOUISSI, Firdous Madjda. Synthèse des nanoparticules d'argent par méthode biologique pour des applications antibactériennes et photocatalytiques. Thèse de doctorat.
- [25] SIVAGURU, Paramasivam et BI, Xihe. Introduction to silver chemistry. *Silver Catalysis in Organic Synthesis*, 2019, p. 1-32.
- [26] HEMMERLIN, Matthieu. Toxicité de deux types de nanoparticules d'argent sur la cyanobactérie modèle: *Synechococcus elongatus* PCC 7942. Mémoire de master, Université de Lorraine, France, 2014, vol. 27.

- [27] RASHIDI, R., GHORBANI, H. R., et ARDESTANI, F. Biosynthesis of Silver Nanowires by Extract of *R. Capsulate*. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 2016, vol. 13, no 3, p. 1379-1381.
- [28] YUSUF, Mohd. Silver nanoparticles: synthesis and applications. *Handbook of Ecomaterials*, 2019, p. 2343.
- [29] SYAFI UDDIN, Achmad, SALIM, Mohd Razman, BENG HONG KUEH, Ahmad, et al. A review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, vol. 64, no 7, p. 732-756.
- [30] BOULKOUMANE, Kenza et MOUISSI, Firdous Madjda. Synthèse des nanoparticules d'argent par méthode biologique pour des applications antibactériennes et photocatalytiques. Thèse de doctorat.
- [31] KHANNA, Perna, KAUR, Amrit, et GOYAL, Dinesh. Algae-based metallic nanoparticles: Synthesis, characterization and applications. *Journal of microbiological methods*, 2019, vol. 163, p. 105656.
- [32] SILVA, Gabriel A. Neuroscience nanotechnology: progress, opportunities and challenges. *Nature reviews neuroscience*, 2006, vol. 7, no 1, p. 65-74.
- [33] LIU, Yan, MAI, Sui, LI, Nan, et al. Differences between top-down and bottom-up approaches in mineralizing thick, partially demineralized collagen scaffolds. *Acta biomaterialia*, 2011, vol. 7, no 4, p. 1742-1751.
- [34] AGARWAL, Happy, KUMAR, S. Venkat, et RAJESHKUMAR, S. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles—An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, 2017, vol. 3, no 4, p. 406-413.
- [35] LIU, Yusheng, CHEN, Shimou, ZHONG, Lei, et al. Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, vol. 78, no 4, p. 251-255.

- [36] COURANT, Thomas. Nanoparticules incorporant des complexes inorganiques à visée diagnostique. 2011. Thèse de doctorat. Reims.
- [37] HASSAN, P. A. et KULSHRESHTHA, S. K. Modification to the cumulant analysis of polydispersity in quasielastic light scattering data. *Journal of colloid and interface science*, 2006, vol. 300, no 2, p. 744-748.
- [38] PERALTA-VIDEA, Jose R., HUANG, Yuxiong, PARSONS, Jason G., et al. Plant-based green synthesis of metallic nanoparticles: scientific curiosity or a realistic alternative to chemical synthesis?. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 2016, vol. 1, p. 1-29.
- [39] SRIKAR, Sista Kameswara, GIRI, Deen Dayal, PAL, Dan Bahadur, et al. Green synthesis of silver nanoparticles: a review. *Green and Sustainable Chemistry*, 2016, vol. 6, no 1, p. 34-56.
- [40] VERMA, Poonam et MAHESHWARI, Sanjiv Kumar. Applications of Silver nanoparticles in diverse sectors. *International Journal of Nano Dimension*, 2019, vol. 10, no 1, p. 18-36.
- [41] KABERA, Justin N., SEMANA, Edmond, MUSSA, Ally R., et al. Plant secondary metabolites: biosynthesis, classification, function and pharmacological properties. *J. Pharm. Pharmacol*, 2014, vol. 2, no 7, p. 377-392.
- [42] TOPUZ, Ayhan, DINÇER, Cüneyt, TORUN, Mehmet, et al. Physicochemical properties of Turkish green tea powder: effects of shooting period, shading, and clone. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 2014, vol. 38, no 2, p. 233-241.
- [43] SHI, Jiang, YANG, Gaozhong, YOU, Qiushuang, et al. Updates on the chemistry, processing characteristics, and utilization of tea flavonoids in last two decades (2001-2021). *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, p. 1-28.
- [44] NJOGU, Rachael Njeri E., KARIUKI, David K., KAMAU, David M., et al. Effects of foliar fertilizer application on quality of tea (*Camellia sinensis*) grown in the Kenyan highlands. *American Journal of Plant Sciences*, 2014, vol. 2014.

[45] CABRERA, Carmen, ARTACHO, Reyes, et GIMÉNEZ, Rafael. Beneficial effects of green tea—a review. *Journal of the American College of Nutrition*, 2006, vol. 25, no 2, p. 79-99.

[46] NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards). (1997). Reference method for broth dilution antifungal susceptibility testing of yeasts: approved standard. National Committee for Clinical Laboratory Standard, Wayne, PA, USA, M27-A.

[47] CLSI. (2015). Performance standards for antimicrobial disk susceptibility tests; Approved standard-Twelfth Edition. CLSI document M02-A12. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute

[48] Belyagoubi, L., Loukidi, B., Belyagoubi-Benhammou, N., Gismondi A., Di Marco, G., D'Agostino, A., Canini, A., Benmahieddine, A., Rouigueb, K., Ben Menni, D., Atik-Bekkara, F. (2021). Valorization of Algerian saffron: stigmas and flowers as source of bioactive compounds. *Waste Biomass Valoriz.*

[49] HUANG, Haizhen et YANG, Xiurong. Synthesis of polysaccharide-stabilized gold and silver nanoparticles: a green method. *Carbohydrate research*, 2004, vol. 339, no 15, p. 2627-2631.

[50] OCHOA-YEPES, Oswaldo, DI GIOGIO, Luciana, GOYANES, Silvia, et al. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. *Carbohydrate polymers*, 2019, vol. 208, p. 221-231.

[51] ENGAGA, Kaouthar, SAIDI, Kheira, et OUAZIB, Farid. Étude des propriétés de mélanges polymérique à base d'amidon partiellement hydrolysé. 2021. Thèse de doctorat

Résumé:

Cette étude vise à développer Des films nano composites en utilisant comme matrice de l'amidon plastifié au glycérol et du thé vert comme source bio réductrice de nanoparticules d'argent par une synthèse respectueuse de l'environnement. Pour ce faire et confirmé le processus de développement de nos films, L'analyse de la structure chimique et les interactions entre composants des nano composites a été effectuée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), tandis que la microscopie optique (MOP) a été utilisée pour examiner la morphologie de la surface des films. L'émergence d'une bande de plasmon à environ 430 nm indique la formation de nanoparticules d'argent en spectroscopie uv visible en solutions. Pour finir Les propriétés antimicrobiennes des films ont été testées contre diverses souches bactériennes à Gram négatif à Gram positif. Les résultats ont confirmé que les concentrations utilisées étaient efficaces pour induire la mortalité des bactéries ou inhiber leur croissance.

Mots clés : l'amidon, thé vert, les nanoparticules d'argent, emballage alimentaire

Abstract:

This study aims to develop nano-composite films using glycerol-plasticized starch as the matrix and green tea as a bio-reducing source for silver nanoparticles through an environmentally friendly synthesis approach. In order to confirm the film development process, the analysis of the chemical structure and interactions between components of the nano-composites was conducted using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), while optical microscopy (OM) was employed to examine the surface morphology of the films. The emergence of a plasmon band at approximately 430 nm indicates the formation of silver nanoparticles as observed in UV-visible spectroscopy in solutions. Finally, the antimicrobial properties of the films were tested against various strains of both Gram-negative and Gram-positive bacteria. The results confirmed that the concentrations used were effective in inducing bacterial mortality or inhibiting bacterial growth.

Key words : strach , green tea , silver nanoparticles , food packaging

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تطوير أفلام نانومركبة باستخدام النشا الملدن بالجليسيرول كمصفوفة والشاي الأخضر كمصدر لاختزال النانو جسيمات الفضية من خلال تقنية توليف تحافظ على البيئة. لتأكيد عملية تطوير الأفلام، تم إجراء تحليل للبنية الكيميائية وتفاعلات بين مكونات النانو مركبات باستخدام تقنية الأشعة تحت الحمراء بالتحويل الفوري ، في حين تم استخدام المجهر البصري لدراسة مورفولوجية سطح الأفلام. ظهور حزمة البلازمون عند ما يقرب (FTIR) من 430 نانومتر يشير إلى تكون النانو جسيمات الفضية كما تم ملاحظته في تحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية في

المحليل. في النهاية، تم اختبار الخصائص لمضادة للميكروبات للأفلام ضد مجموعة متنوعة من سلالات البكتيريا سالبة الغرام وموجبة الغرام. أكدت النتائج أن التراكيز المستخدمة كانت فعالة في إحداث وفاة البكتيريا أو تثبيط نموها.

الكلمات المفتاحية:النشاء الشاي الأخضر جسيمات الفضة النانوية تغليف الطعام