



Université KASDI MERBAH de Ouargla

Faculté des sciences de la nature et de la vie

Département des sciences biologiques

Specialitee: Ago-Alimentaire et contrôle de qualité

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat LMD en Sciences
Alimentaires

Par

TORCHE Assala

Conception et caractérisation d'un bio- matériau fonctionnel

Soutenue publiquement le :17/12/2025

Devant le jury:

Présidente de jury	OULD ELHADJ Mohamed Didi	Professeur	Université de Ouargla
Directeur de thèse	CHOUANA Toufik	MC A	Université de Ouargla
Examineurs	ARHAB Rabah	Professeur	Université de Oum-EL-Bouaghi
	KHALLEF Sakina	MCA	Université de Ouargla
	AKKAL Salah	Professeur	Université de Constantine-1-
	KEDDAR Mohamed Nadir	MC A	Université de Ouargla

Année universitaire :2025-2026

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé au sein de l'Université Kasdi Merbah – Ouargla, en collaboration avec le Centre de Recherche Scientifique et Technique des Analyses Physico-Chimiques (CRAPC-Ouargla).

À Monsieur le directeur de thèse, Dr. CHOUANA Toufik, maitre de conférences à l'Université Kasdi Merbah – Ouargla, qui m'a fait l'honneur de diriger ce travail. Je le remercie sincèrement pour sa présence constante, ses conseils, son soutien et ses encouragements.

J'adresse ensuite mes remerciements à OULD ELHADJ Mohamed Didi , président de ce jury, ainsi qu'aux membres : ARHAB Rabah, AKKAL Salah, KADDAR Mohamed Nadir et KHELLAF Sakina Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes sincères remerciements vont à tout le personnel du C.R.A.P.C., en particulier au Directeur du centre Pr. BOUKHALFA Hakim, au Dr. RAHMANI Youcef, au Dr. MOHAMMED LAID REKBI Fares et à Dr KALAI Ilyace. Je remercie aussi l'ensemble du personnel du département des sciences biologiques, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie.

Enfin, à toutes celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Merci à ma famille.

Dédicaces

**Du plus profond de mon cœur et avec le plus grand plaisir,
je dédie ce travail :**

À mon père, à ma mère

**Pour leurs sacrifices, leur amour incommensurable et tout ce qu'ils m'ont donné.
Puisse ce travail être le fruit de leurs efforts et l'expression de ma reconnaissance filiale
ainsi que de ma gratitude infinie.
Que cette réussite soit le témoin des espoirs qu'ils ont placés en moi, et qu'ils y trouvent
toute l'estime et l'affection que je leur porte.**

À ma sœur Achwak

**Pour son soutien, sa présence constante et son amour.
Que ce travail reflète la confiance et l'espoir qu'elle a toujours eus pour moi.**

À mes chères amies, Houda, Hassna et Chaima

**Pour tous les moments précieux partagés, les souvenirs chaleureux et la joie vécue
ensemble au fil des années.**

À tous mes amis

À tous ceux qui me sont chers et qui m'ont soutenue et aimée.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTES DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

Introduction générale.....	1
Chapitre 1.....	5
Synthèse bibliographique	5
1.1. Aperçu bibliographique sur les matériaux composites, biopolymers et biocomposites	5
1.1.1. Matériaux composites	5
1.1.2. Historique	5
1.1.3. Définition	5
1.1.4. Bio-composites.....	6
1.1.5. Bio polymères	7
1.1.6. Classification des bio polymères	8
1.1.6.1. Biopolymères issus d’agro-ressources	9
1.1.6.2. Biopolymères issus de micro-organismes	9
1.1.6.3. Biopolymères issus de la biotechnologie	9
1.1.6.4. Biopolymères issus de la synthèse classique.....	9
1.1.7. Bio polymères étudiés	9
1.1.7.1. Amidon.....	9
1.1.7.1.1. Généralités	9
1.1.7.1.2. Composition de l’amidon et structure de base.....	11
1.1.7.1.2.1. Amylose	12
1.1.7.1.2.2. Amylopectine	13
1.1.7.1.3. Propriété de l’amidon	13
1.1.7.1.3.1. Capacité de gonflement et solubilité des granules d'amidon	13
1.1.7.1.3.2. Gélatinisation, transition vitreuse et rétrogradation de l'amidon	14
1.1.7.2. Poly acide lactique (PLA)	15
1.1.7.2.1. Généralité sur PLA	15
1.1.7.2.2. Source de PLA.....	16
1.1.7.2.3. Propriétés du PLA	16
1.1.7.2.3.1. Propriétés physique et mécanique du PLA	16
1.1.7.2.3.2. Propriétés thermiques.....	16
1.1.7.2.4. Application du PLA.....	17
1.1.6. Biofilms	17

1.1.6.1. Généralités.....	17
1.1.6.2. Types des biofilms étudiées	17
1.1.6.2.1. Films à base de polysaccharides	17
1.1.6.2.2. Films à base de PLA	17
1.1.6.3. Mise en forme des biocomposites (biofilms).....	18
1.1.6.3.1. Procédés par voie sèche	18
1.1.6.3.2. Procédés par voie humide	18
1.2. Valorisation des résidus agricoles étudiées (cas de pelures d'oignon et noyaux de dattes)	19
1.2.1. Pelures d'oignon	19
1.2.1.1. Historique.....	19
1.2.1.2. Description	19
1.2.1.3. Variétés d'oignons	19
1.2.1.5. Composition bioactive de pelure d'oignon	20
1.2.2. Noyaux de dattes	21
1.2.2.1. Description morphologique.....	21
1.2.2.2. Composition chimique des noyaux de dattes.....	21
1.2.2.2.1. Eau	21
1.2.2.2.2. Minéraux	22
1.2.2.2.4. Protéines.....	22
1.2.2.2.5. Fibres.....	22
1.2.2.2.6. Sucres	22
1.2.2.2.7. Cendres.....	22
1.2.2.2.8. Polyphénols.....	22
1.2.2.3. Voies de valorisation des noyaux de dattes	23
1.3. Synthèse verte de nanoparticule à partir de déchets agricoles.....	23
1.3.1. Nanotechnologie.....	23
1.3.2. Nanoparticules	23
1.3.2.1. Cas des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)	24
1.3.2.1.1. Définition de ZnO	24
1.3.2.1.2. Structure cristallographique du ZnO.....	24
1.3.2.1.3. Propriétés du ZnO	25
1.3.2.1.3.1. Propriétés physicochimiques	25
1.3.2.1.3.2. Propriétés optiques	25
1.3.2.1.3.3. Propriétés électriques.....	25

1.3.2.1.3.4. Propriétés photocatalytiques	26
1.3.2.1.4. Méthodes de préparation des nanoparticules de ZnO	26
1.3.2.1.4.1. Approche Biologique de la Synthèse d'oxide de zinc	26
1.3.2.1.5. Activité antibactérienne des nanoparticules	27
1.3.2.1.6. Domaines d'application	28
1.4. Application de biofilm dans les Industries Agro Alimentaire	28
1.4.1. Innovation dans les emballages alimentaires	28
1.4.1.1. Emballages actifs	29
1.4.1.2. Emballages intelligents	30
Chapitre 2.....	31
Matériel et Méthodes	31
Matériel et méthodes	32
2.1. Conception de différents biomatériaux fonctionnels	32
2.1.1. Bio composite 1 : Film à base d'amidon de manioc (CS) et de poudre de pelures d'oignon (OPP) optimisé pour l'indication colorée sur viande hachée	32
2.1.1.1. Matériaux /matières premières	32
2.1.1.2. Préparation de la poudre de pelures d'oignon (OPP)	32
2.1.2. Bio composite 2 : Film d'amidon de manioc (CS) renforcé par des nanoparticules (ZnO) synthétisée à partir de noyaux de dattes.	34
2.1.2.1. Matériaux /matieres premieres	34
2.1.2.2. Biosynthèse de nanoparticules (ZnO) à partir de noyaux de dattes	35
2.1.2.3. Préparation de films CS/ ZnO Nps	35
2.1.3. Bio composite 3 : Film de PLA renforcé par des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de noyaux de dattes et enrichi par un solvant eutectique profond (DESs).	36
2.1.3.1. Matériaux /matières premières	36
2.1.3.2. Synthèse de solvant eutectique profond	36
2.1.3.3. Préparation de films PLA/ ZnO Nps/ DESs	37
2.2. Caractérisation de matière première	38
2.2.1. Caractérisation des nanoparticules (ZnO)	38
2.2.2. Analyse quantitative et qualitative des composées phenolique de l'extrait de pelures d'oignon	38
2.3. Caractérisation des bio composites	39
2.3.1. Propriétés physico-chimiques	39
2.3.1.1. Epaisseur	39
2.3.1.2. Humidité	39
2.3.1.3. Solubilité dans l'eau	39

2.3.1.4. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)	39
2.3.2. Propriétés optiques	40
2.3.3. Propriétés mécaniques	40
2.3.4. Propriétés thermiques	41
2.3.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	41
2.3.4.2. Analyse thermogravimétrique (TGA)	41
2.3.5. Propriétés chimiques et cristalline	41
2.3.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	41
2.3.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (XRD).....	41
2.3.6. Propriétés microstructurales	42
2.3.7. Evaluation de la biodégradabilité	42
2.3.8. Propriétés antimicrobiennes	42
2.4. Caractérisation fonctionnelle des films intelligent détecteur de pH (étiquette)	43
2.4.1. Teneur totale en composés phénoliques, en flavonoïdes et activité antioxydant	43
2.4.2. Analyse du taux de libération des antioxydants du film	44
2.4.3. Capacité de détection du pH de l'OPP et du film amidon-OPP	44
2.4.4. Surveillance en temps réel de la de la viande	44
2.4.4.1. Conditionnement de la viande de bœuf hachée stabilisée	44
2.4.4.2. Analyse microbiologique	45
2.4.4.3. Analyse du pH	45
2.4.4.4. Couleur des films	45
2.5. Analyse statistique	45
Chapitre 3.....	47
Résultats et discussion.....	47
Résultats et discussion.....	47
3.1. Caractérisation de matière première	47
3.1.1. Caractérisation des nanoparticules (ZnO)	47
3.1.2. Analyse quantitative et qualitative des composées phénolique de l'extrait de pelures d'oignon 50	
3.2. Caractérisation des films à base d'amidon de manioc et de poudre de pelures d'oignon optimisé pour l'indication colorée sur viande hachée (bio composites 1).....	52
3.2.1. Plan d'expérience.....	52
3.2.2. Effet de l'amidon de manioc et de la poudre d'épluchures d'oignon sur la résistance à la traction du film	52
3.2.3. Effet de l'amidon de manioc et de la poudre d'épluchures d'oignon sur l'allongement du film	54

3.2.4. Effet de l'amidon de manioc et de la poudre d'épluchures d'oignon sur la biodégradabilité du film	56
3.2.5. Optimisation et validation du modèle	58
3.2.6. Propriétés physico-chimiques.....	59
3.2.6.1. Épaisseur	59
3.2.6.2. Teneur en humidité (MC).....	60
3.2.6.3. Solubilité dans l'eau (S)	60
3.2.6.4. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)	61
3.2.7. Propriétés optiques	61
3.2.8. Propriétés mécaniques.....	62
3.2.9. Propriétés thermiques	64
3.2.9.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	64
3.2.9.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	65
3.2.10.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	66
3.2.10.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	67
3.2.11. Propriétés microstructurales	68
.....	69
3.2.12. Test de biodégradabilité.....	70
3.2.13. Propriétés antimicrobiennes	70
3.3. Caractérisation des étiquettes intelligente détectrice de pH	71
3.3.1. Teneur totale en composés phénoliques et en flavonoïdes	71
3.3.2. Libération des composés antioxydants à partir du film.....	73
3.3.3. Changement de couleur de l'OPP et du film d'OPP à différents pH	75
3.3.4. Surveillance en temps réel de la stabilité de la viande	77
3.3.5. Conclusion.....	80
3.4. Caractérisation de film d'amidon de manioc renforcé par des nanoparticules (ZnO) synthétisée à partir de noyaux de dattes (Bio composite 2)	80
3.4.1. Propriétés physico-chimiques.....	80
3.4.1.1. Épaisseur	80
3.4.1.2. Humidité (MC).....	81
3.4.1.3. La perméabilité à la vapeur d'eau	82
3.4.2. Propriétés optiques	82
3.4.4. Propriétés thermiques	87
3.4.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	87
3.4.5. Propriétés chimiques et cristalline	88
3.4.5.1. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)	88

3.4.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (XRD).....	89
3.4.6. Propriétés microstructurales	90
3.4.7. Propriétés antimicrobiennes	91
3.4.8. Conclusion.....	93
3.5. Caractérisation de film de PLA renforcé par des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de noyaux de dattes et enrichi par un solvant eutectique profond (Bio composite 3). ...	93
3.5.1. Propriétés physico-chimiques.....	93
3.5.1.1. Épaisseur	94
3.5.1.2. Solubilité dans l'eau (S).....	94
3.5.1.3. Perméabilité à la vapeur d'eau	95
3.5.2. Propriétés optiques	96
3.5.3. Propriétés mécaniques.....	98
3.5.4. Propriétés thermiques	100
3.5.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	100
3.5.5. Propriétés chimiques et cristalline	101
3.5.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	101
3.5.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (XRD).....	102
3.5.6. Propriétés microstructurales	103
3.5.7. Propriétés antimicrobiennes	105
3.5.8. Conclusion.....	108
Conclusion générale	111
Référence bibliographiques	113
Annexes	142
Résumé	150

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Schéma illustratif d'un matériau composite (Liang, 2013).	6
Figure 2: Composition d'un matériau composite (Boudjema <i>et al.</i> , 2020).	6
Figure 3: Cycle de vie des polymères biodégradables (Mohanty <i>et al.</i> , 2005).	8
Figure 4: Capacités mondiales de production de bioplastiques (Europeanbioplastics, 2024).	8
Figure 5: Classification des polymères biodégradables (Schwach, 2004).	10
Figure 6: Granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et pois (MEB, $\times 280$) d'après (Atkin <i>et al.</i> , 1999).	10
Figure 7: Composition et arrangement d'un grain d'amidon classique d'après (Le, 2000).	11
Figure 8: Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon d'après (Gallant <i>et al.</i> , 1997).	12
Figure 9: Structure moléculaire de l'amylose (Boukerkour, 2021).	13
Figure 10: Structure moléculaire de l'amylopectine (Boukerkour, 2021).	13
Figure 11: Monomères optiques de l'acide lactique (Gupta et Revagade, 2007).	15
Figure 12: Variétés d'oignon (rouge d Amposta).	20
Figure 13: Noyau du palmier dattier (Mebarki, 2019).	21
Figure 14: (a) Structure Wurtzite et (b) structure zinc blende du ZnO (Aggarwal <i>et al.</i> , 2018).	24
Figure 15: Structure rocksalt de ZnO (Sagadevan <i>et al.</i> , 2018).	25
Figure 16: Synthèse de nanoparticules à partir d'extrait végétal (Jadoun <i>et al.</i> , 2021).	27
Figure 17: Mécanisme de l'activité antibactérienne de ZnO (Ijaz <i>et al.</i> , 2020).	28
Figure 18: Applications de ZnO (Raha, 2022).	29
Figure 19: Préparation de poudre de pelures d'oignon (OPP)	33
Figure 20: Schéma expliquant le processus de fabrication de films biodégradables à base d'amidon et d'OPP.	33
Figure 21: Préparation de films CS/ ZnO Nps .	36
Figure 22: Préparation de films PLA/ ZnO Nps/ DESs.	37
Figure 23: UV-Visible (a), FTIR (b), DRX (c) et microstructure (d) des nanoparticules de ZnO issues de noyaux de dattes.	47
Figure 24: Activité antimicrobienne des nanoparticules de ZnO: zones d'inhibition de a) <i>E.Coli</i> , b) <i>Staphylococcus aureus</i> , c) <i>Bacillus cereus</i> .	49
Figure 25: Effet de l'amidon de manioc (x1) et de la OPP (X2) sur la réponse de résistance à la traction ; contour de surface (A) et graphiques tridimensionnels (B).	54
Figure 26: Effet de l'amidon de manioc (x1) et de la OPP (X2) sur la réponse d'allongement ; contour de surface (A) et graphiques tridimensionnels (B).	55
Figure 27: Aspect des films composites après 0, 7, 15 et 30 jours de dégradation.	57
Figure 28: Effet de l'amidon de manioc (x1) et de la OPP (X2) sur la réponse de biodégradabilité ; contour de surface (A) et graphiques tridimensionnels (B).	58
Figure 29: Thermo grammes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des films d'amidon de manioc/OPP.	64
Figure 30: Thermo grammes d'analyse thermogravimétrique (ATG) des films d'amidon de manioc/OPP.	65
Figure 31: Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des films d'amidon de manioc/OPP.	67
Figure 32: Spectres de diffraction des rayons X (DRX) des films d'amidon de manioc/OPP.	68
Figure 33: (a) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et (b) spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des films d'amidon de manioc/OPP.	69
Figure 34: Spectres UV-Vis dans la gamme de 200–800 nm pour l'extrait aqueux de films de OPP (1OPP, 2OPP, 3OPP) et la solution de OPP (ext 1OPP, ext 2OPP, ext 3OPP).	74
Figure 35: Variations de couleur (A) et spectres UV-Visible (B) de la OPP dans différentes solutions tampons (pH 1 à 13).	76

Figure 36: Etiquette de couleur conçue (A) et les changements de couleur survenus dans les étiquettes fixées à l'emballage de viande hachée stockée à 4°C (B).....	78
Figure 37: Profil de changement de couleur des étiquettes indicatrices intelligentes à différents intervalles de temps pour le stockage de viande hachée à 4°C.	79
Figure 38: Propriétés de barrière à la lumière des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.....	85
Figure 39: Propriétés thermiques des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.	87
Figure 40: Spectre FTIR des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.....	88
Figure 41: Diagramme DRX des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.	89
Figure 42: Images microstructurales des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.	90
Figure 43: Activité antimicrobienne des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO: zones d'inhibition de a) <i>E.Coli</i> ,b) <i>Staphylococcus aureus</i> ,c) <i>Bacillus cereus</i>	91
Figure 44: Effet de l'incorporation de NPs de ZnO sur la transmission lumineuse des films de PLA plastifiés avec un solvant eutectique profond hydrophobe.....	98
Figure 45: Propriétés thermiques des films de PLA plastifiés avec un solvant eutectique profond hydrophobe et incorporant des NPs de ZnO.....	101
Figure 46: Spectre FT-IR des films de PLA contenant des NPs de ZnO à différentes concentrations.	102
Figure 47: Diffraction des rayons X des films de PLA plastifiés avec un solvant eutectique profond hydrophobe et enrichis-en NPs de ZnO.....	103
Figure 48: Images de surface et en coupe transversale des films de PLA plastifiés avec un solvant eutectique profond hydrophobe et contenant des NPs de ZnO.	104
Figure 49: Spectre de rayons X à dispersion d'énergie et distribution des éléments des films de PLA contenant des NPs de ZnO à différentes concentrations.	105

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Proportion d'amylose et d'amylopectine dans les amidons de diverses plantes (Zhour, 2014).	12
Tableau 2: Matrice du plan composite centré avec les données expérimentales codées et non codées pour les composants amidon de manioc et poudre de pelure d'oignon dans la formulation de bioplastique.	34
Tableau 3: Activité antibactérienne de nanoparticules de ZnO synthétisées par voie verte à différentes concentrations contre des espèces bactériennes pathogènes.	50
Tableau 4: Dosage quantitatif des composés phénoliques dans l'extrait de pelure d'oignon rouge par UHPLC-UV.	51
Tableau 5: Propriétés mécaniques et biodégradabilité des plastiques biodégradables formulés avec différentes concentrations d'amidon et d'OPP.	53
Tableau 6: Coefficients codés de régression pour l'équation polynomiale du second ordre représentant la relation entre les réponses et les variables du procédé.	54
Tableau 7: Valeurs de prédiction et résultats de recherche pour 3 formulations de film biodégradable.	59
Tableau 8: Propriétés physicochimiques (épaisseur, teneur en humidité (MC), solubilité (S) et perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films d'amidon de manioc/OPP).	59
Tableau 9: Paramètres de couleur et opacité des films à base d'amidon de manioc et de OPP.	62
Tableau 10: Propriétés mécaniques des films d'amidon de manioc/OPP.	63
Tableau 11: Biodégradabilité des films à base d'amidon de manioc et de OPP.	70
Tableau 12: Activité antimicrobienne (zone d'inhibition en mm) des films de OPP contre les micro-organismes testés.	71
Tableau 13: Teneur totale en composés phénoliques (TPC), teneur totale en flavonoïdes (TFC), activité de piégeage des radicaux ABTS et DPPH des films d'amidon de manioc/OPP.	72
Tableau 14: Vitesse de libération des antioxydants des films de OPP dans la solution aqueuse en 6 h.	74
Tableau 15: Charge microbienne (Aerobic Plate Count-APC-), différence totale de couleur (ΔE) et pH de la viande de bœuf hachée lors du stockage à 4°C.	78
Tableau 16: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés physicochimiques et barrière des films d'amidon de manioc.	81
Tableau 17: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés optiques des films d'amidon de manioc.	83
Tableau 18: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés mécaniques des films d'amidon de manioc.	86
Tableau 19: Activité antimicrobienne de l'amidon de manioc et de l'amidon de manioc recouvert de NPs de ZnO contre des espèces bactériennes pathogènes.	92
Tableau 20: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés physicochimiques et de barrière des films de PLA.	94
Tableau 21: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés optiques des films de PLA.	96
Tableau 22: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés mécaniques des films de PLA.	98
Tableau 23: Activité antimicrobienne du PLA et du PLA recouvert de NPs de ZnO contre des espèces bactériennes pathogènes.	107

SYMBOLE ET ACRONYMIE

- **ABTS**: 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)
- **APC**: Décompte des Plaques Aérobie (Aerobic Plate Count)
- **ATR**: Réflectance Totale Atténuée (Attenuated Total Reflectance)
- **CS**: Amidon de Manioc (Cassava Starch)
- **DESS**: Solvants Euplectiques Profonds (Deep Eutectic Solvents)
- **DMSO**: Diméthylsulfoxyde (Dimethyl Sulfoxide)
- **DPPH**: 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)
- **DSC**: Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry)
- **EDX**: Spectroscopie de Dispersion d'Énergie des Rayons X (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
- **FTIR**: Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)
- **GRAS**: Généralement Reconnu comme Sûr (Generally Recognized As Safe)
- **HBA**: Accepteur de Liaison Hydrogène (Hydrogen Bond Acceptor)
- **HBDs**: Donneurs de Liaison Hydrogène (Hydrogen Bond Donors)
- **IAA**: Industrie Agroalimentaire (Agri-Food Industry)
- **Lev**: Acide Lévilinique (Levulinic acid)
- **MC**: Teneur en Humidité (Moisture Content)
- **MEB**: Microscopie Électronique à Balayage (SEM - Scanning Electron Microscopy)
- **MSR**: Méthodologie de Surface de Réponse (RSM - Response Surface Methodology)
- **NP**: Nanoparticules (Nanoparticles)
- **OPP**: Poudre d'Écorce d'Oignon (Onion Peel Powder)
- **PCC**: Plan Composite Centré (CCD - Central Composite Design)
- **PLA**: Acide Polylactique (Polylactic Acid)
- **PRF**: Polymères Renforcés de Fibres (FRP - Fiber-Reinforced Polymers)
- **Pyr**: Acide Pyruvique (Pyruvic acid)
- **TFC**: Teneur Totale en Flavonoïdes (Total Flavonoid Content)
- **TGA**: Analyse Thermogravimétrique (Thermogravimetric Analysis)
- **TPC**: Teneur Totale en Phénols (Total Phenolic Content)
- **UAE**: Extraction Assistée par Ultrasons (Ultrasound-Assisted Extraction)
- **UHPLC-UV**: Chromatographie Liquide de Très Haute Performance–Ultraviolet (Ultra-High-Performance Liquid Chromatography–Ultraviolet)
- **WVP**: Perméabilité à la Vapeur d'Eau (Water Vapor Permeability)
- **XRD**: Diffraction des Rayons X (X-ray Diffraction)

Introduction générale

Introduction générale

L'intérêt croissant pour les films biodégradables tient à leur capacité à réduire les impacts environnementaux de la pollution plastique et à préserver les écosystèmes, notamment marins. Près de 30 % des matériaux d'emballage sont éliminés de manière inappropriée, générant une accumulation préoccupante de déchets terrestres et aquatiques (Dilkes-Hoffman *et al.*, 2018). Face à ce défi, le développement de films d'emballage respectueux de l'environnement représente une alternative majeure aux matériaux d'origine pétrochimique.

Les polymères naturels tels que les polysaccharides (chitosane, carraghénane, cellulose et amidon), les protéines (gélatine, protéine de soja, zéine et protéine de lactosérum) et les lipides (cire d'abeille et acides gras) sont des candidats prometteurs pour les films biodégradables. Cependant, ces films manquent souvent des propriétés mécaniques, barrière et thermiques des films synthétiques. Les nanoparticules et les nanofibres, sont étudiés pour conférer aux biofilms de meilleures performances (Zhou *et al.*, 2024).

L'amidon de manioc (CS) est un biopolymère notable utilisé pour la production de films biodégradables. Les films à base de CS présentent à la fois des inconvénients et des avantages qui influent sur leur utilisation dans l'emballage durable. Les propriétés faibles comprennent la fragilité et une faible résistance mécanique, limitant les performances sous contrainte, ainsi que de faibles propriétés barrière contre l'humidité et les gaz. En revanche, des propriétés fortes telles que la biodégradabilité, le caractère renouvelable et la non-toxicité rendent les films de CS attrayants pour les applications respectueuses de l'environnement. Pour améliorer les caractéristiques mécaniques et barrière des films de CS, divers additifs tels que les plastifiants (Nguyen Vu et Lumdubwong, 2016), les polymères (dos Santos Caetano *et al.*, 2018) et les huiles essentielles (Hernández *et al.*, 2023) ont été utilisés.

Au cours de la dernière décennie, les avancées en nanotechnologie ont considérablement influencé divers domaines (Khan *et al.*, 2024). Dans les applications d'emballage biosourcé, l'ajout de charges telles que les nanofibres, les nanotubes, les nanofibrilles et les nanoargiles est une stratégie d'amélioration des caractéristiques mécaniques et de réduire la forte affinité pour l'eau (Souza and Fernando, 2016). Parmi ces nanomatériaux, les nanoparticules (NP) sont plus attrayantes en tant que matériaux polymères biodégradables en raison de leurs propriétés uniques, notamment une fonctionnalité élevée par unité de poids, une très grande surface de contact par unité de volume et l'absence de haute énergie de surface, qui conduit à l'agrégation des particules (Prabhu *et al.*, 2022). Les NP sont largement issues de métaux et d'oxydes

métalliques car elles peuvent résister à des conditions de traitement difficiles (Fu *et al.*, 2005). Parmi les oxydes métalliques, l'oxyde de zinc (ZnO), le dioxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de calcium (CaO) sont remarquables pour leur innocuité chez l'homme et l'animal (J. H. Li *et al.*, 2009).

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs), classées comme généralement reconnues comme sûres (GRAS), ont suscité une attention considérable en tant que charges de renforcement dans les matériaux bio-nanocomposites pour les applications alimentaires en raison de leurs excellentes propriétés thermomécaniques, de leurs remarquables capacités de barrière UV et de leurs effets antimicrobiens (Kumar *et al.*, 2019; Shahvalizadeh *et al.*, 2021). Diverses méthodes de synthèse, y compris les approches physiques, chimiques et biologiques (vertes), peuvent être employées pour produire des ZnO NPs (Agarwal *et al.*, 2017). La synthèse verte, utilisant des matériaux naturels tels que des extraits de plantes comme agents réducteurs et stabilisants, est apparue comme une approche très prometteuse, biocompatible, peu toxique et écologiquement durable pour la production de NP (Vijayakumar *et al.*, 2021).

Les graines de dattes (*Phoenix dactylifera*) sont précieuses pour la synthèse de NP en raison de leurs composés bioactifs, notamment les composés phénoliques et les flavonoïdes ayant des rôles d'agents réducteurs et stabilisants. Cette méthode écologique soutient l'utilisation durable des déchets agricoles, améliore les propriétés antibactériennes des NP et est utile dans l'emballage alimentaire et les applications biomédicales. Une étude a montré la synthèse verte réussie de NP d'argent à l'aide d'extraits de graines de dattes, qui étaient efficaces contre des bactéries telles qu'*Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus* (Salmen, 2020; Abdel-Alim *et al.*, 2023). Une autre étude s'est concentrée sur la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc à partir d'extraits de graines de dattes, soulignant davantage leur potentiel en tant qu'agents antimicrobiens (Ajaj *et al.*, 2024).

L'incorporation de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) dans des films comestibles améliore considérablement leur résistance mécanique, leurs propriétés barrière et leur efficacité antimicrobienne. Cette amélioration se traduit par une résistance à la traction accrue et une solubilité et une perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz réduites, ce qui améliore collectivement la capacité du film à protéger contre la croissance microbienne et pour augmenter la durée de vie des aliments (X. Li *et al.*, 2021; Malik et Mitra, 2021). Dans une étude Werapun *et al.* (2024) ont utilisé des ZnO NPs pour améliorer le gonflement à l'eau et les propriétés mécaniques et de biodégradabilité des films de CS. Prabhu *et al.* (2022) ont analysé l'impact des ZnO NPs sur les propriétés mécaniques et biodégradables des films de CS et ont

suggéré que l'ajout de NP améliorerait considérablement les propriétés mécaniques et diminuait la biodégradation des films de CS dans l'air et l'eau.

Cette thèse a pour objectif central de valoriser des sous-produits agro-industriels, à savoir la poudre de pelure d'oignon (OPP) et les noyaux de dattes, dans la conception de biocomposites innovants pour des applications d'emballage durable et potentiellement intelligent. Plus précisément, l'étude se focalisera sur le développement de films à base d'amidon de manioc intégrant la OPP comme indicateur colorimétrique sensible au pH pour la surveillance de la stabilité des aliments, en optimisant le processus de fabrication via un plan composite centré (PCC) et la méthodologie de surface de réponse (MSR) afin d'atteindre des propriétés mécaniques et de biodégradabilité améliorée. En parallèle, une approche écologique de synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs) à partir de noyaux de dattes sera explorée, et ces nanoparticules seront incorporées dans des films d'amidon de manioc afin d'étudier leur impact sur les propriétés des films, ouvrant ainsi la voie à des matériaux d'emballage aux fonctionnalités potentiellement accrues.

Cette thèse comporte trois chapitres principaux :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique explorant des matériaux et procédés innovants, structurée en quatre parties interdépendantes. Il introduit les biopolymères et les biofilms comme alternatives durables, se concentre ensuite sur la valorisation des résidus agricoles (pelures d'oignon comme renfort, noyaux de datte pour la synthèse verte de composés à valeur ajoutée), aborde la production verte de nanoparticules via des déchets verts, et enfin, explore l'application de biofilms fonctionnalisés comme indicateurs colorés pour le suivi de la qualité alimentaire dans l'IAA, soulignant le lien entre ressources renouvelables, valorisation des déchets et solutions durables pour l'emballage et l'agroalimentaire.

Le deuxième chapitre détaille les matériaux et les méthodes expérimentales mis en œuvre dans cette étude. Il expose initialement la conception des différents biomatériaux fonctionnels élaborés : des bio composites contenant de l'amidon de manioc et de poudre de pelures d'oignon pour l'indication colorée, d'amidon de manioc renforcé par des nanoparticules de ZnO issues de noyaux de datte, et de PLA également renforcé par ces nanoparticules et enrichi en solvant eutectique profond. Une attention particulière est accordée à la caractérisation des matières premières, notamment les nanoparticules de ZnO et la composition de la poudre de pelures d'oignon analysée par UHPLC-UV. Par la suite, sont décrites, les techniques de caractérisation

employées pour évaluer les propriétés physico-chimiques, optiques, mécaniques, thermiques (DSC, TGA), chimiques et cristallines (FTIR, XRD), microstructurales, la biodégradabilité et les propriétés antimicrobiennes des bio composites obtenus, ainsi que les méthodes spécifiques utilisées pour caractériser une étiquette intelligente détectrice de pH et son application dans la surveillance de la stabilité de la viande.

Le troisième chapitre expose et discute les résultats obtenus lors de la caractérisation des matières premières et la performance des biocomposites élaborés.

Enfin, une conclusion générale synthétise les résultats majeurs et les perspectives ouvertes par ces travaux.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Ce chapitre structuré en quatre parties, vise à présenter une vue d'ensemble critique et structurée des avancées récentes dans le domaine des biomatériaux durables appliqués à l'emballage, en mettant l'accent sur l'innovation, le respect de l'environnement et la valorisation des déchets agricoles. La première partie introduit les bio polymères et les biofilms en tant qu'alternatives durables, tandis que la deuxième se concentre sur la valorisation des résidus agricoles, en particulier les pelures d'oignon et les noyaux de dattes, pour l'utilisation comme renfort (cas de pelure d'oignon), pour la synthèse verte de composés à valeur ajoutée (cas des noyaux de dattes). La troisième partie se concentre sur la synthèse verte de nanoparticules à base de déchets verts. Enfin, la quatrième explore l'application de biofilms fonctionnalisés comme indicateurs colorés pour le suivi de la qualité alimentaire dans l'IAA, soulignant ainsi le lien entre l'utilisation de ressources renouvelables, la valorisation des déchets et le développement de solutions durables pour l'emballage et l'agroalimentaire.

1.1. Aperçu bibliographique sur les matériaux composites, biopolymers et biocomposites

1.1.1. Matériaux composites

1.1.2. Historique

Dès le XVI^e siècle avant JC, les Égyptiens et les Mésopotamiens furent parmi les pionniers dans l'utilisation de matériaux composites, mélangeant boue et paille pour ériger des constructions robustes. La paille continua de renforcer divers artefacts antiques, tels que la poterie et les embarcations. Vers 1200 après JC, les Mongols innovèrent avec le premier arc composite, combinant bois, os et colle animale, une arme redoutable en puissance et précision qui contribua à l'hégémonie militaire de Gengis Khan jusqu'à l'avènement de la poudre à canon. Avant l'ère moderne des composites et le développement des plastiques, les résines naturelles d'origine animale et végétale étaient les seuls liants et adhésifs disponibles. Au début du XX^e siècle, l'apparition de plastiques synthétiques comme la phénolique, le vinyle, le polyester et le polystyrène surpassa les résines naturelles. Cependant, la résistance structurelle requérant un renforcement, 1935 marqua une étape cruciale avec l'introduction par Owens Corning des premières fibres de verre associées à un polymère plastique, créant un matériau léger et extrêmement solide, et inaugurant de même que l'industrie des polymères renforcés de fibres (PRF) telle que nous la connaissons (Nagavally, 2016).

1.1.3. Définition

Un matériau composite est une combinaison d'au moins deux matériaux distincts (matrices et renforts) (**Figure 1**) dont les propriétés individuelles s'unissent pour créer un nouveau matériau hétérogène aux performances globales nettement supérieures. L'absorption des efforts

mécaniques par la matrice est assurée par des renforts aux propriétés supérieures. (Ahmed et Hamdi 2021), Les renforts ont des propriétés mécaniques élevées (résistance mécanique, modules d'élasticité, etc.) (Liang, 2013).

Les renforts sont classés selon leur nature (naturels, verre, métal, carbone), leur arrangement (tissus ou mat) et leur forme (particules ou fibres). Pour concevoir un matériau composite aux propriétés spécifiques supérieures à ses composants, il faut choisir la disposition, les dimensions et la forme des renforts, ainsi que la nature et les proportions des constituants (**Figure 2**) (Boudjema *et al.*, 2020).

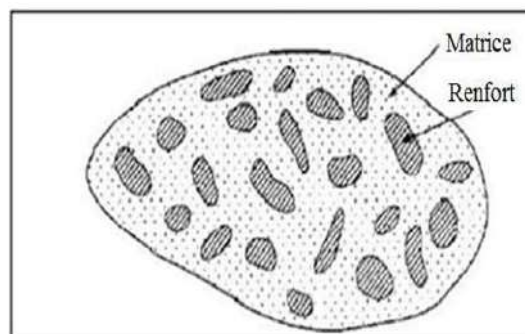


Figure 1: Schéma illustratif d'un matériau composite (Liang, 2013).

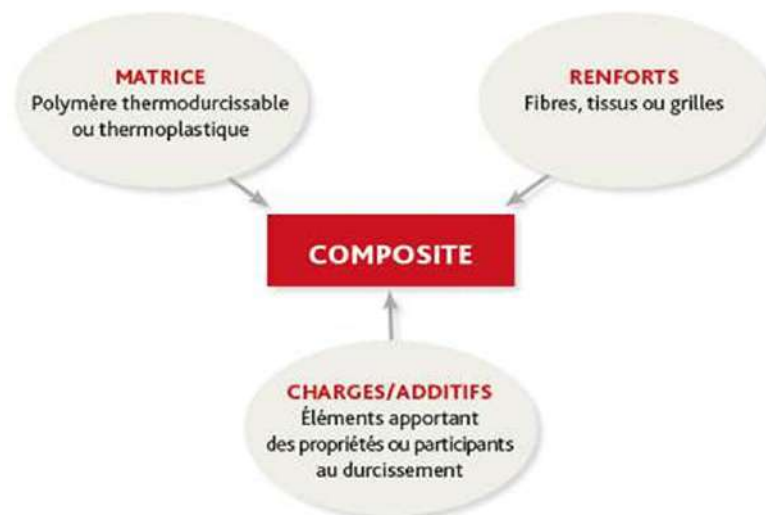


Figure 2: Composition d'un matériau composite (Boudjema *et al.*, 2020).

1.1.4. Bio-composites

Les bio-composites sont des matériaux composites caractérisés par la présence d'au moins un constituant (matrice ou renfort) provenant de sources renouvelables. La matrice des composites

peut être un polymère non biodégradable d'origine pétrolière (polyéthylène, polypropylène, époxy) ou un biopolymère naturel (PLA, PHA). Similairement, les renforts peuvent être synthétiques (verre, carbone) ou naturels (déchets végétaux). Les biocomposites à base de biopolymères, tels que les bioplastiques, sont plus écologiques et sont parfois désignés comme « composites verts ». Les biocomposites sont des ressources naturelles biodégradables et renouvelables, avantageuses par leur faible coût et leur impact environnemental réduit (Chawla, 2019).

1.1.5. Bio polymères

Les biopolymères sont des macromolécules linéaires constituées d'unités répétitives de longueur variable, incluant les protéines (acides aminés), les polysaccharides (sucres) et les acides nucléiques (nucléotides). Leur composition détermine leurs propriétés (dureté, résistance, flexibilité, durabilité). De plus, ils sont compostables (Shamshina *et al.*, 2019).

Le préfixe "bio" qualifie les matériaux d'origine vivante et biodégradables. Le terme "biopolymère" se réfère habituellement aux matériaux d'origine biologique (micro-organismes, plantes, arbres) mais peut également s'appliquer aux matériaux synthétisés chimiquement à partir de composants biologiques (résines, acides aminés, protéines, huiles végétales, sucres, etc.). Contrairement aux polymères synthétiques à structure simple et aléatoire, les biopolymères sont des assemblages moléculaires complexes adoptant des formes tridimensionnelles spécifiques qui déterminent leur fonction biologique (comme l'hémoglobine). Se distinguant des polymères fossiles par leur durabilité et biodégradabilité, les biopolymères offrent des alternatives écologiques. Des biopolymères biodégradables sont produits à partir de ressources renouvelables (amidon, sucre, fibres naturelles) et se décomposent sous l'action bactérienne dans divers environnements, réduisant ainsi les émissions de CO₂ par rapport à l'incinération. Face à la hausse des coûts pétroliers et à la crise environnementale, l'intérêt des consommateurs pour les ressources "vertes" a propulsé les biopolymères au rang des secteurs de matériaux à croissance rapide (Mohan *et al.*, 2016; Wijesinghe *et al.*, 2020).

Un schéma du cycle de vie des polymères biodégradables est présenté à la **Figure 3** (Mohanty *et al.*, 2005).

La capacité de production mondiale de bioplastiques devrait augmenter significativement, passant d'environ 2,47 millions de tonnes en 2024 à approximativement 5,73 millions de tonnes en 2029. ainsi que le présente la **Figure 4** (Europeanbioplastics, 2024).

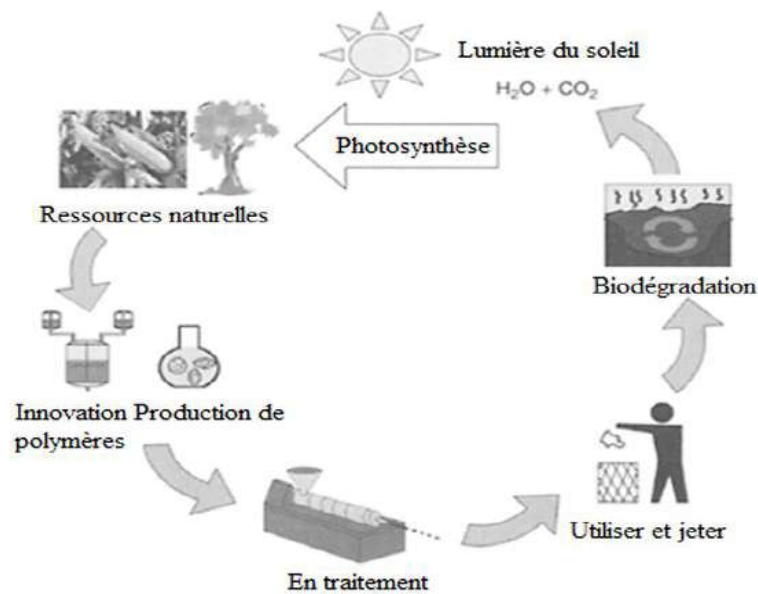


Figure 3: Cycle de vie des polymères biodégradables (Mohanty *et al.*, 2005).



Source: European Bioplastics, nova-institute (2024)

Figure 4: Capacités mondiales de production de bioplastiques (Europeanbioplastics, 2024).

1.1.6. Classification des bio polymères

Les biopolymères se distinguent par leur nature chimique, leur mode de production et leur mécanisme de dégradation, ce qui a conduit à diverses classifications. Une première classification, basée sur l'origine des polymères et leur mode de production (Schwach, 2004) (Figure 5), inclut notamment :

1.1.6.1. Biopolymères issus d'agro-ressources

Ces polymères, principalement des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine...) et des protéines (collagène, gélatine...), se forment par des mécanismes métaboliques complexes au sein des cellules végétales. Ils sont abondants et relativement peu coûteux.

1.1.6.2. Biopolymères issus de micro-organismes

Synthétisés par fermentation de matières premières naturelles puis excrétés ou stockés par des micro-organismes (Krupp et Jewell, 1992), leur extraction complexe entraîne un coût élevé, limitant leur compétitivité actuelle. La famille des polyhydroxyalcanoates (PHA) en est un exemple principal.

1.1.6.3. Biopolymères issus de la biotechnologie

Ces polymères ont des monomères produits par des bactéries. Après extraction du monomère, le polymère est synthétisé par voie chimique classique. Le polyacide lactique (PLA) en est un exemple.

1.1.6.4. Biopolymères issus de la synthèse classique

Issus de la synthèse chimique conventionnelle du pétrole (ressource fossile), on peut citer le poly (ϵ -caprolactone) (PCL) ou le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT).

1.1.7. Bio polymères étudiés

1.1.7.1. Amidon

1.1.7.1.1. Généralités

L'amidon, un polysaccharide d'origine végétale dont l'unité de base est le glucose ($C_6H_{12}O_6$), est reconnu comme l'un des polymères les plus prometteurs en matière de biodégradabilité. Constituant essentiel de l'alimentation humaine, il représente également une fraction significative des matières premières agricoles. Chez les plantes supérieures, l'amidon est stocké dans divers organes de réserve, notamment les graines (céréales comme le maïs, le blé et le riz), les légumineuses, les racines (manioc) et les tubercules (pomme de terre), ainsi que dans les rhizomes (Boukerkour, 2021).

L'amidon existe dans les organes végétaux sous forme de granulés semi-cristallins, relativement denses et insolubles dans l'eau froide. La taille de ces granulés varie considérablement, allant de 1 à 100 μm , en fonction de l'espèce botanique dont ils sont issus (Teyssandier et Teyssandier, 2012). L'amidon, un polysaccharide végétal de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, est biosynthétisé sous forme de granules dont la taille (1 à 100 μm), la forme et la structure cristalline varient selon l'origine botanique (**Figure 6**) (Bule, 1998; Teyssandier et Teyssandier, 2012). Il représente une

fraction massique considérable des matières premières agricoles, notamment dans les céréales (30-70%), les tubercules (60-90%) et les légumineuses (25-50%).

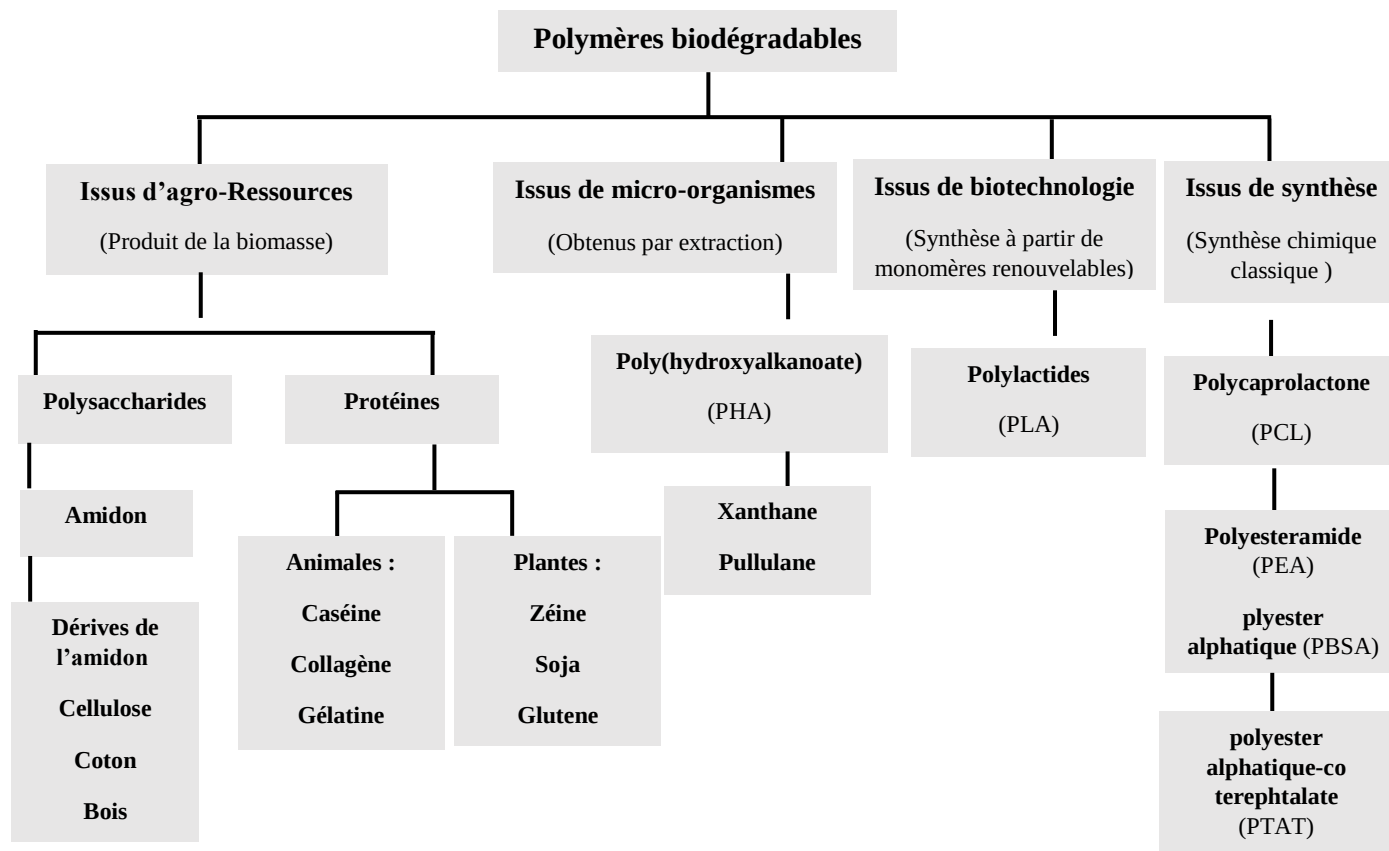


Figure 5: Classification des polymères biodégradables (Schwach, 2004).

Environ la moitié de l'amidon produit industriellement est destinée à l'alimentation humaine, où il joue de multiples rôles en tant qu'épaississant, gélifiant et liant (sous forme d'empois), et comme matière sucrante et additif alimentaire après hydrolyse (Kale *et al.*, 2007).

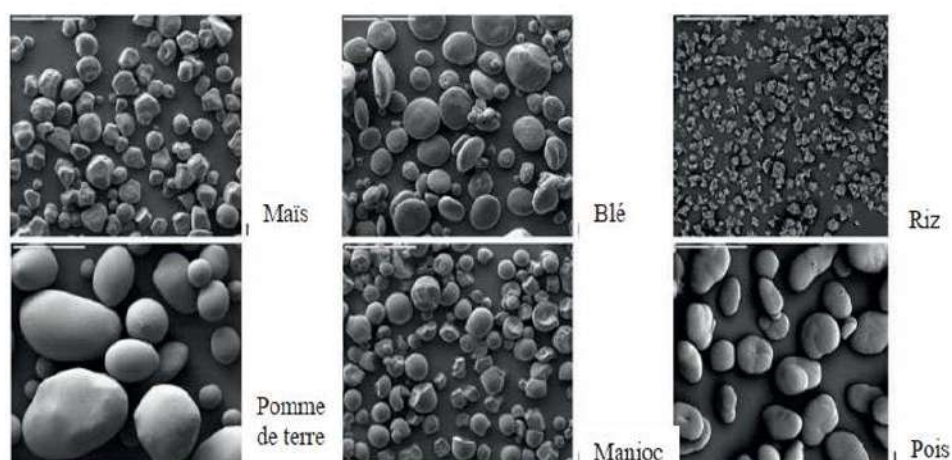


Figure 6: Granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et pois (MEB, $\times 280$) d'après (Atkin *et al.*, 1999).

1.1.7.1.2. Composition de l'amidon et structure de base

L'amidon, extrait des organes de réserve des plantes supérieures et purifié, est une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Cette poudre est composée de grains microscopiques de 2 à 100 μm (selon la plante), de forme sphéroïdale et constitués d'amylose et d'amylopectine organisées radialement. La structure interne des grains présente des couches concentriques claires et sombres autour d'un centre plus foncé, l'« hile », point de départ de leur croissance (**Figure 7**). Ces striations reflètent une alternance de zones amorphes, plus sensibles à l'hydrolyse, et de zones semi-cristallines formées de lamelles cristallines. Ces lamelles cristallines sont constituées de chaînes courtes (S) d'amylopectine, tandis que les zones amorphes contiennent principalement les points de ramification de l'amylopectine et potentiellement de l'amylose (Boukerkour, 2021).

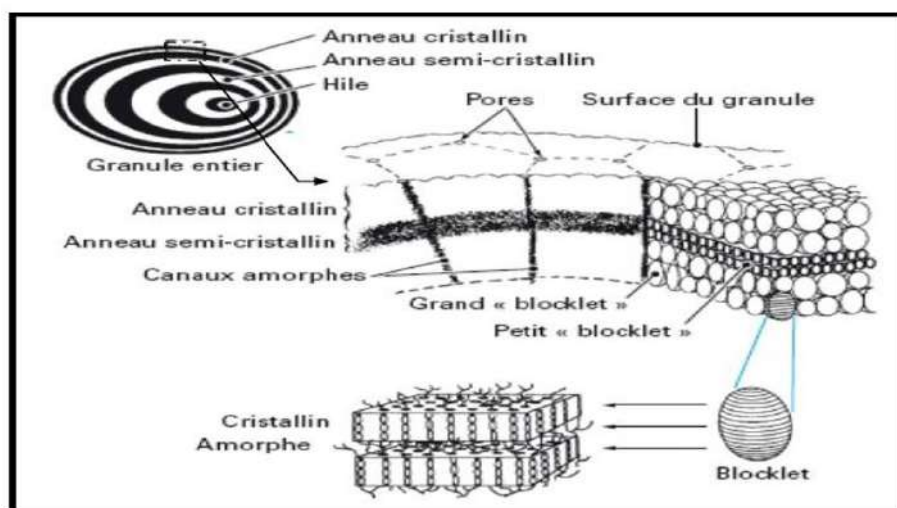


Figure 7: Composition et arrangement d'un grain d'amidon classique d'après (Le, 2000).

L'arrangement des lamelles cristallines et amorphes forme des structures appelées "blocklets". Leur taille, comprise entre 300 et 500 nm, permet la formation des couches cristallines par assemblage. (**Figure 8**) (Gallant *et al.*, 1997). La taille, la forme et la structure des grains d'amidon sont spécifiques à l'espèce végétale dont ils proviennent (Le, 2000).

En lumière polarisée, les granules d'amidon affichent une "croix de Malte" noire caractéristique, confirmant leur organisation semi-cristalline (biréfringence positive). Leurs zones amorphes pourraient contenir de petits agrégats cristallins d'amylopectine (50-70 nm) de structure similaire (Bule, 1998). Ces agrégats, dispersés dans l'amylose et associés aux complexes amylose-lipides, constitueraient les régions dites "amorphes" du granule. Le développement

limité des blocklets pourrait être lié à la présence d'amylose (Gallant et al., 1997). L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme la nature semi-cristalline de l'amidon (Bello, 2003).

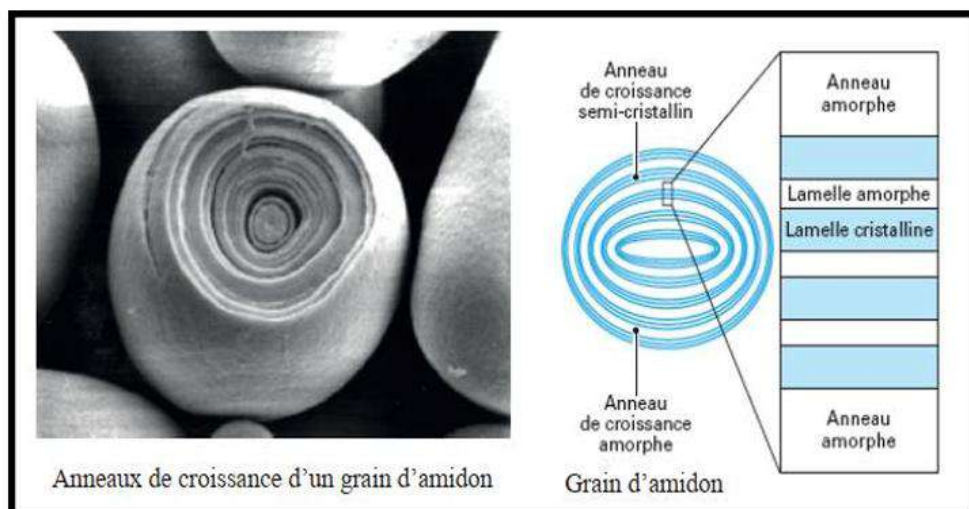


Figure 8: Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon d'après (Gallant et al., 1997).

La composition typique de l'amidon est de 20-25% d'amylose et 75-80% d'amylopectine (Alavi, 2014), bien que la proportion de ces deux constituants varie en fonction de l'origine botanique de l'amidon (**Tableau 1**) (Boukerkour, 2021).

Tableau 1: Proportion d'amylose et d'amylopectine dans les amidons de diverses plantes (Zhour, 2014).

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Mais	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Mais cireux	0	100
Amylomais	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

1.1.7.1.2.1. Amylose

La **Figure 9** illustre l'amylose, un polymère linéaire d'environ 600 glucoses liés par des liaisons $\alpha(1-4)$. Elle représente généralement 20 à 30 % de l'amidon total, avec une masse moléculaire variant entre 10^5 et 10^6 g/mol. On la trouve en proportions similaires (20-30%) dans le blé et la pomme de terre (Hadji et Ly, 2014). Le degré de polymérisation (DP) de l'amylose se situe entre 100 et 10000 unités glucose. Chaque macromolécule possède une extrémité réductrice et une extrémité non réductrice ; En règle générale, une teneur plus élevée en amylose est corrélée

à une plus grande proportion de zones cristallines au sein du granule d'amidon (Boukerkour, 2021).

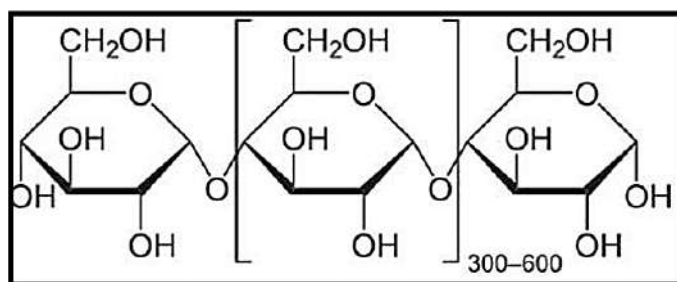


Figure 9: Structure moléculaire de l'amylose (Boukerkour, 2021).

1.1.7.1.2.2. Amylopectine

L'amylopectine se distingue par sa structure arborescente, résultant de ramifications via des liaisons α -1,6-glycosidiques sur une chaîne linéaire de molécules de glucose (pouvant atteindre deux millions de résidus) assemblées par des liaisons α -1,4-glycosidiques, à l'image de l'amylose. (**Figure10**) (Boukerkour, 2021). La masse molaire de l'amylopectine est considérablement élevée, de l'ordre de plusieurs millions de g/mol ($M_w \approx 10^8$ g/mol), surpassant nettement celle de l'amylose (JEAN-LUC et *al.*, 2016). Cette taille imposante fait de l'amylopectine l'une des macromolécules les plus grandes connues à ce jour (Hadji et Ly, 2014).

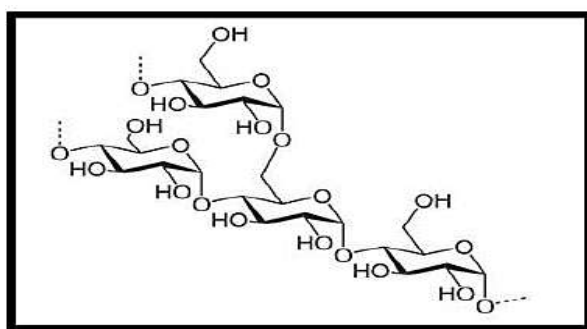


Figure 10: Structure moléculaire de l'amylopectine (Boukerkour, 2021).

1.1.7.1.3. Propriété de l'amidon

1.1.7.1.3.1. Capacité de gonflement et solubilité des granules d'amidon

L'amidon se distingue par sa capacité à absorber l'eau en plusieurs phases, culminant avec la désintégration de ses granules. L'hydratation et le gonflement consécutif entraînent une

séparation de l'amylopectine et de l'amylose et une diminution de la cristallinité (Stevens *et al.*, 1971). L'amidon semi-cristallin est sensible à la chaleur en excès d'eau, car les molécules d'eau interagissent via des liaisons hydrogène au niveau des groupes hydroxyles de l'amylose et de l'amylopectine. Cette interaction provoque le gonflement des granules, augmentant leur taille et leur solubilité. L'ampleur de cet effet dépend du rapport amylose/amylopectine et des propriétés intrinsèques de l'amidon tel que le degré de polymérisation, longueur et ramification des chaînes, masse molaire, etc (Hoover, 2001). Une hypothèse est que la capacité de gonflement est directement proportionnelle à la teneur en amylopectine, l'amylose ayant un effet limitant (Singh *et al.*, 2003). La phase initiale de gonflement est réversible, avec une augmentation de volume possible jusqu'à 30% (Kapelko et Buczek, 2014). Toutefois, une absorption d'eau et une température croissantes provoquent la rupture des liaisons hydrogène, facilitant la pénétration de l'eau dans le granule, solubilisant partiellement l'amidon (Hoover, 2001) et induisant un gonflement irréversible et une augmentation significative de la taille des granules (Kapelko et Buczek, 2014).

1.1.7.1.3.2. Gélatinisation, transition vitreuse et rétrogradation de l'amidon

Les molécules d'amidon sont caractérisées par une température de gélatinisation spécifique. En dessous de cette température, la région cristalline, principalement constituée d'amylopectine à haute masse molaire et ramifiée, reste intacte. Au-dessus, cette région perd son ordre (disparition de la croix de polarisation) et gonfle de manière irréversible (Mizukami *et al.*, 1999). Le comportement de gélatinisation est spécifique à l'origine botanique de l'amidon et le rapport amylose/amylopectine (Bouchet et Gallant, 1993).

La température de transition vitreuse (T_g) est un paramètre crucial qui influence les propriétés physiques des polymères. Elle marque la transition progressive d'un état amorphe à un état caoutchouteux lors du chauffage (Bucian, 2015). Le comportement thermique des amidons est plus complexe que celui des thermoplastiques classiques, impliquant potentiellement la transition vitreuse, la gélatinisation, la fusion, des changements cristallins, l'expansion volumique, la dégradation moléculaire et le mouvement de l'eau. Yu et Christie (2001) suggèrent que la faible conductivité thermique de l'amidon, surtout pour les granules de faible densité, peut affecter la fiabilité des résultats. La coexistence de régions amorphes et cristallines dans l'amidon rend la détection précise de la T_g difficile (Alcázar-alay *et al.*, 2015). L'eau exerce un fort effet plastifiant, abaissant significativement la T_g (Bizot *et al.*, 1997).

La rétrogradation est un comportement typique des granules d'amidon natif lors de leur interaction avec l'eau. Le refroidissement d'un mélange amidon gélatinisé/eau provoque l'association des chaînes d'amylose en doubles hélices et la recristallisation de l'amylopectine via l'association de ses courtes chaînes latérales, entraînant une cristallisation (N. Singh *et al.*, 2003). Ce processus de refroidissement est appelé rétrogradation. L'amidon rétrogradé présente une gélification avec une enthalpie inférieure à celle de l'amidon natif en raison de l'affaiblissement de sa structure cristalline (Alcázar-alay *et al.*, 2015). La force thermodynamique favorisant la cristallisation diffère entre l'amylose et l'amylopectine en raison de leurs différences de longueur de chaîne.

1.1.7.2. Poly acide lactique (PLA)

1.1.7.2.1. Généralité sur PLA

Le poly (acide lactique), également connu sous les noms d'acide polylactique ou polylactide (PLA), est un polyester aliphatique linéaire et biodégradable. Issu de ressources renouvelables, il appartient à la famille des thermoplastiques et suscite un intérêt considérable dans la recherche en raison de sa renouvelabilité, de sa biodégradabilité, de sa biocompatibilité et de ses bonnes propriétés mécaniques (Chen *et al.*, 2020). Le PLA est ainsi envisagé comme une alternative prometteuse aux polymères non biodégradables (Sangmook Lee, 2005) .

L'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque), de formule $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, est le plus simple des acides hydroxycarboxyliques et possède un atome de carbone asymétrique. Découvert en 1780 par le chimiste Wilhelm Scheele, cette molécule existe sous la forme de deux énantiomères de configuration opposée, désignés D et L en termes de configuration relative, et R et S en termes de configuration absolue, comme illustré à la **Figure 11** (Gogos *et al.*, 1998).

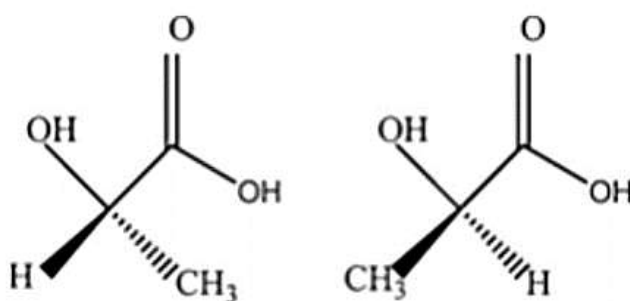


Figure 11: Monomères optiques de l'acide lactique (Gupta et Revagade, 2007).

1.1.7.2.2. Source de PLA

L'acide lactique, précurseur du PLA, est majoritairement produit par fermentation du dextrose, une ressource agricole 100% renouvelable souvent issue du maïs. Néanmoins, divers sous-produits agricoles simples (maltose, agar-agar, dextrose de maïs, amidon de pomme de terre ou de riz, saccharose de betterave ou de canne, lactose de lactosérum) peuvent aussi servir à cette production. Le dextrose de maïs est actuellement la source la plus abondante et économique (Zaazi, 2020).

1.1.7.2.3. Propriétés du PLA

1.1.7.2.3.1. Propriétés physique et mécanique du PLA

Les propriétés du PLA sont intrinsèquement liées à sa masse moléculaire, à sa stéréochimie et à la proportion d'isomères D et L de l'acide lactique. Un homopolymère de D-PLA ou de L-PLA peut développer une structure cristalline, tandis qu'un polymère atactique, contenant moins de 93% d'isomère L, tend à rester amorphe (Stolt, 2002). À température ambiante, le PLA se présente comme un thermoplastique transparent avec un module d'élasticité relativement élevé de 3500 N/mm², surpassant ainsi des thermoplastiques couramment utilisés dans l'emballage tels que le PET, le PS et le PP (Tsuji et Ikada, 1996). La densité du LPLA cristallin est de 1,290 g/cm³, tandis que celle du LPLA amorphe est de 1,248 g/cm³ (Tsuji et Ikada, 1996).

Le poly acide lactique (PLA) est insoluble dans les alcools courants tels que l'éthanol et le méthanol, ainsi que dans l'eau. Le PLA amorphe présente une résistance à la traction allant de 2,05 à 3,25 GPa. Il est significatif de noter que la résistance aux chocs et la résistance à la flexion du PLA amorphe peuvent être considérablement améliorées avec l'augmentation de sa masse molaire, étant multipliées par 1,5 à 2 lorsque la masse molaire passe de 23 000 à 66 000 g/mol (Askanian, 2012).

1.1.7.2.3.2. Propriétés thermiques

Comme tout polymère thermoplastique, le poly acide lactique (PLA) possède une température de transition vitreuse (T_g) et, selon sa stéréorégularité, une température de fusion (T_f) qui dépendent de sa masse moléculaire et de sa pureté optique (Zaazi, 2020). Les températures de transition vitreuse du PLA (poly L-acide lactique) et du PDLA (poly D-acide lactique) se situent généralement entre 55 et 60 °C (Stolt, 2002), tandis que leurs températures de fusion peuvent varier de 120 °C à 230 °C en fonction de leur composition en stéréo-isomères (Tsuji et Ikada, 1996; Biela *et al.*, 2006).

Les polymères obtenus à partir de méso-lactide ou d'un mélange racémique de lactides sont généralement amorphes et ne présentent pas de température de fusion distincte (T_f). Le PLA est stable thermiquement jusqu'à environ 300 °C. Au-delà de ce seuil thermique, sa décomposition produit des composés volatils et un résidu carboné riche en carbones insaturés. (Askanian, 2012).

1.1.7.2.4. Application du PLA

Le poly acide lactique (PLA) est actuellement le polymère biodégradable le plus commercialisé. Ses propriétés mécaniques intéressantes le destinent à de multiples usages dans le secteur de l'emballage, notamment pour la fabrication de films protecteurs. Sa sécurité pour le contact alimentaire est assurée par la nature de son monomère, l'acide lactique, un composé naturellement présent dans le corps humain. C'est pourquoi le PLA est déjà employé dans la fabrication de fils de suture résorbables, éliminant le besoin d'une intervention chirurgicale pour leur retrait, ainsi que dans diverses autres applications médicales et pharmaceutiques (Askanian, 2012).

1.1.6. Biofilms

1.1.6.1. Généralités

Face à l'accumulation de plastiques persistants, source croissante de pollution et tributaires de ressources fossiles en déclin, la recherche de solutions durables s'intensifie. Les limites du recyclage conventionnel ont stimulé l'exploration des biopolymères naturels biodégradables, porteurs d'espoir pour atténuer l'impact environnemental et résoudre la crise de la pollution plastique (Imene et El-houda, 2023).

1.1.6.2. Types des biofilms étudiées

1.1.6.2.1. Films à base de polysaccharides

Les films constitués de polysaccharides, que l'on nomme aussi films polysaccharidiques, sont intrinsèquement hydrophiles et peu efficaces contre l'humidité. Ces films biodégradables sont formés à partir d'une gamme variée de polysaccharides et de leurs dérivés, incluant l'amidon, la cellulose, les alginates, les pectines, le carraghénane, le chitosane et diverses gommes, qui constituent leurs matrices filmogènes (Rhim *et al.*, 2007).

1.1.6.2.2. Films à base de PLA

La récente baisse de coût du PLA a suscité un intérêt croissant pour son utilisation dans le secteur des plastiques. À l'instar des polymères conventionnels, l'obtention d'un matériau plastique PLA conforme aux spécifications requiert l'ajout de stabilisants (notamment contre la

dégradation thermique), d'agents anti-UV, de plastifiants et de renforts, en particulier pour améliorer la flexibilité et les propriétés mécaniques des films. Des applications se développent dans la production de nappes pour films de paillage agricole et dans le secteur de l'hygiène (couches, vêtements hospitaliers) (Gond et Gupta, 2021). Le PLA est également utilisé pour les films soufflés d'emballage, où l'ajout de peroxyde pour la réticulation améliore la stabilité à l'état fondu et réduit la fragilité. Un plastifiant peut abaisser sa température de transition vitreuse pour le rendre collant à température ambiante. Bien que sa perméabilité à la vapeur d'eau soit supérieure à celle du PE ou du PP, son imperméabilité à l'oxygène est meilleure, des propriétés qui peuvent être améliorées par orientation bi-axiale, co-extrusion et revêtements (Amina, 2019).

1.1.6.3.Mise en forme des biocomposites (biofilms)

La fabrication de films à base de biopolymères repose sur deux approches technologiques fondamentales : les procédés par voie sèche et les procédés par voie humide.

1.1.6.3.1. Procédés par voie sèche

Certains biopolymères, grâce à leurs propriétés thermoplastiques, sont utilisés dans ces méthodes., qui à l'instar des thermoplastiques synthétiques, peuvent fondre et se solidifier de manière réversible. Avec une faible teneur en humidité, ces biopolymères thermoplastiques sont transformés par extrusion ou thermo-compression à des températures supérieures à leur transition vitreuse (Gontard, 1997).

Les procédés à sec ont surtout servi à la fabrication de biomatériaux d'emballage à base d'amidon et de protéines plastifiés, en employant des techniques de transformation conventionnelles telles que l'extrusion, la compression et le moulage par injection (Chandra et Rustgi, 1998).

Si les procédés par voie sèche impliquent un équipement plus important, leurs avantages en termes d'industrialisation et de qualité des films sont notables comparés à la voie humide. En effet, ils se prêtent mieux à une application à grande échelle et permettent de produire des films moins solubles en formant un réseau hautement réticulé (Rhim *et al.*, 2007).

1.1.6.3.2. Procédés par voie humide

La fabrication de films par voie humide utilise diverses méthodes, dont la technique de coulée-évaporation du solvant. Ce procédé consiste à sécher une solution filmogène (biopolymère dissous dans un solvant approprié comme l'eau, l'alcool ou un solvant organique) après avoir été coulée dans un moule anti-adhérent et soumise à évaporation à température ambiante ou

élevée. La qualité du film dépend des interactions polymères et des conditions de formation (température, vitesse de séchage, humidité, solvant, plastifiant, pH) (Victo *et al.*, 2007; Souza *et al.*, 2012; Victo *et al.*, 2007 ; Alcázar-alay *et al.*, 2015).

Le dipping (trempage) et le spraying sont d'autres méthodes par voie humide utilisées pour créer des films à base de biopolymères. Le dipping sert à appliquer des films protecteurs sur des aliments ou des produits techniques comme certaines céramiques (Nieto *et al.*, 2004), et est également employé dans la fabrication de gélules pharmaceutiques dures (Célestin *et al.*, 2013).

1.2. Valorisation des résidus agricoles étudiées (cas de pelures d'oignon et noyaux de dattes)

1.2.1. Pelures d'oignon

1.2.1.1. Historique

L'oignon, plante potagère aujourd'hui uniquement cultivée, descend d'une espèce sauvage disparue. Originaire d'Asie centrale et de Palestine, il figure parmi les premiers légumes cultivés par l'homme il y a environ 5000 ans, apprécié à la fois comme légume et condiment (Hichri, 2019). En Algérie, l'oignon occupe la troisième place parmi les cultures légumières, juste après la pomme de terre et la tomate (Mohamed, 2016).

1.2.1.2. Description

L'oignon, *Allium cepa*, n'est connu qu'en culture ; on ne le trouve plus à l'état sauvage. C'est une espèce herbacée vivace par son bulbe unique, cultivée comme une plante bisannuelle qui a besoin de deux saisons pour produire de la semence. La première saison, il forme un bulbe (souvent appelé bulbe-mère) comestible de forme et couleur variable suivant la variété. Le bulbe de l'oignon est formé par le renflement plus ou moins important de la base des feuilles. Ce bulbe sert d'organe de réservoir. La deuxième année, après repos et plantation, le bulbe grossit et éclate en plusieurs bulbes qui donnent une ou plusieurs tiges florales, dans lesquelles évolueront en donnant des graines (Meriem et Nesrine, 2020).

1.2.1.3. Variétés d'oignons

La production d'oignons s'articule autour de sept catégories majeures : les jaunes, les espagnols, les rouges, les blancs, les oignons à botteler, les oignons à marinades et les oignonets à semences. (Mohamed, 2016).

1.2.1.4. Variétés étudiées

Le Rouge d'Amposta (**Figure 12**) est une variété d'oignon reconnaissable à sa forme ronde, légèrement aplatie, et à sa peau d'un rouge brillant intense. Principalement vendu frais pour une consommation rapide, sa durée de conservation n'excède pas trois mois. Les semis sont réalisés entre février et avril, et la récolte a lieu de juillet à septembre (Meriem et Nesrine, 2020).



Figure 12: Variétés d'oignon (rouge d'Amposta).

1.2.1.5. Composition bioactive de pelure d'oignon

Il a été démontré que l'extrait de peau d'orange contient une grande quantité de quercétine. De nombreux produits manufacturés à base de quercétine sont disponibles sur le marché pour promouvoir un mode de vie sain. Toutefois, il est plus sûr de prendre des produits contenant naturellement une grande quantité de quercétine, car ces produits ne sont pas toxiques comme les agents synthétiques et n'ont pas d'effets néfastes sur l'homme. Agents à base de plantes (Chiew *et al.*, 2014).

Le déchet de pelure d'oignon représente une source prometteuse d'antioxydants naturels, principalement en raison de sa richesse en composés biologiquement actifs, de sa disponibilité mondiale et de son faible coût (Joković *et al.*, 2024). De nombreuses études ont mis en évidence la présence de flavonoïdes, de flavanols, de composés phénoliques, d'anthocyanines, de tanins, d'acide férulique et d'acide vanillique dans les extraits de pelures d'oignon (Joković *et al.*, 2024). Le composé le plus courant aux propriétés antioxydantes extrait des pelures d'oignon est la quercétine, un flavonoïde présent sous forme d'aglycone libre ou de mono- et diglycosides (Joković *et al.*, 2024).

1.2.2. Noyaux de dattes

1.2.2.1. Description morphologique

Le noyau de datte, la graine dure et non comestible du palmier dattier, constitue 7 à 30% du poids total du fruit, dont la taille varie, est enveloppé d'un endocarpe à l'aspect parcheminé. Sa forme est allongée et il peut être lisse ou présenter des excroissances latérales en forme d'arêtes ou d'ailettes, ainsi qu'un sillon ventral. L'embryon, de consistance dure et cornée et de position dorsale, est remarquablement petit (2 à 3 mm) par rapport à l'albumen (endosperme) dur (**Figure 13**) et corné qui le nourrit (Demason *et al.*, 1985; Dammak *et al.*, 2007).

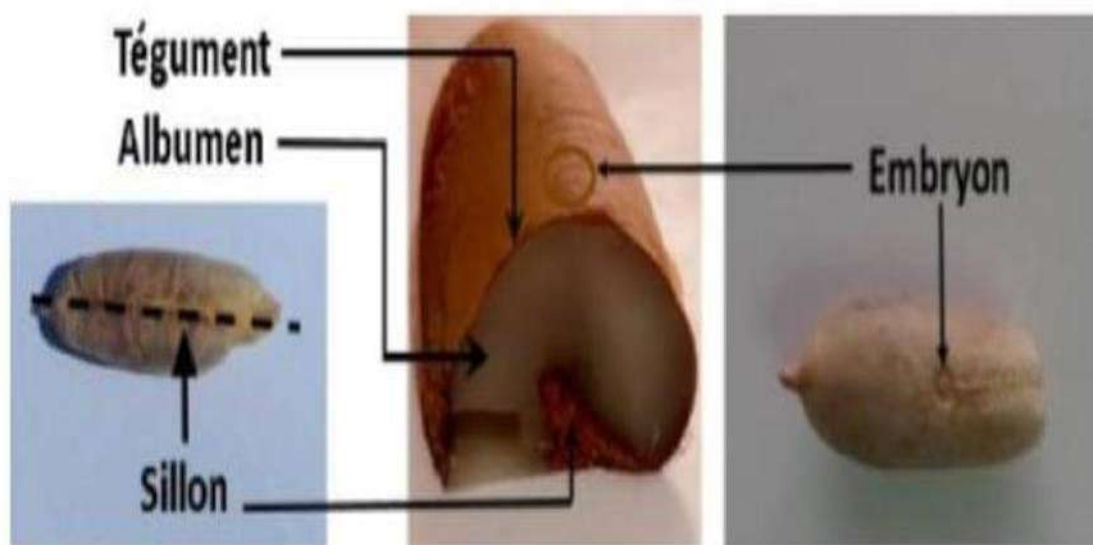


Figure 13: Noyau du palmier dattier (Mebarki, 2019).

Une étude menée par Tama (1995) a révélé une variabilité significative dans les dimensions des noyaux de dattes (diamètre, poids, longueur) entre les arbres d'une même exploitation. Cette recherche a de plus démontré que pour les dattes algériennes, le poids (0,6 – 1,69 g), le diamètre (0,58 – 1 cm) et la longueur (2,9 – 3,15 cm) des noyaux fluctuaient considérablement en fonction du cultivar.

1.2.2.2. Composition chimique des noyaux de dattes

Le pourcentage des différents composants du noyau de datte varie en fonction de facteurs tels que la localisation géographique, le climat, la région et l'espèce du palmier dattier :

1.2.2.2.1. Eau

Le noyau de datte (ND) présente une humidité interne, avec une teneur en eau variant de 7% à 19% selon une étude de Imene et Samar, (2020).

1.2.2.2.2. Minéraux

La graine de dattes est composée de divers éléments minéraux, notamment le calcium, le magnésium, le potassium, le phosphore, le sodium, le cuivre, le fer, le cobalt, le cadmium, le chlorure, le soufre, le bore, le manganèse et le zinc, ainsi que du fluor, de l'aluminium et du plomb en quantités variables (Chandrasekaran et Bahkali, 2013).

1.2.2.2.3. Lipides

La richesse en acides gras saturés et insaturés confère au noyau de dattes une teneur significative en matières grasses, variant de 5 à 12% (Imene et Samar, 2020). Parmi les différents acides gras présents (myristique, laurique, oléique, linoléique), l'acide oléique et l'acide laurique sont les plus abondants dans les noyaux de dattes des variétés étudiées (C. Imene et Samar, 2020). Compte tenu de sa forte concentration en acide oléique, qui oscille entre 41,1% et 58,8% (Chandrasekaran et Bahkali, 2013), la graine de dattes pourrait être envisagée comme une source intéressante de cet acide gras.

1.2.2.2.4. Protéines

Le noyau de dattes contient une quantité variable de protéines, exprimée en pourcentage de matière sèche (%MS), allant de 0,11% à 8,59% (Khali *et al.*, 2014).

1.2.2.2.5. Fibres

De nombreuses études se sont penchées sur la richesse en fibres des noyaux de dattes (Khali et Boussena, 2015), révélant une concentration de 13,54% à 16,27% dans les variétés algériennes.

1.2.2.2.6. Sucres

La graine de dattes est une source de sucres réducteurs et non réducteurs. Le contenu glucidique des co-produits de dattes a été largement étudié (Chaira *et al.*, 2007; Rahman, 2007), et leur teneur en sucre, qui dépend du type et de l'espèce, se situe généralement entre 4,4% et 4,6% (C. Imene et Samar, 2020).

1.2.2.2.7. Cendres

La teneur en cendres des noyaux de dattes est très faible et varie selon la variété, se situant entre 0,01% et 1,08% de la matière sèche (% MS) (Khali et Boussena, 2015).

1.2.2.2.8. Polyphénols

Noyau de dattes est une source d'intérêt pour sa composition en polyphénols (Dammak *et al.*, 2007; Reza *et al.*, 2010), mais les dattes et leurs extraits de noyau contiennent également une variété d'autres composés bioactifs bénéfiques. Parmi ceux-ci figurent des composés volatils,

des flavonoïdes (api génine, lutéoline, quercétine), des phytostérols (β -sitostérol, iso fucostérol, stigmastérol, campesterol) et des caroténoïdes (lutéine, néo xanthine, β -carotène, violaxanthine, athéroxanthine) (Hong *et al.*, 2006). Concernant les polyphénols spécifiquement, les noyaux de dattes tunisiennes analysés par Blecker (2004) présentaient une teneur de 215 à 526 mg/kg MS, tandis que les dattes mûres de Ghardaïa étudiées par Mansouri *et al.* (2005) avaient une concentration plus faible (2,49 à 8,36 mg/100 g poids frais), indiquant un niveau global de polyphénols plus bas que dans d'autres fruits. L'astringence des dattes est attribuable à la présence de tanins (55,39 mg/100 g MS dans les dattes vertes et 219 mg/100 g MS dans les dattes mûres stockées).

1.2.2.3. Voies de valorisation des noyaux de dattes

La valorisation des noyaux de dattes, au-delà de leur usage courant dans l'alimentation animale, est un domaine d'intérêt. Des recherches explorent leur intégration dans l'alimentation humaine ainsi que des transformations biologiques et technologiques, en employant des procédés tels que la délipidation, le fractionnement et la fermentation (Touzi, 2001; Blecker, 2004).

1.3. Synthèse verte de nanoparticule à partir de déchets agricoles

1.3.1. Nanotechnologie

La nanotechnologie, définie par l'Initiative Nationale de Nanotechnologie (NNI) américaine, se concentre sur la recherche et le développement technologique à l'échelle atomique, moléculaire et macromoléculaire, dans la plage de 1 à 100 nm (Roco *et al.*, 2001). Parallèlement, la Royal Society et la Royal Academy of Engineering décrivent la nanotechnologie comme la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, de dispositifs et de systèmes via un contrôle précis de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique (Ochekpe *et al.*, 2009). La nanotechnologie vise principalement à améliorer les propriétés des matériaux en manipulant leurs structures à l'échelle nanométrique (Mohammed *et al.*, 2015).

1.3.2. Nanoparticules

Une nanoparticule (NP) est définie comme une particule possédant au moins une dimension inférieure à 100 nm (Peixe *et al.*, 2015). Le terme NPs désigne différentes classes de particules : les NPs carbonées (fullerènes, graphène, nanofibres de carbone, noir de carbone, nanomousses), les métaux (argent, or, cuivre, fer) et leurs oxydes (fer, zinc, cuivre), les NPs organiques (polymères) et les NPs biologiques (Nel *et al.*, 2020).

1.3.2.1. Cas des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)

1.3.2.1.1. Définition de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO), aussi appelé « blanc de zinc » ou « fleur de zinc », est une poudre minérale naturelle, blanche à blanc jaunâtre, amorphe, inodore, infusible et insoluble dans l'eau. Ses propriétés sont connues dans divers domaines. (Pimentel *et al.*, 2009; Czyżowska et Barbasz, 2020). Le ZnO est un oxyde semi-conducteur transparent de type n, caractérisé par une large bande interdite, appartenant au groupe des semi-conducteurs II-VI (Parihar *et al.*, 2018).

1.3.2.1.2. Structure cristallographique du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) cristallise principalement sous trois formes, dont la wurtzite hexagonale (**Figure 14a**), la structure la plus stable et la plus répandue dans des conditions ambiantes. Cette structure hexagonale est caractérisée par une coordination tétraédrique des ions Zn^{2+} et O^{2-} (Guo, 2017).

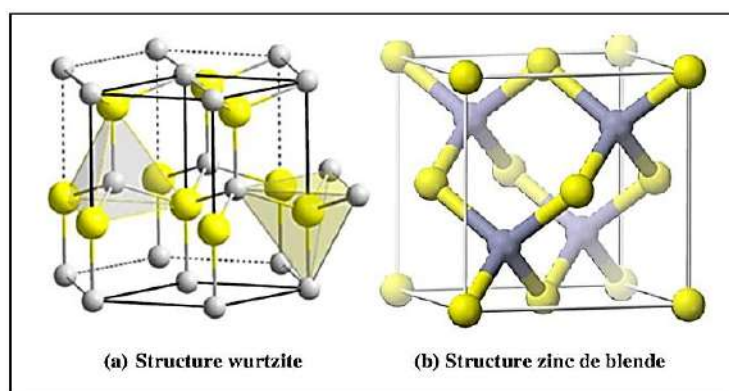


Figure 14: (a) Structure Wurtzite et (b) structure zinc blende du ZnO (Aggarwal *et al.*, 2018).

La structure de blende de zinc (**Figure 14b**), également connue sous le nom de sphalérite, partage une coordination tétraédrique du zinc et de l'oxygène avec la structure hexagonale de la wurtzite. Cependant, une différence notable réside dans leur cellule unitaire : la blende de zinc possède 4 unités asymétriques, tandis que la wurtzite en compte deux. Cette distinction dans l'arrangement atomique au sein de la maille élémentaire confère des propriétés cristallographiques différentes aux deux formes polymorphes de l'oxyde de zinc.

La structure cristalline de l'oxyde de zinc de type sel de roche (**Figure 15**) est une forme polymorphe moins fréquente, observée uniquement sous des conditions de pressions relativement élevées (Sagadevan *et al.*, 2018). Dans des conditions ambiantes, la forme wurtzite hexagonale (**Figure 14a**) est la structure la plus stable et la plus courante.

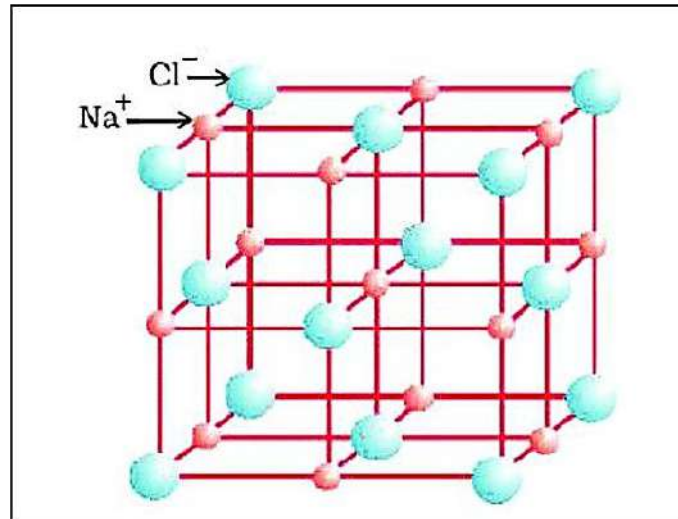


Figure 15: Structure rocksalt de ZnO (Sagadevan *et al.*, 2018).

1.3.2.1.3. Propriétés du ZnO

1.3.2.1.3.1. Propriétés physicochimiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur II-VI avec une large bande interdite (3,37 eV) et une énergie d'excitation élevée de 60 MeV à température ambiante (Suwanboon *et al.*, 2014). Bien que le ZnO soit une poudre blanche, il change de couleur en jaune à haute température (thermochromisme) suite à la formation de lacunes d'oxygène. Il redevient blanc en refroidissant. Inorganique et inodore, le ZnO est presque insoluble dans l'eau pure mais amphotère, se dissolvant en milieu acide et basique (Kołodziejczak-radzimska et Jesionowski, 2014).

1.3.2.1.3.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau optiquement transparent dans le spectre visible, caractérisé par un indice de réfraction d'environ 2. Cependant, sous forme de nanoparticules (NPs), cet indice ainsi que son coefficient d'absorption peuvent être modulés en ajustant les conditions de synthèse. Le ZnO présente une interaction notable avec le rayonnement ultraviolet, se manifestant par une forte absorption et diffusion. Il est intéressant de noter que l'optimisation de la stœchiométrie de l'oxyde de zinc tend à élargir son énergie de bande interdite et à réduire son coefficient d'absorption (Ryma, 2018).

1.3.2.1.3.3. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur dont la résistivité, dans un cristal parfait, tend vers un comportement isolant. Cependant, cette résistivité peut varier considérablement, de 1 à 10 $\Omega \text{ cm}$, en fonction de la stœchiométrie du matériau. Les propriétés semi-conductrices du ZnO peuvent être significativement modifiées par le dopage ou l'introduction de défauts

intrinsèques, résultant de l'incorporation d'atomes étrangers se substituant au zinc ou à l'oxygène, ou se plaçant en position interstitielle dans le réseau cristallin. Cette manipulation permet d'obtenir des matériaux aux paramètres ajustés pour des applications spécifiques (Parihar *et al.*, 2018).

1.3.2.1.3.4. Propriétés photocatalytiques

En suspension aqueuse, l'oxyde de zinc (ZnO) peut agir comme catalyseur photochimique pour diverses réactions, incluant la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniac en nitrate et l'oxydation des phénols. L'efficacité catalytique du ZnO est intrinsèquement liée à sa méthode de préparation, dépendant principalement de la perfection de son réseau cristallin et de ses propriétés semi-conductrices, telles que la présence de lacunes ou d'atomes interstitiels (Zhour, 2014).

1.3.2.1.4. Méthodes de préparation des nanoparticules de ZnO

La préparation des nanoparticules de ZnO fait appel à un éventail de techniques de synthèse, généralement classées en trois catégories principales : les méthodes chimiques, biologiques et physiques.

1.3.2.1.4.1. Approche Biologique de la Synthèse d'oxyde de zinc

Afin de minimiser l'emploi de produits chimiques nocifs et l'impact environnemental des méthodes physiques et chimiques traditionnelles de production de nanoparticules, des alternatives écologiques, connues sous le nom de biosynthèse ou méthodes biologiques, ont émergé, exploitant le potentiel des plantes, des champignons, des bactéries et des algues (Saxena *et al.*, 2012).

La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) à partir d'extraits de plantes représente une alternative prometteuse et respectueuse de l'environnement aux méthodes physiques et chimiques conventionnelles, souvent coûteuses et potentiellement dangereuses (Fan *et al.*, 2016). Contrairement à ces dernières, qui peuvent nécessiter des conditions extrêmes et laisser des résidus toxiques (Parashar et Saxena, 2009), l'approche verte exploite la richesse des composés phytochimiques présents dans les extraits végétaux (graines, feuilles, fleurs, etc.) (Iravani, 2016; Sharma *et al.*, 2017). Ces composés, tels que les flavonoïdes, les saponines, les terpénoïdes, les glucides, les protéines et les alcaloïdes, agissent simultanément comme agents réducteurs des précurseurs de zinc et comme agents stabilisants, dirigeant la formation et la croissance des nanoparticules de ZnO (Raut *et al.*, 2013).

Le processus de biosynthèse implique généralement le mélange de l'extrait aqueux de la partie de la plante sélectionnée (lavée et bouillie) avec une solution de sel de zinc. La réaction, souvent observable par un changement de couleur de la solution, conduit à la formation des NPs de ZnO (Zoubir, 2017). Cette méthode en une seule étape est non toxique, utilise des ressources renouvelables facilement disponibles et ne génère pas de sous-produits dangereux (Diallo *et al.*, 2015; Suresh *et al.*, 2018). La **Figure 16** illustre schématiquement la facilité avec laquelle les agents stabilisants naturels sont fournis par les plantes. Bien que le mécanisme précis d'action des différents composés phytochimiques reste en cours d'élucidation, On suppose que les protéines, acides aminés, acides organiques, vitamines et métabolites secondaires sont essentiels à la réduction des ions métalliques et à la stabilisation des NPs (Diallo *et al.*, 2015). Cette approche de biosynthèse ouvre des perspectives intéressantes pour la production durable de nanomatériaux de ZnO pour diverses applications dans des domaines tels que l'électronique, la catalyse, la médecine et l'énergie (Zoubir, 2017).

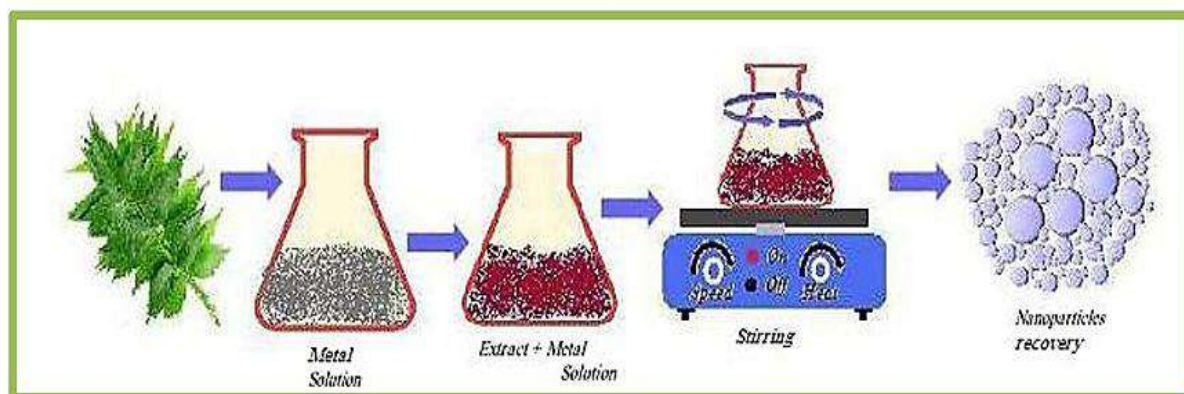


Figure 16: Synthèse de nanoparticules à partir d'extrait végétal (Jadoun *et al.*, 2021).

1.3.2.1.5. Activité antibactérienne des nanoparticules

Les nanoparticules (NPs) présentent plusieurs caractéristiques qui les positionnent comme des alternatives prometteuses aux antibiotiques classiques (Lee *et al.*, 2019). Leur rapport surface/volume élevé permet une interaction accrue avec les micro-organismes cibles à l'échelle nanométrique, influençant la perméabilité membranaire et les voies moléculaires. De plus, les NPs peuvent potentialiser l'action des antibiotiques existants et, en combinaison, offrir des mécanismes antimicrobiens complexes capables de surmonter la résistance bactérienne (Lee *et al.*, 2019).

Les nanoparticules d'oxydes métalliques présentent une triple action antibactérienne (**Figure 17**) (Ijaz *et al.*, 2020) (Gün et Ekinci, 2009) :

- Libération d'ions métalliques : Les ions relargués par la surface des nanoparticules interagissent directement avec la cellule bactérienne, perturbant ses fonctions vitales.
- Stress oxydatif : Des espèces réactives de l'oxygène (ROS) sont générées à l'interface des nanoparticules, endommageant les composants cellulaires bactériens.
- Contact direct : Le contact physique direct des nanoparticules d'oxyde métallique avec la membrane cellulaire provoque des dommages structurels et une perte d'intégrité

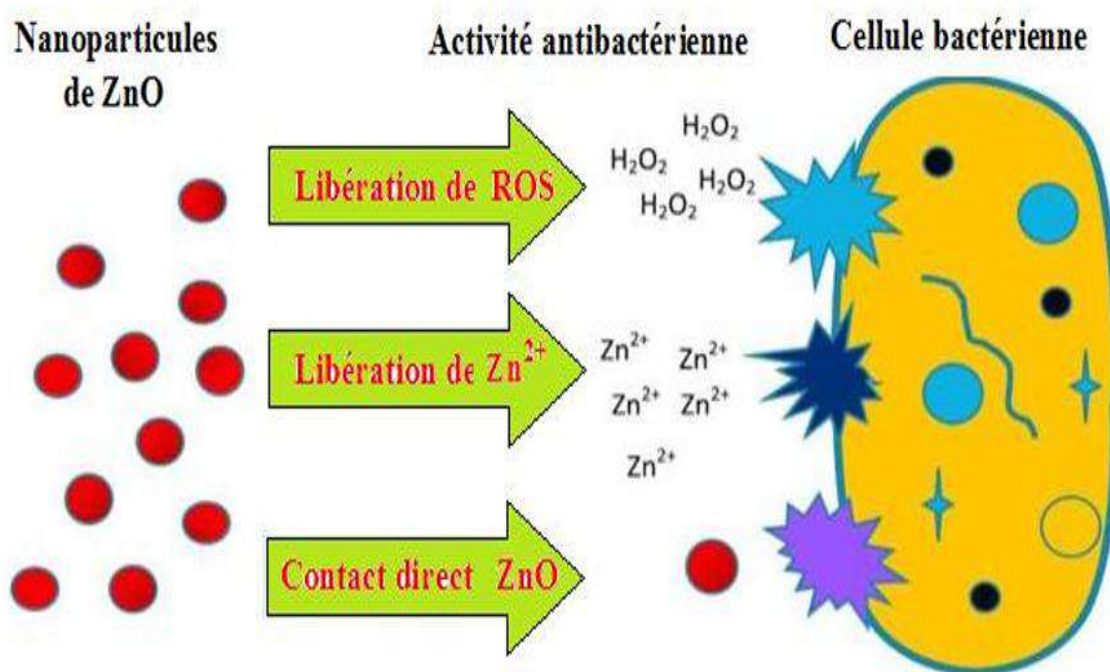


Figure 17: Mécanisme de l'activité antibactérienne de ZnO (Ijaz *et al.*, 2020).

1.3.2.1.6. Domaines d'application

L'oxyde de zinc (ZnO) est le deuxième oxyde métallique le plus abondant après l'oxyde de fer, se distinguant par sa disponibilité, son faible coût et la facilité avec laquelle il peut être synthétisé sous diverses morphologies (Kalpana *et al.*, 2018). En raison de ses propriétés uniques, les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO NPs) figurent parmi les matériaux les plus étudiés, ouvrant un large éventail d'applications illustrées à la **Figure 18** (Raha, 2022).

1.4. Application de biofilm dans les Industries Agro Alimentaire

1.4.1. Innovation dans les emballages alimentaires

Un emballage efficace est crucial pour maîtriser les transferts de vapeur d'eau, d'oxygène et de dioxyde de carbone, facteurs déterminants de la vitesse de dégradation des aliments. Il prévient l'oxydation des nutriments et des arômes, inhibe le développement microbien et régule la

maturation des produits frais et fermentés. Au cours des dix dernières années, l'emballage a évolué avec l'introduction de technologies actives (absorption d'oxygène, antimicrobien) et intelligentes (indication de maturité ou de contamination), contribuant significativement à la lutte contre le gaspillage alimentaire. Ces avancées sont soumises à une réglementation européenne spécifique (450/2009/EC) qui encadre l'utilisation et l'autorisation des matériaux actifs et intelligents en contact alimentaire (Fouzia et al., 2020).

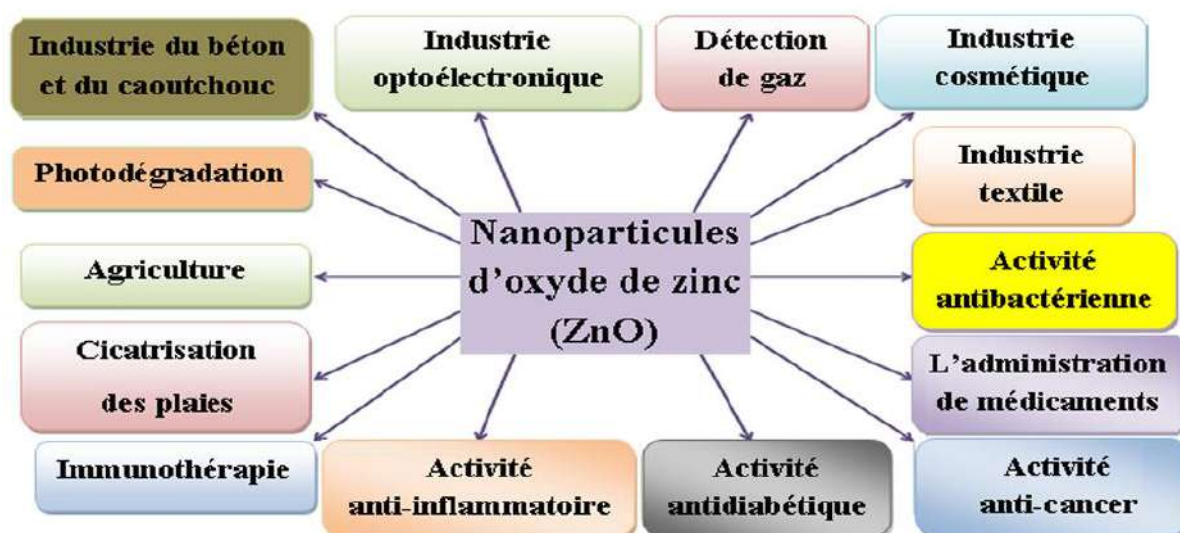


Figure 18: Applications de ZnO (Raha, 2022).

1.4.1.1. Emballages actifs

L'emballage actif, une innovation répondant aux évolutions des besoins des consommateurs et du marché (Nadjat, 2017), interagit dynamiquement avec les aliments pour prolonger leur conservation. Les altérations physico-chimiques et microbiologiques accélèrent la détérioration des produits frais après récolte, entraînant des changements de qualité et des risques de contamination. Si l'emballage traditionnel maintient la qualité et la sécurité des aliments, l'emballage actif va plus loin en intégrant des "composés actifs" dans le matériau ou le contenant pour interagir directement avec le produit et son environnement, améliorant ainsi la performance globale du système d'emballage. Parmi les diverses technologies d'emballage actif (absorption/libération de gaz, contrôle de l'humidité et des arômes, antioxydants, antimicrobiens), l'emballage antimicrobien se distingue comme particulièrement prometteur (Fouzia et al., 2020).

1.4.1.2. Emballages intelligents

L'emballage intelligent, souvent défini comme une synergie entre systèmes actifs et intelligents, surveille les conditions de stockage (température, humidité) pour ralentir la dégradation alimentaire. Il utilise les composés actifs (antioxydants, émetteurs de CO₂, antibactériens, absorbeurs d'humidité, d'éthylène et d'oxygène) et intègre des dispositifs de chauffage/refroidissement et d'affichage d'informations nutritionnelles en temps réel. Par exemple, un système intégré peut refroidir des boissons de 18°C en quelques minutes en utilisant l'évaporation rapide d'eau sous pression libérée d'un sachet de vinyle, absorbant ainsi la chaleur du liquide (Fouzia *et al.*, 2020).

Chapitre 2

Matériel et Méthodes

Matériel et méthodes

Ce chapitre détaille les matériaux et les méthodes expérimentales mis en œuvre dans cette étude. Initialement, nous exposerons la conception des différents biomatériaux fonctionnels élaborés : des biocomposites à base d'amidon de manioc et de poudre de pelures d'oignon pour l'indication colorée (bio composite 1), d'amidon de manioc renforcé par des nanoparticules de ZnO issues de noyaux de datte (bio composite 2), et de PLA également renforcé par ces nanoparticules et enrichi en solvant eutectique profond (bio composite 3). Une attention particulière sera accordée à la caractérisation des matières premières, notamment les nanoparticules de ZnO et la composition de la poudre de pelures d'oignon analysée par UHPLC-UV. Par la suite, nous décrirons les techniques de caractérisation employées pour évaluer les propriétés physico-chimiques, optiques, mécaniques, thermiques (DSC, TGA), chimiques et cristallines (FTIR, XRD), microstructurales, la biodégradabilité et les propriétés antimicrobiennes des biocomposites obtenus, ainsi que les méthodes spécifiques utilisées pour caractériser une étiquette intelligente détectrice de pH et son application dans la surveillance de la stabilité de la viande.

2.1. Conception de différents biomatériaux fonctionnels

2.1.1. Bio composite 1 : Film à base d'amidon de manioc (CS) et de poudre de pelures d'oignon (OPP) optimisé pour l'indication colorée sur viande hachée.

2.1.1.1. Matériaux /matières premières

Le glycérol (pureté 98 %) a été fourni par Enchlab (Constantine, Algérie). Les épluchures d'oignon ont été collectées sur un marché d'Oum Elbouaghi. L'amidon de manioc (CS), extrait des racines de *Manihot esculenta* Crantz, a été acheté auprès d'un fournisseur local à Constantine, Algérie. La fiche technique du fournisseur indique une teneur en amylose de 18,60 % et en amylopectine de 81,40 %, avec des poids moléculaires respectifs d'environ $2,5 \pm 0,2 \times 10^2$ kDa pour l'amylose et de $5-40 \times 10^5$ kDa pour l'amylopectine.

2.1.1.2. Préparation de la poudre de pelures d'oignon (OPP)

Les pelures d'oignons de la variété Red Amposta (*Allium cepa*), collectées sur un marché d'Oum Elbouaghi en Algérie, ont été préparées par lavage, découpage (environ 1×1 cm²), séchage à l'air jusqu'à poids constant, broyage à billes de petite échelle et tamisage (45 µm) (**Figure 19**). La poudre de pelures d'oignon (OPP) résultante a été conservée hermétiquement à température ambiante.

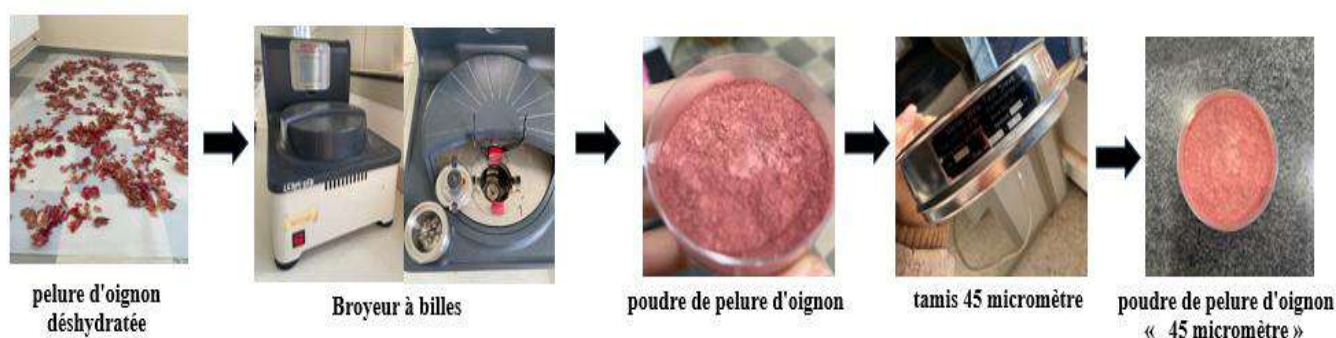


Figure 19: Préparation de poudre de pelures d'oignon (OPP)

2.1.1.3. Préparation de films CS/OPP pour la détection colorimétrique du pH dans le contrôle de la stabilité de la viande de bœuf haché

Les films composites à base d'amidon de manioc et de poudre d'épluchures d'oignon ont été préparés par la méthode de coulage (Oliveira Filho *et al.*, 2019). Les solutions filmogènes ont été formulées sur la base du plan expérimental (CCD) présenté dans le **Tableau 2**. Ces solutions contenaient de l'amidon de manioc et de la poudre d'épluchures d'oignon (OPP) à différents ratios déterminés lors d'études préliminaires. Pour la préparation des films, l'amidon de manioc a été dissous dans une solution aqueuse de glycérol à 2,5 % (p/p) et chauffé à 85 °C sous agitation continue (280 rpm) pendant 30 minutes. Simultanément, la OPP a été dispersée dans de l'eau distillée à 25 °C pendant 10 minutes sous agitation constante (280 rpm). La solution de OPP a été mélangée à la solution d'amidon de manioc et agitée pendant 2 minutes (280 rpm). 25 ml du mélange ont été dispersés dans des boîtes de Petri ($\phi = 10$ cm) et séchés pendant 24 heures dans un incubateur à 25 °C (**Figure 20**).

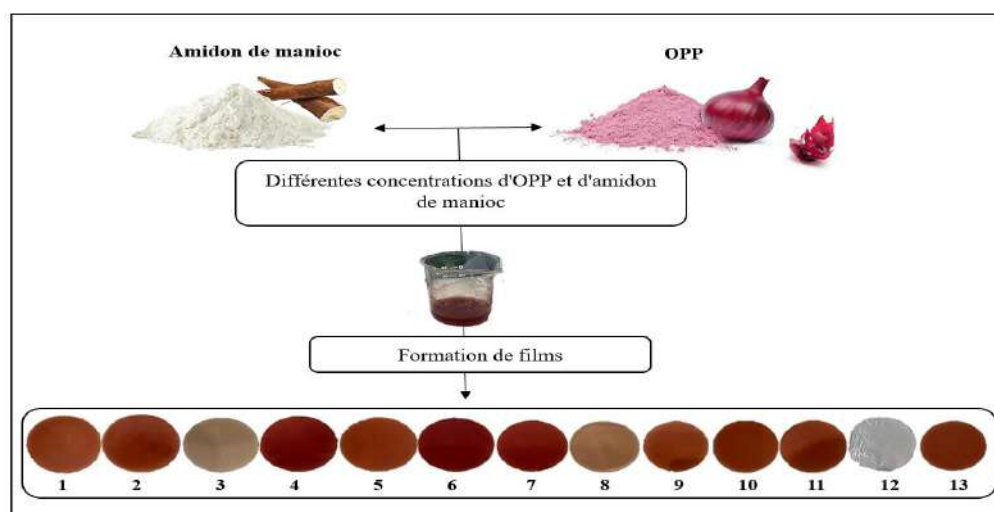


Figure 20: Schéma expliquant le processus de fabrication de films biodégradables à base d'amidon et d'OPP.

Chapitre 2 : matériels et méthodes

Tableau 2: Matrice du plan composite centré avec les données expérimentales codées et non codées pour les composants amidon de manioc et poudre de pelure d'oignon dans la formulation de bioplastique.

Essais	Valeur codée		Valeur non codée	
	X1 (amidon de manioc) (%)	X2 (Poudre de pelure d'oignon) (%)	X1 (amidon de manioc) (%)	X2 (Poudre de pelure d'oignon) (%)
1	0	0	80	20
2	-1,414	0	60	20
3	1	-1	94,142	5,8579
4	1	1	94,142	34,1421
5	0	0	80	20
6	0	1,414	80	40
7	-1	1	65,858	34,1421
8	-1	-1	65,858	5,8579
9	0	0	80	20
10	1,414	0	100	20
11	0	0	80	20
12	0	-1,414	80	0
13	0	0	80	20

L'optimisation a permis de sélectionner trois formulations optimales selon des critères spécifiques. La Formule 1 visait à maximiser la résistance à la traction tout en conservant des valeurs cibles pour l'allongement et la biodégradabilité. La Formule 2 a privilégié la maximisation de la résistance à la traction et de la biodégradabilité, tout en minimisant l'allongement. Enfin, la Formule 3 avait pour objectif de maximiser simultanément la résistance à la traction, l'allongement et la biodégradabilité. Suite à des caractérisations physicochimiques, mécaniques, thermiques, morphologiques et cristallines, ainsi qu'à l'évaluation de la biodégradabilité, une formulation unique avec le plus faible pourcentage d'oignon a été sélectionnée pour son application en tant qu'indicateur de pH pour la viande hachée.

2.1.2. Bio composite 2 : Film d'amidon de manioc (CS) renforcé par des nanoparticules (ZnO) synthétisée à partir de noyaux de dattes.

2.1.2.1. Matériaux /matieres premieres

La poudre de noyaux de dattes a été fournie par Naturalim (Alger, Algérie). L'acétate de zinc commercial dihydraté et le glycérol (pureté 98%) ont été obtenus auprès d'Enchlab (Constantine, Algérie). L'amidon de manioc (CS) provenant des racines de manioc (*Manihot esculenta* Crantz) a été acheté commercialement auprès d'un fournisseur local (Constantine, Algérie). Selon la fiche technique du fournisseur, les teneurs en amylose et en amylopectine de l'amidon de manioc étaient respectivement de 18,60 % et de 81,40 %. Les poids moléculaires

de l'amylose et de l'amylopectine étaient respectivement de $\sim 2,5 \pm 0,2 \times 10^2$ kDa et de $5-40 \times 10^5$ kDa.

2.1.2.2. Biosynthèse de nanoparticules (ZnO) à partir de noyaux de dattes

La synthèse verte de nanoparticules d'oxyde de zinc a été réalisée en utilisant un extrait aqueux de graines de palmier dattier, suivant une méthode modifiée basée sur Datta, Patra, Bharadwaj, Kaur, Dimri et Khajuria (Datta *et al.*, 2017). Initialement, 5 g de graines de palmier dattier finement pulvérisées ont été trempées dans 100 mL d'eau bidistillée à 60 °C pendant 2 heures. Le mélange a ensuite été filtré et centrifugé pour obtenir un liquide clair exempt de résidus solides. Pour synthétiser les NPs de ZnO, une solution d'acétate de zinc 0,2 M a été combinée avec l'extrait de graines de palmier dattier dans un rapport de 10:2 et chauffée à 60 °C sous agitation vigoureuse à 800 tr/min pendant 2 heures. Par la suite, la solution a été centrifugée à 10 000 tr/min pendant 10 minutes, le surnageant a été éliminé, et les particules résultantes ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau bidistillée pour éliminer tout résidu de précurseur. Les particules collectées ont été séchées dans une étuve à air chaud à 120 °C pendant 2 heures pour faciliter l'évaporation de l'eau de l'hydroxyde de zinc (Zn(OH)_2), produisant ainsi du ZnO. Finalement, le produit a été recuit à 450 °C pendant 2 heures dans un four à moufle, et la poudre sèche résultante a été conservée dans un récipient hermétique pour une analyse ultérieure.

2.1.2.3. Préparation de films CS/ ZnO Nps

Premièrement, une solution d'amidon de manioc a été préparée en dissolvant 3 g de CS et 0,6 g de glycérol dans de l'eau d'ionisée (90 mL) à 85 °C pendant 45 minutes sous agitation douce. Simultanément, différentes concentrations (0, 1, 2, 3 et 4 % p/p, par rapport au poids de l'amidon de manioc) de nanoparticules de ZnO ont été dispersées dans 10 mL d'eau d'ionisée à l'aide d'un homogénéisateur à ultrasons (JP Selecta, CY-500, Espagne) à 80 % d'amplitude pendant 10 minutes. La dispersion de nanoparticules de ZnO a ensuite été ajoutée à la solution de mélange de CS et agitée pendant 10 minutes à température ambiante. Les solutions résultantes ont été coulées sur des plaques de verre recouvertes de films Mylar. Les solutions de film ont été étalées sur la surface à l'aide d'une barre d'étalement à une épaisseur de 0,88 mm et laissées sécher dans des conditions ambiantes (**Figure 21**). Les films séchés ont été retirés des surfaces Mylar et conservés entre des papiers filtres dans un sachet Ziploc jusqu'à l'analyse. Avant l'analyse, les échantillons de film ont été conditionnés pendant trois jours à 53 % d'humidité relative dans un dessiccateur contenant une solution saturée de nitrate de magnésium ($\text{Mg(NO}_3)_2$).

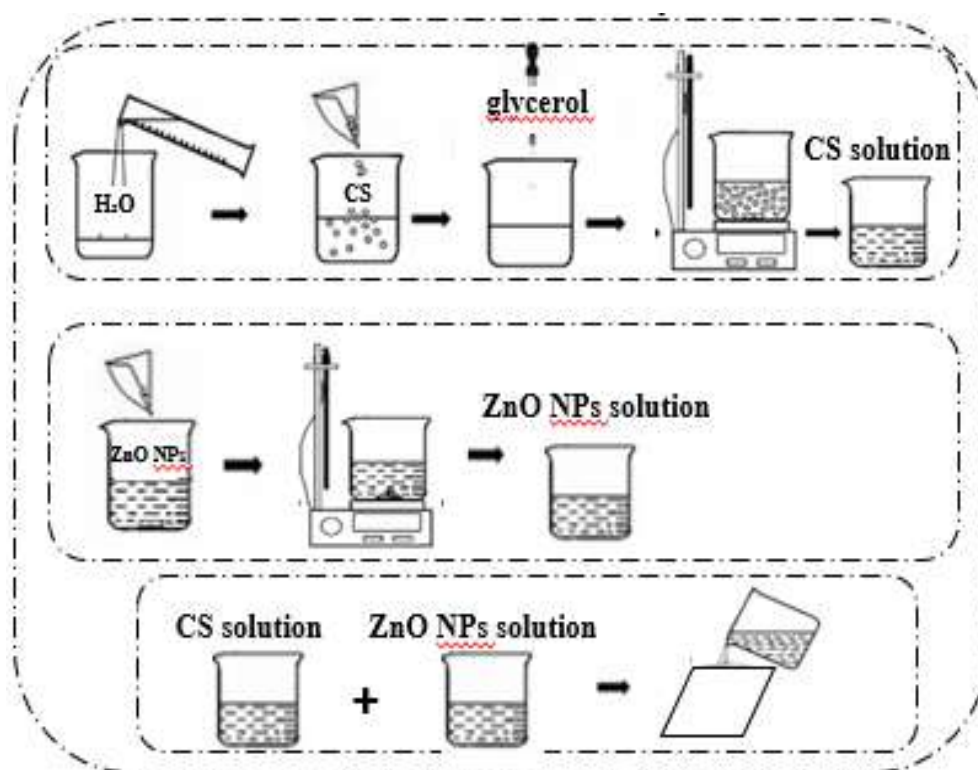


Figure 21: Préparation de films CS/ ZnO Nps .

2.1.3. Bio composite 3 : Film de PLA renforcé par des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de noyaux de dattes et enrichi par un solvant eutectique profond (DESs).

2.1.3.1. Matériaux /matières premières

L'acide poly lactique (température de fusion 175 °C, température de transition vitreuse 60 °C, densité 1,24 g/cm³, teneur en D ≥ 1 %, iSuoChem, Chine) a été obtenu auprès d'une entreprise fournisseur située à Bursa, en Turquie. Synthèse des NPs ZnO (biocomposite 1). Le menthol, l'acide lévulinique (Lev) et l'acide pyruvique (Pyr) utilisés dans la préparation des solvants eutectiques profonds (DES) ont été achetés chez Sigma-Aldrich (Darmstadt, Allemagne) et étaient de qualité analytique. Le chloroforme (pureté 99–99,4 %, point d'ébullition 60–62 °C, densité 1,475–1,481 g/mL à 20 °C), utilisé comme solvant du PLA, a été acheté chez Sigma Aldrich.

2.1.3.2. Synthèse de solvant eutectique profond

De solvant eutectique profond (DESs) ont été synthétisé en utilisant le menthol comme accepteur de liaison hydrogène (HBA) et l'acide lévulinique (Lev) ainsi que l'acide pyruvique (Pyr) comme donneurs de liaison hydrogène (HBDs). L'HBA et l'HBD ont été mélangés dans

un rapport molaire de 1:2. La quantité requise d'HBA a été pesée à l'aide d'une balance analytique (Mettler Toledo TLE104, $\pm 0,0001$ g) dans un flacon en verre bouché, placé sur un agitateur magnétique chauffant et agité à 350 tr/min pendant l'ajout de l'HBD. Ce mélange a été agité à 60 °C jusqu'à la formation d'un liquide clair. Les DESs résultants ont ensuite été laissés à température ambiante pendant 48 heures pour induire la cristallisation. Avant la préparation des DESs, le Lev et le Pyr ont tous deux été séchés dans une étuve sous vide (Faithful DZ-2AII) à 40 °C pendant quatre jours (Aşgin Uzun *et al.*, 2025).

2.1.3.3. Préparation de films PLA/ ZnO Nps/ DESs

Quatre grammes de PLA et 5 % de DES ont été dissous dans 90 mL de chloroforme à 25 °C pendant 6 heures. Séparément, des nanoparticules de ZnO (NPs) ont été dispersées dans 10 mL de chloroforme à des concentrations de 0, 1, 2, 3 et 4 % en poids (par rapport au poids du PLA) à l'aide d'un homogénéisateur à ultrasons (JP Selecta, CY-500, Espagne) à 80 % d'amplitude pendant 10 minutes. La dispersion de NPs de ZnO a ensuite été ajoutée à la solution de PLA/DES et agitée pendant 10 minutes à température ambiante. Les solutions résultantes ont été coulées sur des plaques de verre recouvertes d'un film Mylar à l'aide d'une barre d'étalement avec une épaisseur de film humide de 0,88 mm et laissées sécher à température ambiante (**Figure 22**). Avant l'analyse, les échantillons de film ont été conditionnés pendant 3 jours à 53 % d'humidité relative dans un dessiccateur contenant une solution saturée de nitrate de magnésium ($Mg(NO_3)_2$).

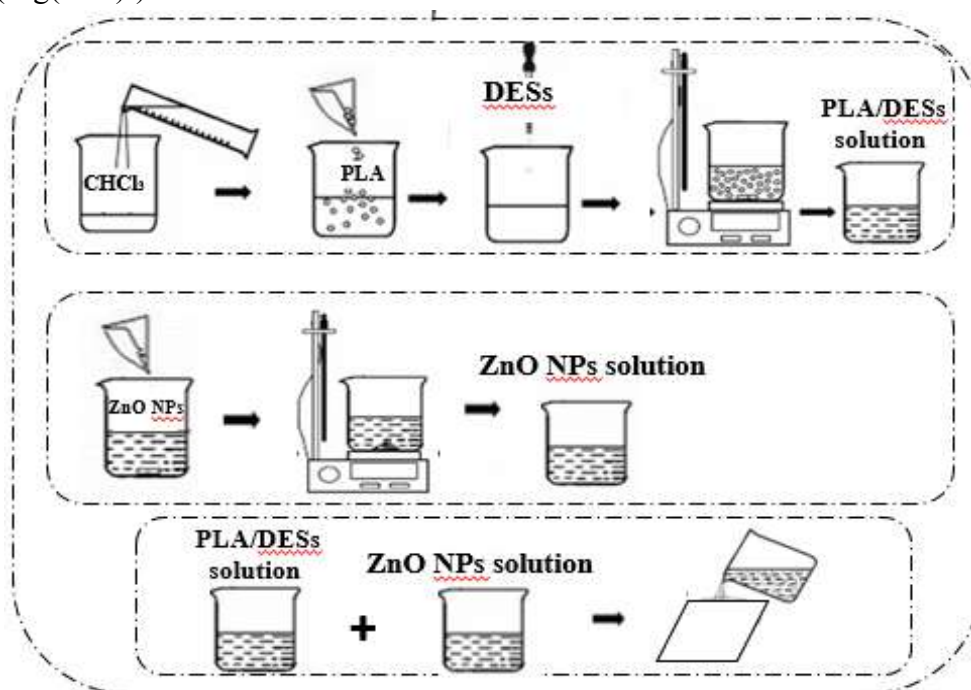


Figure 22: Préparation de films PLA/ ZnO Nps/ DESs.

2.2. Caractérisation de matière première

2.2.1. Caractérisation des nanoparticules (ZnO)

Les nanoparticules d'oxyde de zinc (NPs de ZnO) synthétisées ont été caractérisées par différentes techniques :

la structure cristalline a été analysée par diffraction des rayons X (DRX, Bruker, D8 Advance, Allemagne) avec un balayage 2θ de 20° à 80° (pas de $0,02^\circ$, 45 kV, 40 mA) ; les liaisons chimiques ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Bruker, Alpha II, Allemagne) en mode réflectance totale atténuée (ATR) (résolution de 4 cm^{-1} , 12 scans moyennés, gamme $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, vitesse de $0,2\text{ cm s}^{-1}$) ; la morphologie de surface et la composition élémentaire ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB, Zeiss, Gemini 300, Suisse) à 10 kV, couplée à la spectroscopie de dispersion d'énergie par rayons X (EDX) sur les particules déposées sur une grille de cuivre recouverte de carbone ; l'énergie de bande interdite a été déterminée par spectroscopie d'absorption UV-Vis (Hitachi U-2900, Japon) sur la plage 200-700 nm (préparation de l'échantillon : 0,01 g de NPs dans 2 mL d'eau bidistillée soniquée à 20 kHz pendant 10 min, Branson, Milford, États-Unis) ; enfin, l'activité antimicrobienne a été évaluée par la méthode de diffusion sur disque contre *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* et *Escherichia coli* (ciprofloxacine à 5 mg comme contrôle positif) (Gopinath *et al.*, 2017), et l'activité antifongique a été testée contre *Botrytis cinerea* et *Alternaria alternata*.

2.2.2. Analyse quantitative et qualitative des composées phenolique de l'extrait de pelures d'oignon

L'obtention de l'extrait de poudre de pelures d'oignon (OPP) a été réalisée par une méthode d'extraction solide-liquide exhaustive, assistée par ultrasons (UAE). Le processus s'est déroulé à $25\text{ }^\circ\text{C}$ dans un bain à ultrasons thermostaté (Labsonic LBS2, Italie) à une fréquence de 20,0 kHz. Les peaux séchées d'*Allium cepa* ont été traitées avec une solution d'éthanol aqueux à 70 % (v/v), en utilisant un ratio de 1:20 (matrice/solvant) et trois cycles d'extraction de 30 minutes chacun. À l'issue de chaque cycle, les extraits obtenus pour chaque variété ont été combinés, clarifiés par centrifugation (10 min à 9000 g) et filtration (filtre Whatman No. 1), puis séchés par lyophilisation (lyophilisateur Alpha 1–2 LD, Christ, Allemagne) après élimination du solvant organique sous vide à $40\text{ }^\circ\text{C}$ à l'aide d'un évaporateur rotatif (Rotavapor R-200, Buchi Italia s.r.l, Italie). Cette procédure a permis d'obtenir un rendement d'extraction de 10,4 %. L'extrait ainsi préparé a ensuite servi de base à une caractérisation chimique plus approfondie. Étant donné que tous les composés phénoliques identifiés dans l'extrait n'étaient pas disponibles

sous forme de standards commerciaux, la quantification des dérivés de la quercétine a été effectuée en utilisant une courbe d'étalonnage de la quercétine. Les résultats ont été exprimés en équivalents quercétine (mg/100 g de matière sèche). Au besoin, les extraits ont été dilués pour s'assurer que les concentrations des analytes se situaient dans la plage dynamique des courbes d'étalonnage.

2.3. Caractérisation des bio composites

2.3.1. Propriétés physico-chimiques

2.3.1.1. Epaisseur

L'épaisseur du film a été mesurée à l'aide d'un micromètre numérique (modèle 293-IP-65 ; Mitutoyo, Kawasaki, Japon) en 20 points différents sur chaque film afin d'assurer l'exactitude et la cohérence des mesures.

2.3.1.2. Humidité

Les films, découpés en dimensions de 2×2 cm, ont ensuite été placés dans une étuve maintenue à 105 °C pendant 24 heures. Ce processus a facilité la détermination de la teneur en humidité en calculant la perte de poids subie par les films pendant le séchage. La teneur en humidité a été déduite de la différence entre les poids initial et final après séchage, ce qui a fourni une évaluation quantitative de l'eau retenue dans les films avant le processus de séchage.

2.3.1.3. Solubilité dans l'eau

La solubilité des films dans l'eau a été déterminée en immergeant des échantillons séchés (2×2 cm) dans 30 mL d'eau distillée pendant 24 heures à 25 °C sous agitation. La fraction insoluble restante après cette période a été séparée par filtration, séchée à 105 °C pendant 24 heures, puis pesée. La solubilité a été quantifiée en calculant la perte de masse des films après l'immersion et le séchage de la fraction insoluble, selon la méthode décrite par (Zdanowicz et al., 2019).

2.3.1.4. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)

La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films a été mesurée en utilisant une méthode gravimétrique à coupelle modifiée, basée sur la technique décrite par (McHUGH *et al.*, 1993). Des échantillons de film circulaires (60 mm de diamètre) ont été préparés, et leur épaisseur a été mesurée en cinq points à l'aide d'un micromètre numérique. Chaque film a ensuite été scellé sur une coupelle en poly méthacrylate de méthyle avec une ouverture de 50 mm de diamètre contenant 10 mL d'eau distillée. Trois coupelles répliquées par type de film ont été placées dans

Chapitre 2 : matériels et méthodes

une enceinte à environnement contrôlé avec de la silice anhydre pour maintenir une humidité relative de 0 %.

La perte d'eau des coupelles a été mesurée toutes les heures à l'aide d'une balance analytique.

La PVE des films a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Perméance = \frac{dw}{dt} \times \frac{1}{A} \times \frac{1}{\Delta P \times \Delta RH}$$

$$WVP = pemeance \times L$$

où dw/dt représente la pente de la courbe cinétique de perte de masse (g/h), A est la surface de la coupelle de test (m^2), ΔP et ΔRH désignent respectivement les différences de pression partielle et d'humidité relative à travers les films à 25 °C, et L est l'épaisseur du film (mm).

2.3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des films ont été évaluées à l'aide d'un spectrophotomètre UltraScan VIS pour déterminer leurs valeurs L^* (clarté), a^* (rougeur/verdure) et b^* (jaunissement/bleuissement). Les mesures ont été effectuées à cinq positions distinctes sur chaque film afin d'assurer la fiabilité et la précision.

La transmission de la lumière a été évaluée avec un spectrophotomètre UV-Vis (Rigol Ultra 3660, Inde) sur une plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm par incréments de 10 nm. Les échantillons de film ont été préparés sous forme de bandes de 4 cm × 1 cm et placés dans des cuves en quartz pour l'analyse. L'opacité des films a été déterminée en suivant la méthode décrite par Kurt et Kahyaoglu (2014) . L'absorbance des films a été enregistrée à une longueur d'onde de 600 nm, et l'opacité a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$opacité = \frac{Abs\ 600}{x}$$

où Abs_{600} représente l'absorbance à 600 nm, et x est l'épaisseur du film (mm).

2.3.3. Propriétés mécaniques

La résistance à la traction (TS) et l'allongement à la rupture (EAB) des films ont été mesurés à l'aide d'un analyseur de texture TA-HD Plus (Stable Micro Systems Co., Ltd., Godalming, Royaume-Uni). Les échantillons de film ont été préparés en bandes de 1 cm de largeur et 8 cm de longueur, qui ont ensuite été fixées dans les mâchoires de traction de l'analyseur. La distance initiale entre les mâchoires a été réglée à 3 cm. Pendant le processus de test, les données de force et de déplacement ont été enregistrées lors de l'étirement des bandes de film à une vitesse

de 2 mm/s jusqu'à la rupture (Aşgin Uzun *et al.*, 2025). Cinq films de chaque échantillon ont été mesurés.

2.3.4. Propriétés thermiques

2.3.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés thermiques des films ont été analysées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, TA Instruments, DSC25, DE, États-Unis). Avant l'analyse, les échantillons de film ont été séchés sur de la silice dans un dessiccateur pendant trois semaines afin d'éliminer toute humidité résiduelle. Environ 5 mg de chaque échantillon de film séché ont ensuite été pesés dans un creuset et hermétiquement scellés. L'analyse DSC a été réalisée en chauffant les échantillons de -5 °C à 200 °C à une vitesse de 10 °C/min sous une atmosphère d'azote avec un débit de 20 mL/min.

2.3.4.2. Analyse thermogravimétrique (TGA)

La stabilité thermique des films et l'influence des composants composites ont été étudiées à l'aide d'un système d'analyse thermogravimétrique (TGA) (NETZSCH-TG209F3, Allemagne). Des échantillons de film pesant environ 10 mg ont été placés dans des creusets en aluminium et chauffés sous atmosphère d'azote (débit : 50 cm³/min) de 30 °C à 350 °C à une vitesse de chauffage constante de 10 °C/min. Un creuset en aluminium vide a été utilisé comme référence pour les mesures de perte de masse. Les courbes obtenues ont servi à évaluer la perte de masse des films en fonction de la température.

2.3.5. Propriétés chimiques et cristalline

2.3.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FT-IR/ATR (Bruker Alpha II, Allemagne) a été employée pour analyser les interactions chimiques entre les composants de film. Les spectres ont été enregistrés de 4000 à 400 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹ et un minimum de 32 scans. Les échantillons de film ont été conditionnés au-dessus de silice anhydre dans un dessiccateur pendant deux semaines avant l'analyse.

2.3.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (XRD)

Pour évaluer la structure cristalline des films, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) (Bruker, D8 Advance, Allemagne) a été réalisée en utilisant un rayonnement Cu-K α dans des conditions d'excitation de 40 kV et 40 mA. Les diagrammes de XRD ont fourni des informations sur la cristallinité et la pureté de phase des films.

2.3.6. Propriétés microstructurales

La morphologie des films a été examinée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) (Gemini 300, Zeiss, Suisse). Les échantillons de film ont été recouverts d'or-palladium sous vide (Leica, ACE 600, Suisse). Les compositions élémentaires des films ont été analysées par spectroscopie de dispersion d'énergie par rayons X (EDS) intégrée au MEB.

2.3.7. Evaluation de la biodégradabilité

Afin d'étudier le comportement de dégradation des films, l'évolution de la perte de masse des échantillons enfouis dans le sol a été suivie pendant quatre semaines selon la méthode d'Afshar et Baniyasadi (2018), avec quelques ajustements mineurs. Des échantillons de taille 2 cm x 2 cm ont été pesés (W_i) et enterrés dans un pot contenant de la terre à une profondeur de 2 cm. La surface du sol a été maintenue humide par pulvérisation d'eau tous les 2 jours. Après 30 jours, les échantillons ont été prélevés, nettoyés avec du papier absorbant pour éliminer tout résidu de terre et pesés (W_f). La perte de masse des échantillons (%) a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Biodégradabilité} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100$$

2.3.8. Propriétés antimicrobiennes

L'activité antimicrobienne des films a été évaluée comparativement sur quatre souches bactériennes de référence (Gram négatif : *Escherichia coli* CIFA 25922 et *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 ; Gram positif : *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 et *Bacillus cereus* ATCC 11778) en utilisant la méthode des zones d'inhibition (Elhadef *et al.*, 2024) pour les Bio composites 1 et 2. Des disques de film de 6 mm prétraités aux UV ont été appliqués sur des milieux gélosés (Mueller-Hinton) inoculés avec les souches bactériennes (10^6 CFU/mL). Les cultures ont été incubées à 37 °C (24 h), et les diamètres des zones d'inhibition ont été mesurés. La ciprofloxacine (5 µg/disque) a servi de contrôle positif.

Concernant le Bio composite 3, l'activité antibactérienne à l'encontre de *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853 et *Bacillus cereus* ATTC10876 a été déterminée par le dénombrement des CFU (Ozcan *et al.*, 2023). Cette approche a été privilégiée en raison du manque d'efficacité de la méthode des zones d'inhibition, potentiellement attribuable aux propriétés hydrophobes du polymère PLA. Des films stérilisés par irradiation UV (~400 mg) ont été immergés dans une suspension bactérienne à une concentration de 10^{-4} CFU/mL pendant une période de 24 heures à 37 °C sous agitation continue. Post-incubation, le

nombre de CFU survivantes a été quantifié par étalement sur des plaques de gélose Mueller-Hinton, permettant ainsi la détermination du pourcentage de réduction (R) de la croissance bactérienne selon l'équation :

$$R(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

où A et B représentent respectivement le nombre de colonies avant et après l'ajout des films.

2.4. Caractérisation fonctionnelle des films intelligent détecteur de pH (étiquette)

2.4.1. Teneur totale en composés phénoliques, en flavonoïdes et activité antioxydant

La teneur totale en composés phénoliques (TPC) du film a été déterminée en utilisant la procédure de Folin-Ciocalteu (Müller *et al.*, 2010) avec de légères modifications. 20 µL d'extrait de film (1 mg/mL) ont été mélangés avec 100 µL de réactif de Folin-Ciocalteu dilué (1:10, v/v). Ensuite, 75 µL de solution de carbonate de sodium (7,5 %) ont été ajoutés. L'absorbance du mélange a été mesurée à 765 nm après incubation pendant deux heures à température ambiante. La TPC a été calculée et exprimée en équivalents d'acide gallique (mg EAG/g de film).

La teneur totale en flavonoïdes (TFC) du film OPP a été quantifiée en utilisant la méthode colorimétrique au chlorure d'aluminium (Kumar *et al.*, 2019). Brièvement, 50 µL d'extrait de film (1 mg/mL) ont été mélangés avec 130 µL de méthanol, 10 µL d'acétate de potassium 1M et 10 µL de nitrate d'aluminium à 10 % ont été ajoutés. Le mélange a été incubé à température ambiante pendant 40 minutes. L'absorbance de la solution a été mesurée à 430 nm. La TFC a été calculée à l'aide d'une courbe étalon et exprimée en équivalents de quercétine (mg EQ/g de poids sec).

Les propriétés antioxydants des films ont été évaluées en mesurant leur capacité à piéger les radicaux DPPH et ABTS (Dou *et al.*, 2018). Pour le test DPPH, un échantillon de film (4 mg) dissous dans un mélange DMSO-éthanol (10%, v/v) a été incubé avec une solution de DPPH 0,1 mM, et l'absorbance a été mesurée à 517 nm pour déterminer l'activité antioxydante selon l'équation (1), où A0 et A1 représentent respectivement l'absorbance du contrôle et de l'échantillon. Pour le test ABTS, un échantillon similaire a été mélangé à une solution d'ABTS et incubé, puis l'activité de piégeage des radicaux ABTS a été déterminée par spectrophotométrie selon l'équation (2), avec A0 et A1 définies de manière analogue.

Chapitre 2 : matériels et méthodes

$$\text{DPPH}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

$$\text{ABTS}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

2.4.2. Analyse du taux de libération des antioxydants du film

La technique décrite par Pirsá *et al.*(2024) a été employée pour évaluer la libération d'antioxydants des films. Chaque échantillon de film (2 x 2 cm) a été immergé dans 20 mL d'eau déionisée pendant 6 heures, avec agitation toutes les 20 minutes. La solution résultante a été filtrée, et le filtrat a été analysé dans la gamme de longueurs d'onde de 200 à 800 nm afin de déterminer la quantité d'antioxydants libérés en utilisant l'équation (3) :

$$\text{Taux de libération}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

Où : A₀ représente l'absorbance de la solution originale d'extrait d'épluchures d'oignon, diluée 20 fois, utilisée pour préparer le film, et A₁ est l'absorbance de la solution libérée par le film.

2.4.3. Capacité de détection du pH de l'OPP et du film amidon-OPP

Pour évaluer la capacité de détection du pH, (4 mg) d'OPP ont été dissous dans 10 mL de solutions tampons couvrant la gamme de pH 1,0 à 13,0. La couleur de la solution a été observée et enregistrée. Suivant la méthode de Luchese *et al.* (2017), des échantillons de films (4 mg) ont été immergés dans des solutions tampons (pH 1,0-13,0) pendant 10 minutes. Les changements de couleur ont été quantifiés à l'aide d'un colorimètre et exprimés en tant que différence de couleur totale (ΔE^*) basée sur l'espace colorimétrique CIELAB, et calculés à l'aide de l'équation (4) :

$$\Delta E = [(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2]^{1/2}$$

Où : L* = 97,39, a* = 0,14 et b* = 1,94

2.4.4. Surveillance en temps réel de la de la viande

2.4.4.1. Conditionnement de la viande de bœuf hachée stabilité

La viande hachée a été achetée dans un supermarché local et divisée aseptiquement dans des boîtes de Petri. Ces boîtes de Petri à couvercle rabattable ont été scellées et contenaient environ 30 g de viande. Des étiquettes intelligentes ont été fixées à la surface intérieure des couvercles

des boîtes sans entrer en contact avec la viande. Les échantillons ont été conservés à 4 °C, et des mesures ont été prises à 0, 3, 5, 7, 9, 11 et 13 jours de stockage.

2.4.4.2. Analyse microbiologique

Dix grammes de chaque échantillon ont été homogénéisés dans 90 mL d'eau peptonée stérile à l'aide d'un Stomacher. Des dilutions en série ont été préparées pour l'inoculation ultérieure sur des plaques de gélose pour le dénombrement sur plaque (PCA). Les dénombrements aérobies totaux (APC) ont été déterminés en incubant les plaques à 30 °C pendant 48 heures (ISO4833-1, 2013). Les unités formant colonies (CFU) ont été comptées, et les résultats ont été exprimés en log₁₀ CFU/g. L'analyse microbienne a été effectuée aux jours suivants : 0, 3, 5, 7, 9, 11 et 13 jours de stockage. Le dénombrement total sur plaque a été calculé à l'aide de l'équation (5) :

$$N = \frac{\Sigma C}{V (n1 + 0.1 \times n2) d}$$

Où : N = nombre de colonies par mL/par gramme de produit ΣC = nombre total de colonies comptées V = volume d'inoculum appliqué à chaque boîte n1 = nombre de boîtes dans la première dilution n2 = nombre de boîtes dans la deuxième dilution d = première dilution calculée.

2.4.4.3. Analyse du pH

Le pH de viande a été mesuré aux jours suivants : 0, 3, 5, 7, 9, 11 et 13. Un rapport viande/eau de 1:10 (p/v) a été utilisé. Conformément à la méthode de Smaoui *et al.* (2016), le mélange a été filtré, et le pH du filtrat a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre (Crison Basic 20 pH-Meter).

2.4.4.4. Couleur des films

Les propriétés colorimétriques des échantillons de film ont été évaluées en utilisant l'espace colorimétrique CIELAB aux jours 0, 3, 5, 7, 9, 11 et 13. Les valeurs L*, a* et b* ont été mesurées pour chaque échantillon, avec trois répétitions pour garantir la précision. La variation globale de la couleur (ΔE) a été calculée à l'aide de l'équation (4).

2.5. Analyse statistique

Toutes les analyses statistiques, y compris la modélisation et l'optimisation par surface de réponse, ont été réalisées à l'aide du logiciel Minitab 19 (Minitab Inc., State College PA, USA). Les expériences ont été triplées, et les résultats sont exprimés en moyenne $\pm$ écart-type. La signification statistique a été évaluée à l'aide d'une analyse de variance à un facteur (ANOVA) afin de déterminer les effets des différentes compositions (amidon de manioc et poudre de

Chapitre 2 : matériels et méthodes

pelures d'oignon) sur les caractéristiques mécaniques et la biodégradabilité du plastique biodégradable. Le seuil de signification pour l'analyse statistique a été fixé à 0,05.

Chapitre 3

Résultats et discussion

Résultats et discussion

3.1. Caractérisation de matière première

3.1.1. Caractérisation des nanoparticules (ZnO)

Le spectre UV-Vis des NPs de ZnO synthétisées à partir d'extrait de graines de dattier est présenté à la (**Figure 23a**). Un pic d'absorption a été observé à 280 nm, ce qui est significativement décalé vers le bleu par rapport à la longueur d'onde d'absorption du ZnO massif, qui apparaît à 385 nm (Thirumal *et al.*, 2014). Cette observation indique que le bord d'absorption s'est progressivement déplacé vers des longueurs d'onde plus courtes ou des énergies plus élevées à mesure que la taille des nanoparticules diminuait. Ce décalage notable et systématique du bord d'absorption peut être attribué à l'effet de taille quantique.

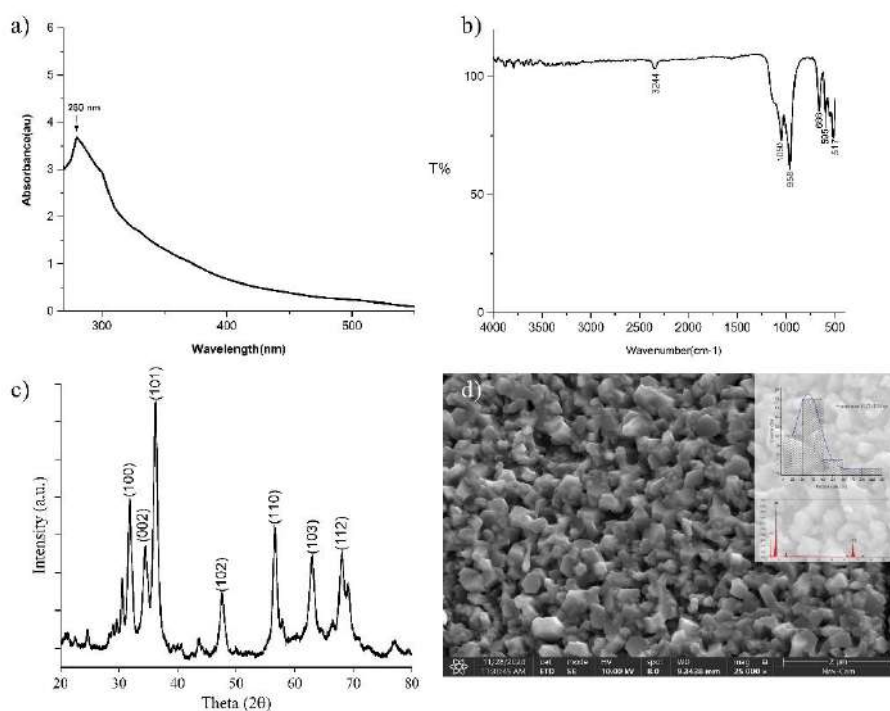


Figure 23: UV-Visible (a), FTIR (b), DRX (c) et microstructure (d) des nanoparticules de ZnO issues de noyaux de dattes.

Le spectre FTIR présenté à la (**Figure 23b**) illustre les caractéristiques des NPs de ZnO synthétisées à partir d'extraits de graines de dattier. L'analyse FTIR a été réalisée pour identifier les biomolécules qui ont facilité le coiffage et amélioré la stabilisation des nanoparticules d'oxyde métallique synthétisées. Les bandes d'absorption dans le spectre FTIR pour les NPs de ZnO sont apparues dans la gamme de 517–666 cm^{-1} (Suresh *et al.*, 2018). Le pic prédominant à 3244 cm^{-1} indiquait la présence de vibrations d'élongation C–H associées aux aldéhydes aromatiques. De plus, un pic d'absorption à 1050 cm^{-1} correspond à l'élongation C–O des

alcools primaires saturés (Suresh *et al.*, 2018). La vibration de flexion de $=C-H$ est observée à 958 cm^{-1} (Hocart, 2018). Les résultats FTIR suggèrent que les composés phénoliques présents dans les flavonoïdes présentent une forte affinité pour les ions métalliques, ce qui implique que ces groupes phénoliques peuvent jouer un rôle crucial dans la formation de nanoparticules métalliques, empêchant ainsi l'agglomération et les stabilisant dans un milieu aqueux. Cette observation soutient l'hypothèse selon laquelle les molécules biologiques jouent un double rôle à la fois dans la synthèse et la stabilisation des nanoparticules d'oxyde de ZnO. De plus, (Gnanasangeetha et Sarala, 2014) ont indiqué que les terpénoïdes présents dans les extraits de plantes, tels que l'azadirachta et l'emblica, contribuent à la formation et à la stabilisation des na

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour identifier les différentes phases des nanoparticules de ZnO. La **Figure 23c** présente le diagramme DRX des nanoparticules de ZnO, comparé au spectre de référence de la wurtzite. Les pics de diffraction observés à $30,1^\circ$, $33,91^\circ$, $36,60^\circ$, $44,10^\circ$, $56,56^\circ$, $60,0^\circ$ et $69,1^\circ$ correspondent respectivement aux plans cristallographiques (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) et (1 1 2). La finesse de la structure cristalline du produit est mise en évidence par la netteté et l'intensité des pics de diffraction, en accord avec les résultats de Kalpana *et al.* (2018) qui ont également rapporté des pics similaires pour les plans (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2) et (1 1 0) des nanoparticules d'oxyde de zinc (Kalpana *et al.*, 2018).

La morphologie de surface des NPs de ZnO biosynthétisées a été caractérisée par analyse SEM/EDS, et les images résultantes sont présentées à la (**Figure 23d**). On peut remarquer que la plupart des NPs de ZnO étaient à l'échelle nanométrique et de forme majoritairement hexagonale avec un diamètre moyen de 63,73 nm. Remarquablement, la plus grande quantité de NPs de ZnO était de dimension identique avec un nombre insuffisant de grandes particules. De plus, les NPs de ZnO étaient légèrement agglomérées, ce qui est typique des nanoparticules synthétisées par voie verte. Ceci est dû au fait que la biosynthèse des NPs possède une surface spécifique plus élevée, et l'affinité durable entre elles provoque l'agrégation ou l'agglomération (Sundrarajan *et al.*, 2015). On peut affirmer que les facteurs écologiques influencent fortement la stabilité des NPs et leur agglomération. Ainsi, tout au long du processus de formation des nanoparticules, les NPs adhèrent les unes aux autres et forment impulsivement des agrégats asymétriques (Agarwal *et al.*, 2017). La procédure de production des NPs de ZnO repose sur plusieurs paramètres de croissance, notamment la concentration de l'extrait de plante ou de la biomasse, la concentration en sel, le temps de croissance ou de réaction, la température et le pH de la solution. Par conséquent, l'étalonnage de ces éléments de croissance est essentiel pour

obtenir la taille et la forme requises des NPs pour une manipulation maximale. Une analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) a été réalisée pour caractériser davantage les NPs de ZnO (Figure 2d). L'analyse EDX des NPs de ZnO synthétisées a révélé une présence significative d'éléments essentiels, à savoir le zinc, l'oxygène et le cuivre. Les spectres EDX ont présenté deux pics proéminents correspondant au zinc et un seul pic pour l'oxygène, ce qui est typique des NPs de ZnO (S. Li *et al.*, 1997). La détection de cuivre a été attribuée au revêtement appliqué lors de l'imagerie. Les intensités prononcées des pics de zinc et d'oxygène indiquaient que l'échantillon était principalement constitué de ZnO, avec une composition en pourcentage massique de 76,3 % de zinc et 23,7 % d'oxygène. De plus, les pourcentages atomiques ont été déterminés à 44 % pour le zinc et 56 % pour l'oxygène, soulignant la composition stœchiométrique typique des NPs de ZnO (Ibrahim et Badawi, 2024).

L'efficacité antimicrobienne des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) est illustrée à la (Figure 24), où une concentration de 4 mg a présenté la plus grande zone d'inhibition contre *Bacillus* ($11,67 \pm 1,52$ mm), suivie de *Escherichia coli* ($15,00 \pm 1,00$ mm) et des espèces de *Staphylococcus aureus* ($17 \pm 1,00$ mm), comme détaillé dans le **Tableau 3**. Les résultats ont indiqué que les nanoparticules de ZnO inhibaient efficacement la croissance bactérienne, avec une inhibition maximale observée à la concentration la plus élevée. De plus, l'activité antimicrobienne des NPs de ZnO augmentait avec la concentration, et l'étendue de l'inhibition était influencée à la fois par l'espèce bactérienne spécifique et la taille des nanoparticules, ce qui est attribué à leur rapport surface/volume élevé.

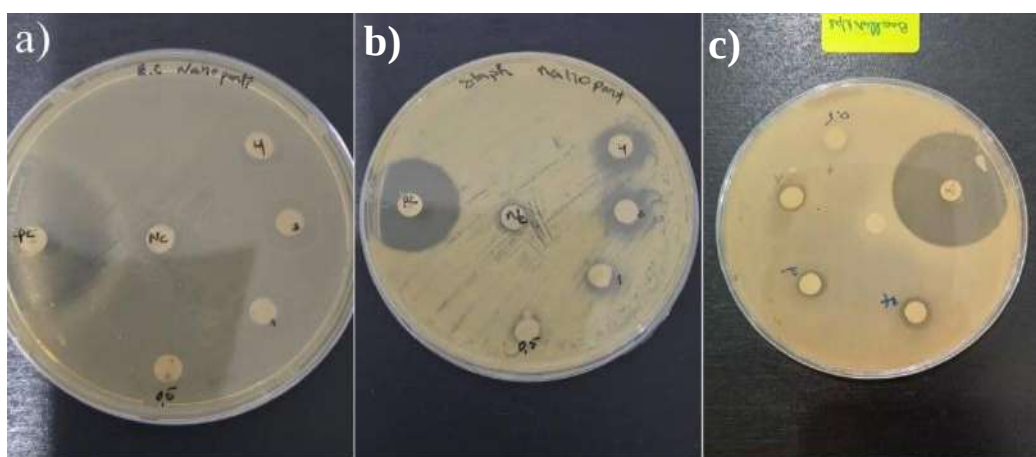


Figure 24: Activité antimicrobienne des nanoparticules de ZnO: zones d'inhibition de **a) *E.Coli***, **b) *Staphylococcus aureus***, **c) *Bacillus cereus***

Tableau 3: Activité antibactérienne de nanoparticules de ZnO synthétisées par voie verte à différentes concentrations contre des espèces bactériennes pathogènes.

ZnO NPs (mg/ml)	Zone d'inhibition (mm)		
	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
0.5	1,33±0,57 ^c	4,33±1,15 ^b	8,66±1,15 ^c
1	8,66±0,57 ^b	13,00±1,00 ^a	11,00±1,00 ^{bc}
2	10,00±1,00 ^{ab}	14,00±0,00 ^a	13,66±1,53 ^b
4	11,67±1,53 ^a	15,00±1,00 ^a	17,00±1,00 ^a

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. a-c Différentes lettres en exposant dans la même colonne indiquent des différences significatives entre les échantillons.

L'interaction entre les NPs de ZnO chargées positivement et les parois cellulaires bactériennes chargées négativement facilite la liaison par des interactions électrostatiques. Cette liaison entraîne des changements structuraux dans la paroi cellulaire microbienne, entraînant la formation de pores et la perte d'intégrité membranaire (Umavathi *et al.*, 2020;I. Kim *et al.*, 2022)(Umavathi *et al.*, 2020). De plus, les ions Zn²⁺ peuvent pénétrer le cytosol, où ils se lient aux acides aminés contenant du soufre, perturbent les voies de bio-signalisation, interfèrent avec la réplication de l'ADN, inactivent la chaîne de transport d'électrons et réduisent la synthèse d'ATP. Ces perturbations génèrent un stress oxydatif au sein des exosomes chez les bactéries et des mitochondries chez les champignons, entraînant finalement des activités métaboliques déséquilibrées et une fuite d'électrolytes biologiques, aboutissant à la mort des cellules microbiennes (Kasi et Seo, 2019). Dans l'ensemble, ces résultats soulignent le potentiel des NPs de ZnO en tant qu'agents antimicrobiens efficaces contre diverses espèces bactériennes, mettant en évidence leurs mécanismes d'action, qui impliquent à la fois des interactions physiques avec les structures cellulaires et des perturbations biochimiques au sein des cellules microbiennes. Cependant, les NPs de ZnO n'ont pas montré d'activité antifongique contre *Botrytis cinerea* ou *Alternaria alternata*.

3.1.2. Analyse quantitative et qualitative des composées phénolique de l'extrait de pelures d'oignon

Quatorze composés phénoliques ont été identifiés et quantifiés dans l'extrait de pelures d'oignon rouge par analyse UHPLC-UV. L'identification des composés a été réalisée en comparant les spectres d'absorption UV, les temps de rétention et les profils chromatographiques avec ceux précédemment rapportés par notre équipe de recherche (Celano *et al.*, 2021). L'identification de ces composés (**Tableau 4**) a été étayée par la forte concordance de leurs temps de rétention et de leurs caractéristiques spectrales UV-Vis avec ceux de standards commerciaux ou isolés,

ainsi qu'avec des composés précédemment caractérisés. La quantification a été effectuée à l'aide d'une approche d'étalonnage externe, en utilisant des standards disponibles dans le commerce, notamment la quercétine, le kaempférol, l'isorhamnétine et l'acide protocatéchique. En raison de l'indisponibilité de certains standards, les dérivés de la quercétine ont été quantifiés à l'aide de la courbe d'étalonnage de la quercétine et les résultats sont exprimés en équivalents quercétine (mg pour 100 g de matière sèche). Malgré l'absence de données de spectrométrie de masse dans cette étude, le cadre analytique détaillé établi dans nos travaux précédents a permis une identification et une quantification fiables des principaux constituants phénoliques de l'extrait.

Tableau 4: Dosage quantitatif des composés phénoliques dans l'extrait de pelure d'oignon rouge par UHPLC-UV.

N°	Composants	R(t)(min)	RDS (%)	mg/100gDM±RDS
1	Acide protocatéchique	1,2	1,8	135,8 ± 6
2	2-(3,4-Dihydroxybenzoyl)-2,4,6-trihydroxy-3(2H)-benzofuranone	6,0	3,9	116,5 ± 4
3	Quercétine-7,4'-diglycoside	6,5	7,0	63,5 ± 8
4	Quercétine-3,4'-diglycoside	6,9	5,5	74,3 ± 12
5	Quercétine-4'-glycoside	10,3	6,4	351,3 ± 8
6	Isorhamnétine-4'-glycoside	12,5	6,6	nq
7	Quercétine	13,5	7,6	510,4 ± 12
8	Kaempferol	16,4	2,0	nq
9	Isorhamnetin	16,7	2,6	nq
10	Dimère de quercétine 4'-glycoside	17,1	1,9	44,1 ± 4
11	Dimère de quercétine 4'-glycoside	18,2	0,8	43,3 ± 6
12	Quercétine dimère hexoside	18,5	2,5	nq
13	Dimère de quercétine	19,4	0,8	110,3 ± 2
14	Quercétine trimer	20,7	2,4	62,8 ± 6

Note : nq = non quantifié ; R(t) = temps de rétention ; RSD% = écart type relatif ; MS = matière sèche.

3.2. Caractérisation des films à base d'amidon de manioc et de poudre de pelures d'oignon optimisé pour l'indication colorée sur viande hachée (bio composites 1)

3.2.1. Plan d'expérience

Un plan composite centré (PCC) à deux facteurs, l'amidon de manioc (X1) et la poudre de pelure d'oignon (X2), et cinq niveaux $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$ a été utilisé pour optimiser la formulation du bioplastique. Ce plan expérimental permet une évaluation complète de l'impact de chaque facteur individuel et de leurs interactions sur les propriétés souhaitées du plastique biodégradable. La teneur en amidon de manioc (X1) dans le bioplastique variait de 60% à 80%, tandis que la teneur en poudre de pelure d'oignon (X2) variait de 0% à 40%. Ces gammes ont été déterminées par des essais préliminaires en laboratoire.

Le plan comprenait 13 essais expérimentaux (**Tableau 5**). La résistance à la traction (Y1), l'allongement à la rupture (Y2) et la biodégradabilité (Y3) ont été sélectionnés comme paramètres de réponse critiques pour des applications potentielles d'emballage.

Chaque réponse a été représentée par le modèle suivant :

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_{11}X_1^2+b_{22}X_2^2+b_{12}X_1X_2$$

L'équation comprend (b_0), la réponse prédite au point central du plan (0,0) ; les effets linéaires des facteurs sont capturés par (b_1) et (b_2) ; les effets quadratiques par (b_{11}) et (b_{22}) ; et l'effet d'interaction entre les facteurs par le terme de produit croisé (b_{12}) (Djeghim *et al.*, 2018).

3.2.2. Effet de l'amidon de manioc et de la poudre d'épluchures d'oignon sur la résistance à la traction du film

L'effet de l'amidon de manioc (X1) et de la poudre d'épluchures d'oignon (X2) sur la résistance à la traction du plastique biodégradable est présenté dans le **Tableau 5**. La résistance à la traction des bioplastiques a varié significativement entre les différentes manipulations, allant de 0,52 MPa à 3,87 MPa (Tableau 2). Les valeurs de résistance à la traction observées dans cette étude sont cohérentes avec celles rapportées par Kechichian *et al.* (2010) pour des films d'amidon de manioc contenant des agents antimicrobiens naturels et par dos Santos Caetano *et al.* (2018) pour des films d'amidon de manioc incorporant des composés naturels. La résistance à la traction la plus élevée a été observée lors de la manipulation avec la teneur la plus élevée en poudre d'épluchures d'oignon (40%). Ceci suggère que la poudre d'épluchures d'oignon pourrait renforcer la matrice bioplastique, améliorant ainsi sa résistance à la traction

Tableau 5 Propriétés mécaniques et biodégradabilité des plastiques biodégradables formulés avec différentes concentrations d'amidon et d'OPP.

Valeur codée			Réponses		
Essais	Amidon de manioc (%)	Poudre de pelure d'oignon (%)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement (%)	Biodégradabilité (%)
1	80	20	1,07± 0,01 ^{e f}	48,70±0,02 ^f	30,83±0,05 ^{e f}
2	60	20	0,75± 0,00 ⁱ	72,07± 0,02 ^c	30,04±0,04 ^f
3	94,142	5,8579	0,58± 0,01 ^j	47,63± 0,01 ^g	32,08±0,06 ^c
4	94,142	34,1421	1,52± 0,01 ^b	60,37±0,01 ^d	26,00±0,50 ^h
5	80	20	0,97± 0,01 ^g	47,24±0,04 ^h	31,43±0,03 ^{c d e}
6	80	40	3,87± 0,01 ^a	14,09± 0,03 ^l	27,43±0,015 ^g
7	65,858	34,1421	1,41± 0,02 ^c	24,11± 0,05 ^k	31,00±1,14 ^{d e f}
8	65,858	5,8579	0,52± 0,01 ^k	73,46± 0,06 ^b	36,96±0,01 ^b
9	80	20	1,08± 0,01 ^{d e}	47,68± 0,02 ^g	30,69±0,03 ^{e f}
10	100	20	1,11± 0,01 ^d	97,06±0,06 ^a	25,21±0,02 ^h
11	80	20	1,11± 0,01 ^d	52,85± 0,02 ^e	32,04±0,03 ^{c d}
12	80	0	0,88± 0,01 ^h	38,15±0,03 ^j	38,38±0,17 ^a
13	80	20	1,03±0,00 ^f	43,73±0,01 ⁱ	32,20±0,1 ^c
Valeur P	-	-	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. a-c Différentes lettres en exposant dans la même colonne indiquent des différences significatives entre les échantillons.

La résistance à la traction, telle que prévue par le modèle de régression (**Tableau 6**), a été significativement ($p < 0,05$) influencée par les termes linéaires et quadratiques de l'OPP. Le coefficient du terme de premier ordre dans l'Éq. 2 (après exclusion des termes non significatifs) (Tableau 4) indique que la résistance à la traction augmentait avec l'augmentation de la teneur en OPP. Le modèle explique 81,53% de la variabilité de la réponse ($R^2 = 0,8153$).

Le graphique de la surface de réponse de la **Figure 25b** illustre de manière similaire ces tendances. Une augmentation de l'OPP correspondait à une augmentation de la résistance à la traction. À de faibles concentrations d'OPP, la résistance à la traction du film diminue en raison de facteurs tels qu'une mauvaise compatibilité entre l'amidon et l'OPP, une perturbation de la matrice d'amidon et une fragilité accrue. Cependant, à mesure que la teneur en OPP augmente, la résistance à la traction s'améliore en raison d'une meilleure adhérence inter faciale, d'une matrice polymère renforcée et d'une résistance accrue à la déformation. Ceci suggère l'existence d'une concentration optimale d'OPP où la résistance à la traction du film est maximisée (**Figure**

25a). Cette amélioration peut être attribuée à deux facteurs potentiels : (1) la formation de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires, conduisant à un réseau rigide et continu au sein de la matrice du film ; et (2) la présence de nombreux groupes oxygène (O) et hydroxyle (OH) dans la structure de la quercétine de l'OPP. Ces groupes fonctionnels peuvent établir des interactions électrostatiques avec les groupes actifs à la fois dans l'amidon et dans l'OPP, favorisant ainsi la cohésion du film et augmentant finalement la résistance à la traction (Jasem odhaib *et al.*, 2024).

Tableau 6: Coefficients codés de régression pour l'équation polynomiale du second ordre représentant la relation entre les réponses et les variables du procédé.

Réponses	Equations	R ²
Y ₁ : Résistance à la traction (MPa)	$Y_1 = -6,56 + 0,184 X_1 - 0,051 X_2 + 0,002494 X_2^2 \dots\dots\dots \text{Eq (2)}$	0,8153
Y ₂ : Allongement (%)	$Y_2 = 681,3 - 14,97 X_1 - 4,44 X_2 + 0,08638 X_1^2 - 0,05974 X_2^2 + 0,0776 X_1 X_2 \dots\dots\dots \text{Eq (3)}$	0,9723
Y ₃ : Biodégradabilité (%)	$Y_3 = -1,1 + 1,132 X_1 - 0,440 X_2 - 0,00798 X_1^2 + 0,00522 X_2^2 \dots\dots\dots \text{Eq (4)}$	0,9542

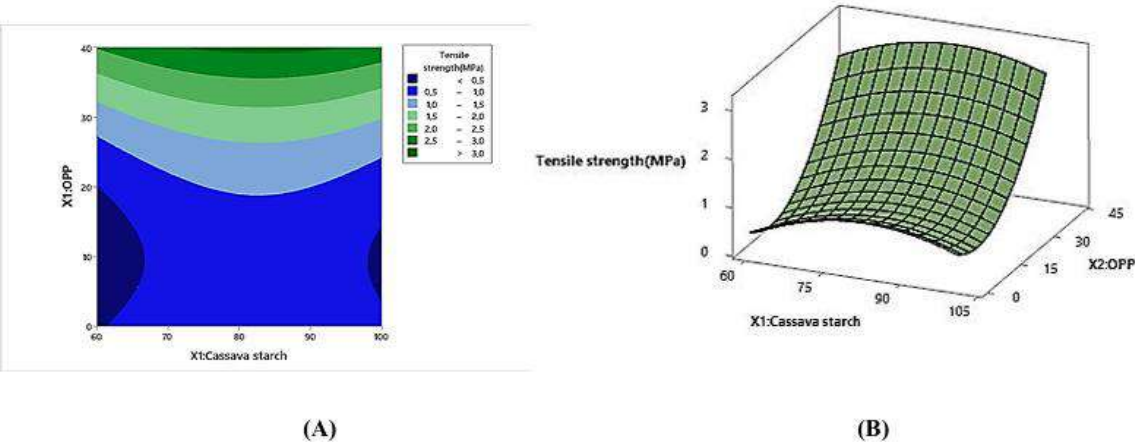


Figure 25: Effet de l'amidon de manioc (x1) et de la OPP (X2) sur la réponse de résistance à la traction ; contour de surface (A) et graphiques tridimensionnels (B).

3.2.3. Effet de l'amidon de manioc et de la poudre d'épluchures d'oignon sur l'allongement du film

L'allongement des bioplastiques a également varié significativement entre les manipulations, allant de 14,09% à 97,06% (**Tableau 5**). Alqahtani *et al.*(2021) et Ayyubi *et al.*(2022) ont également identifié des tendances similaires pour des films à base d'amidon de maïs renforcés respectivement par des noyaux de dattes et du chitosane/amidon de manioc/PVA/glycérol brut. L'allongement le plus important a été observé lors de la manipulation avec la teneur la plus

élevée en amidon de manioc (100%), suggérant que l'amidon de manioc contribue à la ductilité du bioplastique.

Le modèle de régression (**Tableau 6**) a révélé que l'allongement était significativement influencé ($p < 0,05$) par les termes linéaires et quadratiques de la concentration en amidon de manioc (X1) et en OPP (X2), ainsi que par leur interaction. Le modèle expliquait 97,23% de la variation de l'allongement ($R^2 = 0,9723$).

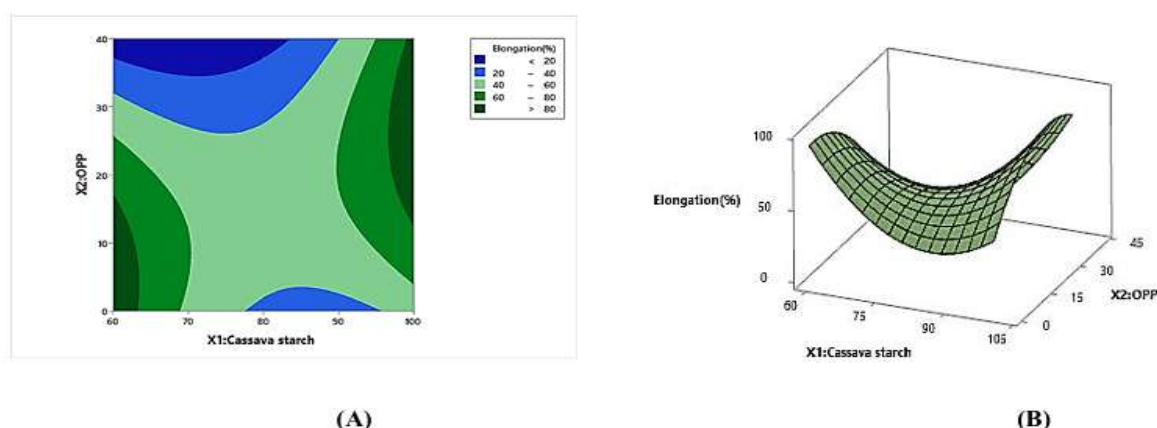


Figure 26: Effet de l'amidon de manioc (x1) et de la OPP (X2) sur la réponse d'allongement ; contour de surface (A) et graphiques tridimensionnels (B).

Les coefficients du terme de premier ordre dans l'Éq. 3 indiquent que l'allongement augmentait avec la teneur en amidon de manioc mais diminuait avec la teneur en OPP. De plus, l'amidon de manioc présentait un effet quadratique négatif, tandis que l'OPP montrait un effet quadratique positif sur l'allongement du film ($p < 0,05$). Une interaction positive entre l'amidon de manioc et l'OPP a également eu un impact sur l'allongement du film (**Tableau 5**). La relation entre l'amidon de manioc, la teneur en OPP et l'allongement est visualisée à la **Figure 26**.

Nos films ont présenté une réduction de l'allongement avec l'augmentation de la teneur en OPP. Cette tendance est cohérente avec les résultats d'Adilah *et al.* (2018) et de Piñeros-Hernandez *et al.* (2017) qui ont rapporté une réduction de l'allongement avec des concentrations accrues d'extrait de noyau de mangue dans des films composés d'isolat de protéine de soja et de gélatine de poisson, et de romarin dans des films d'amidon de manioc, respectivement.

L'épluchure d'oignon est une riche source de mono- et polysaccharides, y compris des fructo-oligosaccharides, de la pectine gélifiante et une faible quantité de fibres alimentaires à base de lignine, ainsi que des composés odorants présentant une activité biologique (Osojnik Črnivec *et al.*, 2021). Ces glucides agissent probablement comme des plastifiants, contribuant à la

diminution observée de l'allongement (Martelli *et al.*, 2013). Les résultats de la présente étude suggèrent un rôle plastifiant pour les glucides et les composés bioactifs présents dans les films d'amidon de manioc incorporant de l'OPP.

3.2.4. Effet de l'amidon de manioc et de la poudre d'épluchures d'oignon sur la biodégradabilité du film

La biodégradabilité des bioplastiques a varié de 25,21% à 38,38% (**Tableau 5**, **Figure 27**). Des tendances similaires ont été documentées par Zhao *et al.* (2013) pour un film Amidon/PVA renforcé par des nanoparticules de dioxyde de titane.

Il est intéressant de noter que la biodégradabilité la plus élevée a été observée lors de la manipulation avec la plus faible teneur en poudre d'épluchures d'oignon (0%), suggérant un impact négatif potentiel de la poudre d'épluchures d'oignon sur la biodégradabilité.

Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures menées par Ayyubi *et al.* (2022) et Romero-Bastida *et al.* (2004), renforçant l'impact significatif de la composition sur les caractéristiques mécaniques et la biodégradabilité des films écologiques.

Le modèle de régression (**Tableau 6**) a indiqué que la biodégradabilité était significativement affectée ($p < 0,05$) par les termes linéaires et quadratiques de la teneur en amidon de manioc (X1) et en OPP (X2). Le modèle expliquait 95,42% de la variation de la biodégradabilité ($R^2 = 0,9542$). Les coefficients du terme de premier ordre dans l'Éq. 3 (**Tableau 5**) montrent que la biodégradabilité diminuait avec l'augmentation des niveaux d'amidon de manioc et d'OPP. De plus, l'amidon de manioc présentait un effet quadratique négatif, tandis que l'OPP montrait un effet quadratique positif sur la biodégradabilité du film ($p < 0,05$). La relation entre l'amidon de manioc, la teneur en OPP et la biodégradabilité est visualisée à la **Figure 28**.

L'incorporation d'OPP dans la matrice bioplastique semble légèrement entraver le processus de biodégradation. Cet effet est probablement attribué à une combinaison de facteurs. Premièrement, la présence de composés phénoliques dans l'OPP, connus pour leurs propriétés antimicrobiennes, peut inhiber l'activité enzymatique de la microflore du sol. Deuxièmement, la teneur en cellulose de l'OPP contribue à sa résistance à la dégradation microbienne par rapport aux équivalents à base d'amidon. Alors que l'amidon, qui est constitué d'unités de glucose reliées par des liaisons glycosidiques α -1,4, est facilement hydrolysé par les micro-organismes, les liaisons β -1,4 de la cellulose créent une structure plus récalcitrante, entravant

l'attaque microbienne et ralentissant la biodégradation globale (Alqahtani et *al.*, 2021 ;Torres et *al.*, 2011).

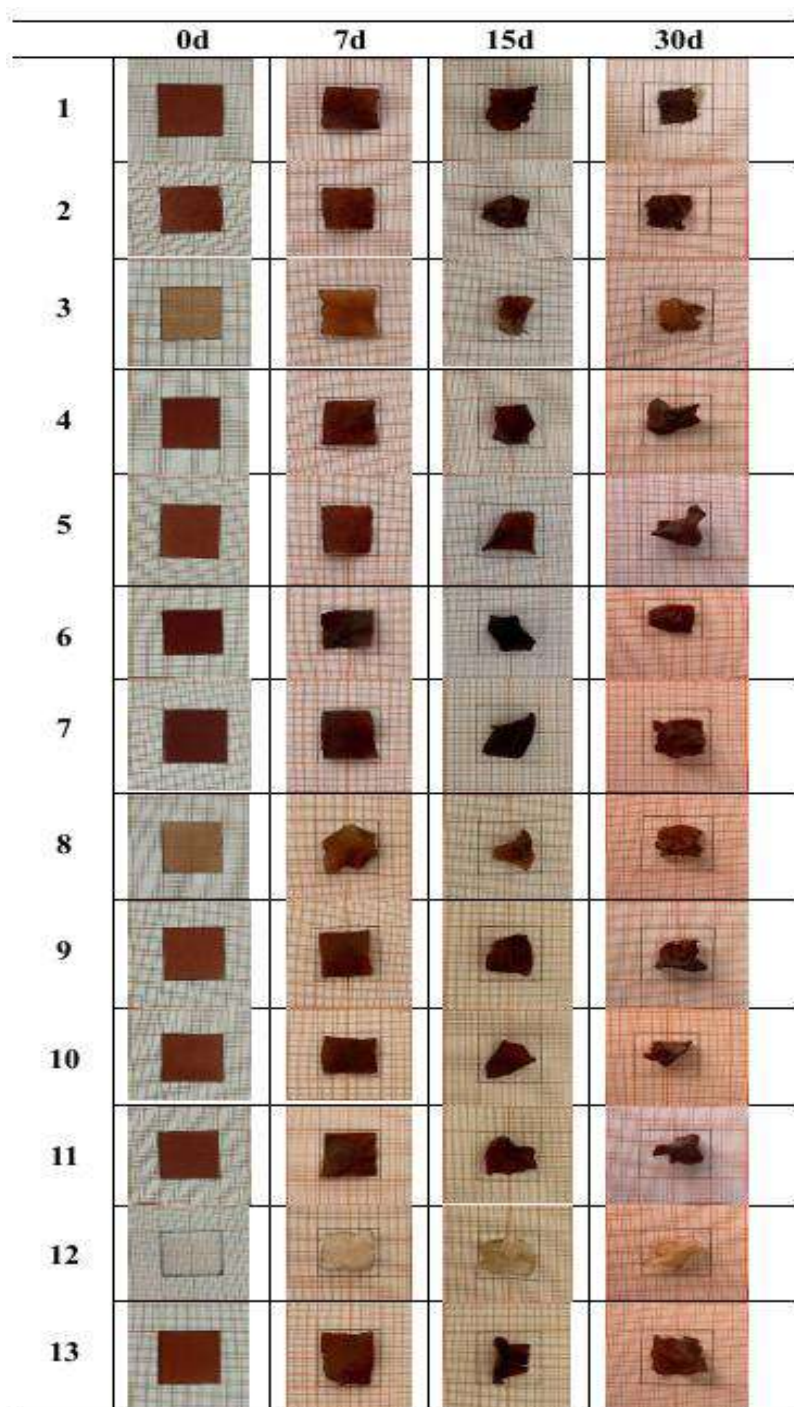


Figure 27: Aspect des films composites après 0, 7, 15 et 30 jours de dégradation.

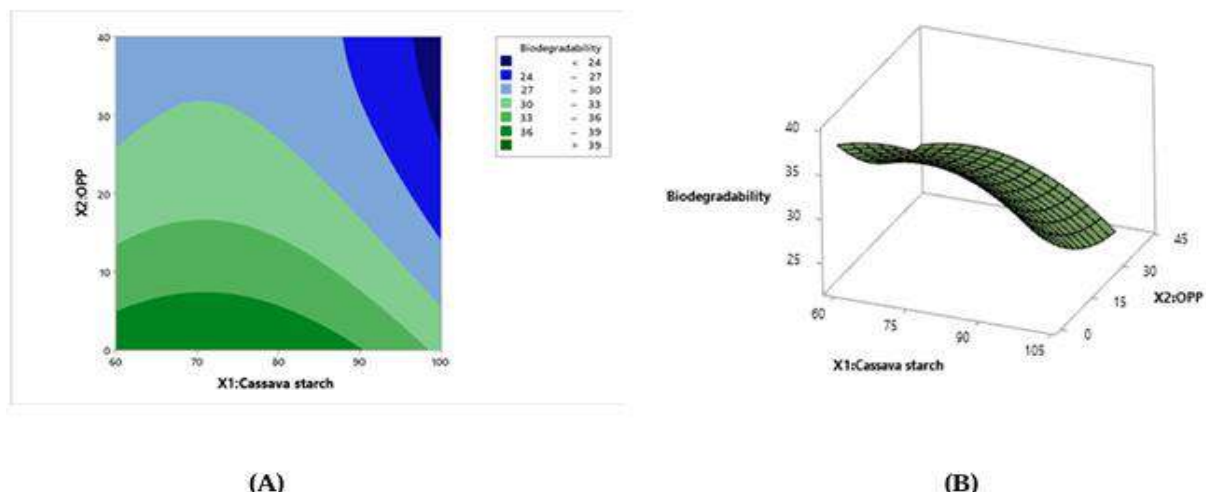


Figure 28: Effet de l'amidon de manioc (x1) et de la OPP (X2) sur la réponse de biodégradabilité ; contour de surface (A) et graphiques tridimensionnels (B).

3.2.5. Optimisation et validation du modèle

La section précédente a développé des modèles mathématiques corrélant la teneur en amidon et en OPP avec les variables de réponse sélectionnées. S'appuyant sur ces modèles, cette section se concentre sur l'optimisation de la composition du composite biodégradable.

Selon Hun et Cennadios (2005), les films biodégradables présentant une résistance à la traction (TS) comprise entre 1 et 10 MPa et un allongement à la rupture (EB) entre 10 et 100% sont considérés comme satisfaisants.

L'optimisation a été menée sur la base de critères spécifiques pour chaque formulation. Pour la Formule 1(1OPP), la résistance à la traction a été maximisée tout en maintenant des valeurs cibles pour l'allongement et la biodégradabilité. La Formule 2 (2OPP) a privilégié la maximisation de la résistance à la traction et de la biodégradabilité tout en minimisant l'allongement. Enfin, la Formule 3(3OPP) visait à maximiser les trois propriétés : résistance à la traction, allongement et biodégradabilité. Ces objectifs d'optimisation ont été mis en œuvre en accord avec les exigences des applications d'emballage alimentaire nécessitant une résistance mécanique élevée. Les expériences de vérification ultérieures, dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 7**, ont démontré une concordance étroite entre les valeurs prédites et expérimentales.

Tableau 7: Valeurs de prédiction et résultats de recherche pour 3 formulations de film biodégradable.

		Variable actuelle		Réponses		
		Amidon de manioc (%)	Poudre de pelures d'oignon (%)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement (%)	Biodégradabilité (%)
Formule1 (1 OPP)	Prédiction	72,066	21,0563	0,99579 ^a	48,8895 ^a	31,8590 ^a
	Vérification	72,066	21,0563	0,9754±0,020 ^a	48,732±0,253 ^a	31,835±0,076 ^a
Formule2 (2 OPP)	Prédiction	77,2803	37,6878	2,7547 ^a	14,1122 ^a	29,1211 ^a
	Vérification	77,2803	37,6878	2,713±0,015 ^a	14,103±0,015 ^a	29,114±0,022 ^a
Formule3 (3OPP)	prédiction	84,5616	27,7373	1,62493 ^a	46,0143 ^a	29,0246 ^a
	Vérification	84,5616	27,7373	1,619±0,070 ^a	46,001±0,002 ^a	29,018±0,009 ^a

3.2.6. Propriétés physico-chimiques

3.2.6.1.Épaisseur

Les propriétés physico-chimiques des biofilms sont illustrées dans le **Tableau 8**. Il indique que l'épaisseur des films développés dans cette étude variait de 0,14 à 0,21 mm. Il est intéressant de noter que les échantillons contenant de l'OPP présentaient une augmentation significative ($p \leq 0,0001$) de l'épaisseur par rapport à ceux fabriqués à partir d'amidon.

Tableau 8: Propriétés physicochimiques (épaisseur, teneur en humidité (MC), solubilité (S) et perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films d'amidon de manioc/OPP).

Films	Epaisseur (mm)	MC (%)	S (%)	WVP × 10 ⁻⁹ [g m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹]
Controle	0,14±0,04 ^c	32,59±0,28 ^a	25,15±1,92 ^a	1,69±0,02 ^c
1OPP	0,18±0,00 ^b	26,21±1,35 ^b	24,04±1,57 ^a	2,16±0,22 ^b
2OPP	0,21±0,01 ^a	20,49±0,16 ^c	24,04±1,22 ^a	2,77±0,43 ^a
3OPP	0,18±0,02 ^b	19,16 ±0,64 ^c	24,10±0,97 ^a	2,23±0,26 ^{a,b}
Valeur p	p < 0,0001	p < 0,0001	0,570	p < 0,0001

Les données sont exprimées en valeurs moyennes ± écarts types. Les valeurs dans chaque colonne avec des lettres différentes (a, b, c, d) sont significativement différentes ($p < 0,05$).

Les films d'amidon étaient généralement les plus minces, tandis que ceux ayant la teneur en OPP la plus élevée étaient les plus épais. La valeur la plus élevée a été observée avec un biofilm dans lequel 37,68 % d'OPP étaient utilisés. Nos résultats concordent avec ceux de (Mohammadi Nafchi *et al.*, 2011) et Hashemi Gahruie *et al.* (2017) pour les films à base d'amidon de sagou et de gomme de graines de basilic. En effet, l'épaisseur du film joue un rôle crucial dans la

performance des revêtements et films biodégradables. Elle influence diverses propriétés telles que la perméabilité, la transparence, les caractéristiques physiques, l'optique et la mécanique (R. S. Singh *et al.*, 2020). L'augmentation de l'épaisseur observée avec les films d'OPP peut s'expliquer par une plus grande quantité de solides dans la solution filmogène et/ou par des interactions entre les groupes fonctionnels du biopolymère et les groupes hydroxyle phénoliques (principalement l'acétate d'éthyle et la quercétine) présents dans les composés bioactifs de l'OPP. Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures de Capitani *et al.* (2016) et Alqahtani *et al.* (2021), qui ont rapporté des tendances similaires d'augmentation de l'épaisseur avec des concentrations plus élevées d'additifs, tels que les sous-produits de chia et les extraits de fruits.

3.2.6.2. Teneur en humidité (MC)

La teneur en humidité des biofilms témoins et OPP est présentée dans le **Tableau 8**. La teneur en humidité variait de 19,16 % à 32,59 % pour les films développés à partir d'amidon de manioc et d'OPP. En particulier, les échantillons contenant de l'OPP avaient une teneur en humidité inférieure à celle du témoin. Des observations similaires ont été rapportées précédemment par Pirsia *et al.* (2024). Cette diminution de la teneur en humidité peut être attribuée à la présence d'OPP, qui empêche probablement les molécules d'eau de pénétrer dans la matrice du film. La structure plus dense de l'OPP par rapport à l'amidon peut également limiter la formation d'interactions entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyle (OH) de l'amidon.

3.2.6.3. Solubilité dans l'eau (S)

Les valeurs de solubilité des films à base d'amidon de manioc et de OPP variaient de 24,04 à 25,15% (**Tableau 8**). Ceci montre que la solubilité est comparable entre les films contenant de la PEO et les films témoins ($p > 0,05$). Cependant, nous avons noté que l'incorporation de PEO influençait négativement la solubilité. Ce résultat pourrait être lié à l'augmentation de l'hydrophobicité et au renforcement du réseau polymère dans les films développés (Hashemi Gahruie *et al.*, 2017). Cette observation peut également être due à la teneur en composés phénoliques de la PEO, qui peut augmenter l'hydrophobicité, entraînant une réduction de la solubilité du film (Munir *et al.*, 2019). Ces interactions peuvent probablement se produire entre les groupes hydroxyle phénoliques et les groupes carboxyle des polymères du film, limitant l'interaction avec l'eau et conduisant au développement de films résistants (Rodrigues *et al.*, 2020).

3.2.6.4. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP)

La WVP des films, comme le montre le **Tableau 8**, a augmenté significativement avec l'augmentation de la concentration en poudre d'épluchures d'oignon (OPP) par rapport au film témoin ($p < 0,0001$). Cette observation peut être attribuée à la nature hygroscopique et hydrophile de la poudre d'oignon. Essentiellement, la poudre d'oignon dans les films crée davantage de sites avec lesquels les molécules d'eau peuvent interagir, facilitant leur passage à travers le film et augmentant la WVP globale. Nos résultats sont très similaires à ceux d'Azeredo *et al.* (2016) et d'Otoni *et al.* (2014) qui ont observé une augmentation significative de la WVP avec l'incorporation de matériaux hydrophiles.

Les films d'amidon de manioc avec OPP ont montré une augmentation de la WVP avec l'accroissement de la concentration en épluchures d'oignon. L'augmentation observée dans notre étude avec l'incorporation de la solution de OPP pourrait être due à deux facteurs. La OPP elle-même pourrait introduire davantage de groupes hydrophiles dans la matrice du film, facilitant ainsi le passage de la vapeur d'eau. De plus, des films plus épais se sont formés avec une teneur plus élevée en OPP. À mesure que l'épaisseur du film augmente, la distance totale que les molécules de vapeur d'eau doivent parcourir augmente également, ce qui peut contribuer à une légère augmentation de la perméabilité. Cette hypothèse est étayée par des études publiées par Sartori et Menegalli (2016). Les auteurs ont démontré que le transport d'humidité dans les films est principalement influencé par les portions hydrophiles et le rapport hydrophile/hydrophobe global des composants. En termes plus simples, l'incorporation de matériaux hydrophiles tels que la poudre d'oignon affaiblit les propriétés de barrière à l'humidité d'un film.

Les films témoins, dépourvus de poudre d'oignon, présentaient une structure plus dense en raison des fortes interactions entre l'amylose et l'amylopectine pendant le séchage. Ce réseau dense limitait le nombre de groupes hydrophiles disponibles pour interagir avec les molécules d'eau. Inversement, les films contenant de la poudre d'oignon introduisaient davantage de groupes hydrophiles dans la matrice, facilitant la diffusion de la vapeur d'eau à travers le film et augmentant sa perméabilité globale.

3.2.7. Propriétés optiques

Le **Tableau 9** présente les propriétés de couleur et d'opacité des films à base d'amidon de manioc et de OPP. Il indique que les films contenant de la OPP présentent des différences statistiquement significatives ($p < 0,0001$) par rapport au témoin. De plus, la différence de

couleur (ΔE) et l'opacité augmentent avec l'ajout de OPP, ce qui donne des films plus foncés et plus opaques que le témoin.

Des tendances similaires ont été rapportées par Nogueira *et al.* (2019) pour des films d'amidon d'arrow-root contenant des extraits de mûre riches en anthocyanes. Ces films plus foncés et plus opaques pourraient être avantageux pour l'emballage d'aliments sensibles à la lumière, prolongeant potentiellement leur durée de conservation en réduisant les réactions de dégradation induites par la lumière telles que l'oxydation des lipides (Oliveira Filho *et al.*, 2019). En fait, les films de OPP ont montré des valeurs L^* plus faibles (indiquant une diminution de la luminosité), des valeurs a^* plus élevées (plus rouges, probablement en raison de la présence d'anthocyanine dans la OPP) et des valeurs b^* plus élevées (plus jaunes, en raison de la concentration en quercétine). Ces observations sont cohérentes avec les résultats de Moghadam *et al.* (2020) pour des films de haricot mungo et de grenade, qui ont indiqué que la présence d'anthocyanine contribuait à l'aspect plus rouge et moins brillant des films.

Tableau 9: Paramètres de couleur et opacité des films à base d'amidon de manioc et de OPP.

Films	L^*	a^*	b^*	ΔE	Opacité (nm/mm)
Controle	88,93±1,36	-1,06 ±0,15	2,90±0,50	8,60±1,40 ^c	5,40±0,01 ^d
1OPP	54,43±0,89	31,60±1,30	43,73±2,37	67,70±2,34 ^b	6,08±0,00 ^c
2OPP	30,00±1,76	37,73±0,85	32,56±0,55	83,03±0,89 ^a	6,54±0,00 ^a
3OPP	34,80±0,26	41,30±1,47	33,73±2,40	81,39±1,84 ^a	6,46±0,04 ^b
Valeur p	-	-	-	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$

Les données sont exprimées en valeurs moyennes ± écarts types. Les valeurs dans chaque colonne avec des lettres différentes (a, b, c, d) sont significativement différentes ($p < 0,05$).

3.2.8. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films d'amidon de manioc/OPP sont présentées dans le **Tableau 10**. Les résultats ont révélé que les films contenant de la OPP présentaient des améliorations significatives de la résistance à la traction (indiquant une meilleure résistance aux contraintes) par rapport au témoin ($p < 0,0001$). L'allongement à la rupture a également montré une relation complexe avec la concentration en OPP. Bien qu'il ait initialement augmenté avec l'ajout de OPP, une augmentation supplémentaire de la teneur en OPP a entraîné une diminution de

l'allongement. La formulation² (2OPP), contenant 77,28 % d'amidon et 22,72 % de OPP, a présenté la résistance à la traction la plus élevée de tous les échantillons.

Ces observations sont cohérentes avec les recherches antérieures de Munir *et al.* (2019), González *et al.* (2019) et Alqahtani *et al.* (2021), rapportant des tendances similaires dans les propriétés mécaniques des films biodégradables. En particulier, Hun et Cennadios (2005) ont établi des plages acceptables pour la résistance à la traction (1-10 MPa) et l'allongement à la rupture (10-100%) dans les films biodégradables. Nos résultats suggèrent que les films avec une teneur appropriée en OPP peuvent atteindre ces références.

Tableau 10: Propriétés mécaniques des films d'amidon de manioc/OPP.

Films	Résistance à la traction (MPa)	Allongement (%)
Contrôle	0,88±0,00 ^c	38,14±0,00 ^c
1OPP	0,97±0,02 ^c	48,73±0,25 ^a
2OPP	2,71±0,01 ^a	14,10±0,01 ^d
3OPP	1,61±0,07 ^b	46,00±0,00 ^b
Valeur <i>p</i>	<i>p</i> < 0,0001	<i>p</i> < 0,0001

Les données sont exprimées en valeurs moyennes ± écarts types. Les valeurs dans chaque colonne avec des lettres différentes (a, b, c, d) sont significativement différentes (*p* < 0,05).

L'amélioration de la résistance à la traction observée dans les films contenant de la OPP peut être attribuée à la formation de fortes liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces liaisons créent un réseau plus rigide et continu au sein de la matrice du film, imitant potentiellement l'effet de plastifiants tels que les monosaccharides. La OPP étant riche en glucides, notamment en saccharose, fructose et glucose (Bains *et al.*, 2023), elle pourrait contribuer à une résistance à la traction accrue via un mécanisme similaire à celui observé par Zhang et Han (2006) avec des films d'amidon de pois. L'influence de la concentration en OPP sur les propriétés mécaniques observée dans notre étude est parallèle aux tendances rapportées pour d'autres systèmes de films biodégradables incorporant des matériaux tels que l'amidon de sagou, la gélatine bovine et des composants de courge (Nafchi *et al.*, 2013; Lalnunthari *et al.*, 2019). Pris ensemble, ces résultats impliquent que la OPP offre une stratégie prometteuse pour améliorer les performances mécaniques des films biodégradables à base d'amidon.

Les variations observées dans l'allongement à la rupture peuvent s'expliquer par l'interaction entre l'amidon et la OPP. À de faibles concentrations de OPP (Formule 1OPP), une interaction efficace entre les deux composants pourrait faciliter un transfert de contraintes efficace dans tout le film, entraînant un allongement plus élevé. Ceci est cohérent avec les résultats rapportés par Chaichi *et al.*(2017) et Das *et al.* (2018). Cependant, avec une teneur en OPP trop élevée, la structure rigide de la OPP pourrait entraver la mobilité des chaînes dans la matrice du film, entraînant une diminution de l'allongement à la rupture.

3.2.9. Propriétés thermiques

3.2.9.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La **Figure 29** présente les thermo grammes DSC des films amidon-OPP et du film témoin. Tous les échantillons présentent des processus endothermiques bien définis.

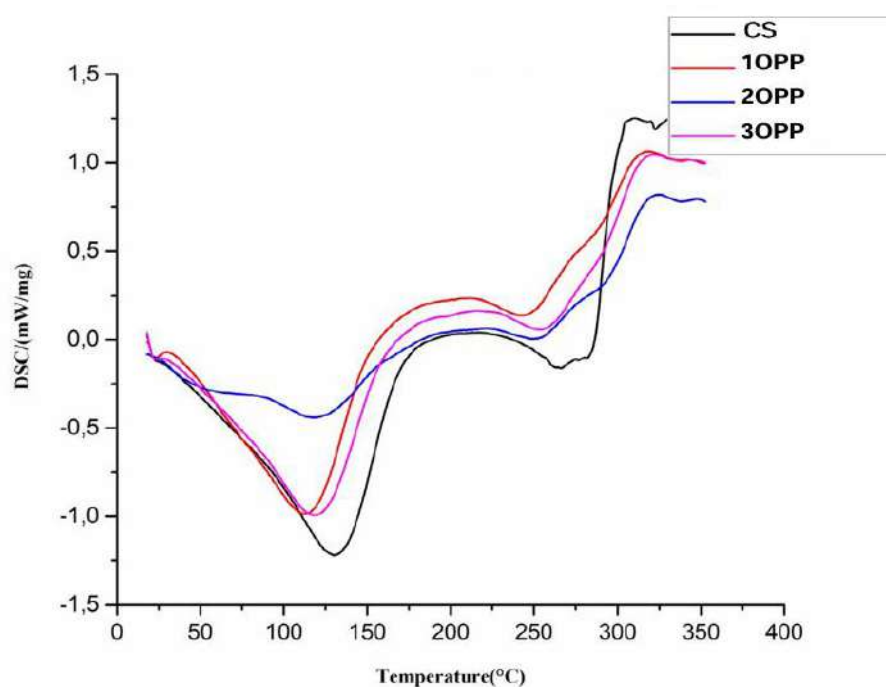


Figure 29: Thermo grammes d'analyse calorimétrique différentielle (DSC) des films d'amidon de manioc/OPP.

Le premier pic, observé entre 70°C et 155°C avec une température de pic (T_m) autour de 110-125°C, correspond à l'évaporation du solvant résiduel (probablement de l'eau) utilisé lors de la préparation du film (Kaya *et al.*, 2018). Ce pic pourrait également être attribué à la fusion des cristaux formés lors de la rétrogradation de l'amidon (Ghasemlou *et al.*, 2011; López-De-Dicastillo *et al.*, 2012). Il est intéressant de noter que les échantillons contenant de la OPP présentaient des températures de fusion plus basses que le film témoin fabriqué à partir

d'amidon seul. Selon la littérature, certains additifs ou composants peuvent abaisser la température de fusion des thermoplastiques (Rachtanapun et Tongdeesoontorn, 2009; Mathew et *Å*, 2008). Un deuxième pic endothermique large, observé autour de 175°C dans tous les échantillons, est également associé à la fusion de la phase cristalline de l'amidon (Bergo *et al.*, 2008). Néanmoins, la température maximale de ce processus n'est pas clairement définie. Enfin, le troisième processus endothermique implique la dégradation thermique de l'amidon (Td) (Shogren *et al.*, 1993; Reddy, 2009). Dans tous les cas, les films ont résisté à des températures allant au moins jusqu'à 245°C avant de se décomposer. Ces valeurs de décomposition sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour les films d'amidon fortement plastifiés (Bergo *et al.*, 2008). La dégradation elle-même est très probablement due à la décomposition des groupes CH₂OH dans l'amidon (Martínez-camacho *et al.*, 2010). Sur la base des propriétés thermiques observées dans l'analyse DSC, les films d'amidon contenant de la OPP semblent appropriés comme revêtements pour divers produits alimentaires soumis à des températures de cuisson inférieures à 245°C.

3.2.9.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes ATG de la **Figure 30** montrent trois phases distinctes de perte de masse pour tous les films amidon-

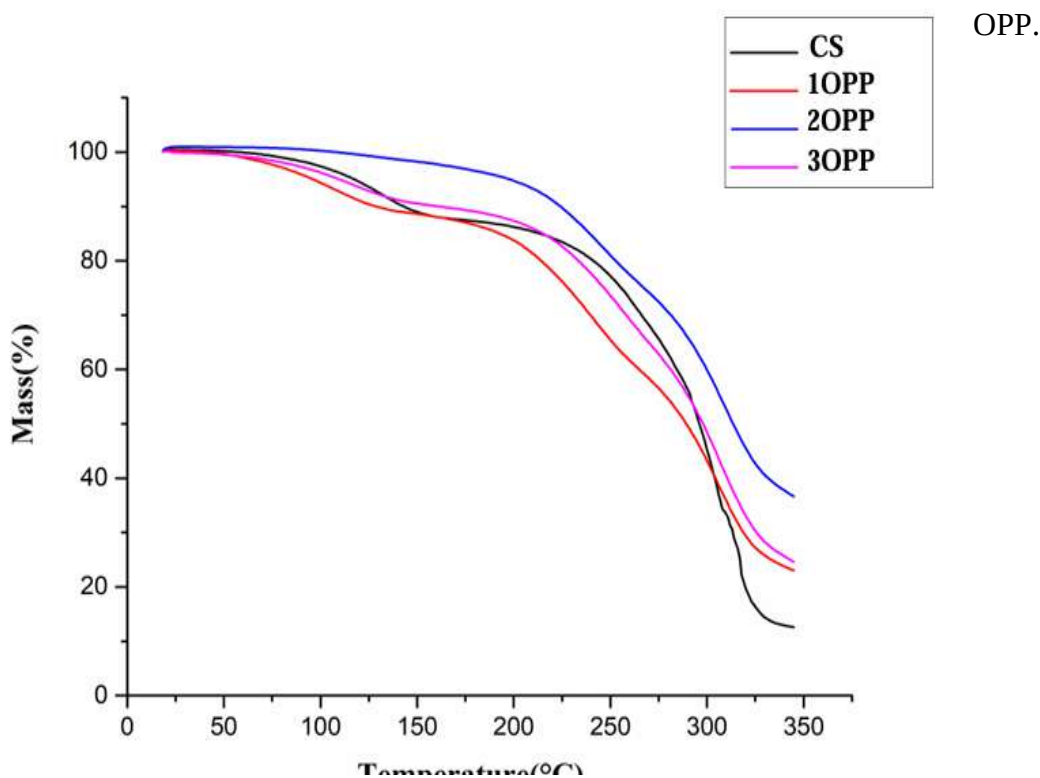


Figure 30: Thermo grammes d'analyse thermogravimétrique (ATG) des films d'amidon de manioc/OPP.

La perte de masse initiale observée en dessous de 100°C correspond à l'évaporation des molécules d'eau libres absorbées dans le film. Dans la deuxième phase, entre 200°C et 300°C, la perte de masse est attribuée à la perte d'eau liée et potentiellement à l'évaporation du glycérol, s'il est présent comme plastifiant dans le film. Enfin, la perte de masse substantielle se produisant entre 300°C et 350°C indique que les groupes fonctionnels des chaînes polymères du film se sont dépolymérisés, décomposés et fragmentés. Ces observations sont cohérentes avec celles décrivant les schémas de dégradation thermique observés dans les films à base de chitosane/pectine (Jovanović *et al.*, 2021), ainsi que dans les films bio-nanocomposites amidon-chitosane-nanoargile (Jha, 2020).

La masse résiduelle après dégradation thermique donne des indications sur la stabilité thermique des films. Comme le montre la **Figure 30**, le film témoin avait une masse résiduelle de 12%, tandis que les films contenant de la OPP présentaient des valeurs significativement plus élevées (1OPP : 22%, 2OPP : 35%, 3OPP : 23%). Notamment, le film contenant la concentration en OPP la plus élevée (2O) a montré la masse résiduelle la plus élevée (35%). Les observations ci-dessus suggèrent que l'incorporation de OPP améliore la stabilité thermique des films d'amidon. Cette amélioration pourrait être attribuée à la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupes fonctionnels présents dans la OPP et la matrice d'amidon. Ces liaisons hydrogène sont susceptibles de créer un réseau plus rigide et thermiquement stable au sein du film.

3.2.10. Structure chimique et cristalline

3.2.10.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR utilisée pour étudier les interactions entre les composants des films composites d'amidon est illustrée à la **Figure 31**. L'analyse a confirmé la présence à la fois d'amidon de manioc et de OPP dans la structure du film en identifiant leurs groupes fonctionnels caractéristiques.

Le spectre FTIR du film d'amidon témoin présentait un pic à 3271 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation O–H. De plus, des pics à 2932 cm^{-1} , 1653 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} et 1333 cm^{-1} ont été attribués respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons –CH₂– et C–H, des liaisons C–O alcooliques, des liaisons C–C et des liaisons C–O acides, tandis que les pics à 1150 cm^{-1} et 989 cm^{-1} ont été attribués aux vibrations C–O. Dans les spectres des films contenant de la OPP, un nouveau pic est apparu à 2360 cm^{-1} , probablement dû aux vibrations

d'élongation des fibres et des composés phénoliques présents dans l'épluchure d'oignon. Notamment, par rapport au film témoin, tous les pics des films composites contenant de la OPP ont été déplacés vers des nombres d'ondes plus élevés ou plus faibles. Ceci suggère la présence d'interactions électrostatiques entre les différents composants du film composite. Des résultats comparables ont également été rapportés par Roy et Rhim (2020) et Yang *et al.* (2023) dans leurs études sur des films de carboxyméthylcellulose (CMC) et de CMC modifiée à la quercétine, ce qui soutient la validité de nos résultats.

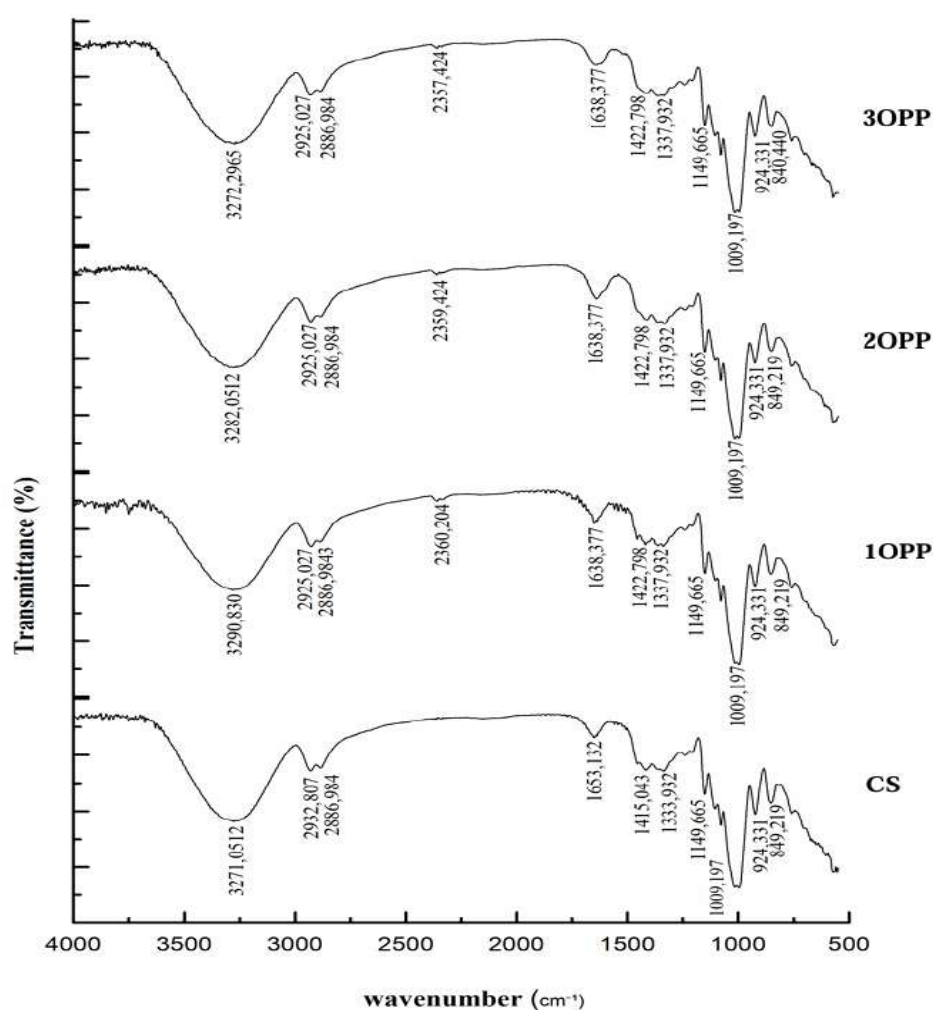


Figure 31: Spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des films d'amidon de manioc/OPP.

3.2.10.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure 32** présente les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des films examinés. Ces diagrammes suggèrent une structure cristalline complexe, ressemblant potentiellement au

type B-V caractéristique des amidons de tubercules. Le spectre DRX du film d'amidon témoin a montré un large pic autour de 20° (2θ), indiquant une structure amorphe. En revanche, les amidons de tubercules typiques présentent une structure cristalline de type B. L'introduction de OPP est censée perturber la structure cristalline ordonnée de l'amidon. La présence de OPP dans les films (désignés 1OPP, 2OPP, 3OPP) est mise en évidence par l'apparition de pics supplémentaires dans leurs spectres DRX par rapport au film témoin. Ces nouveaux pics, situés à des valeurs 2θ de 10° et 27° , peuvent être attribués à la présence de quercétine, un composant majeur de l'épluchure d'oignon (Wangsawangrung *et al.*, 2022). De plus, les pics à 17° et 23° correspondent probablement aux fibres de cellulose présentes dans la OPP (Oun et Rhim, 2020). De plus, les variations d'intensité des pics observées à 10° , 20° et 30° peuvent refléter les différentes concentrations de OPP incorporées dans les films d'amidon.

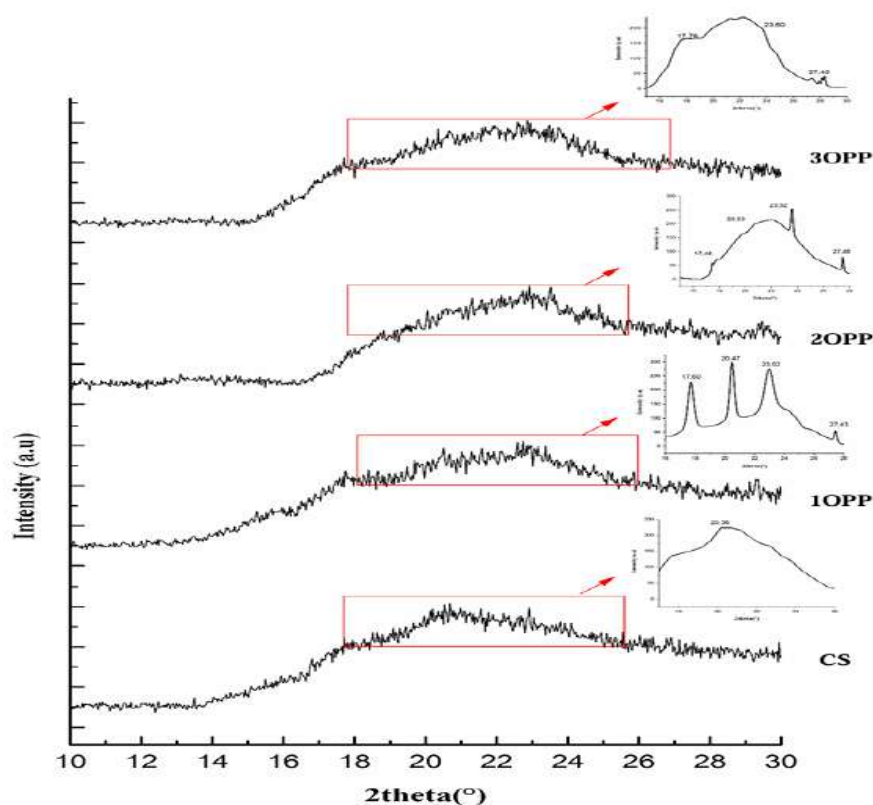


Figure 32: Spectres de diffraction des rayons X (DRX) des films d'amidon de manioc/OPP.

3.2.11. Propriétés microstructurales

Le profil MEB des biofilms de OPP est illustré à la **Figure 33a**. Le film témoin sans OPP présente une surface lisse et continue, sans fissures, ruptures ni ouvertures. Cette matrice continue est probablement associée aux propriétés d'élongation du film. D'autre part, les images

MEB des films contenant de la OPP ont révélé la présence de particules de OPP de taille micrométrique intégrées à la surface du film. De plus, la distribution de ces particules apparaît hétérogène dans tout le film. Des résultats similaires ont été rapportés par Pirsá *et al.* (2024) pour des films biodégradables contenant des déchets d'épluchures d'oignon rouges.

L'analyse EDX, présentée à la **Figure 33b**, confirme la présence de carbone et d'oxygène comme éléments principaux dans les films. L'incorporation de OPP est évidente sous la forme de petites particules rondes ou ovales dans la matrice du film d'amidon. Ces éléments proviennent vraisemblablement des composants amylose et amylopectine de l'amidon et des composés phénoliques abondants dans les épluchures d'oignon. Il est intéressant de noter, cependant, que ces composés contribuent à la résistance et à la durabilité du film.

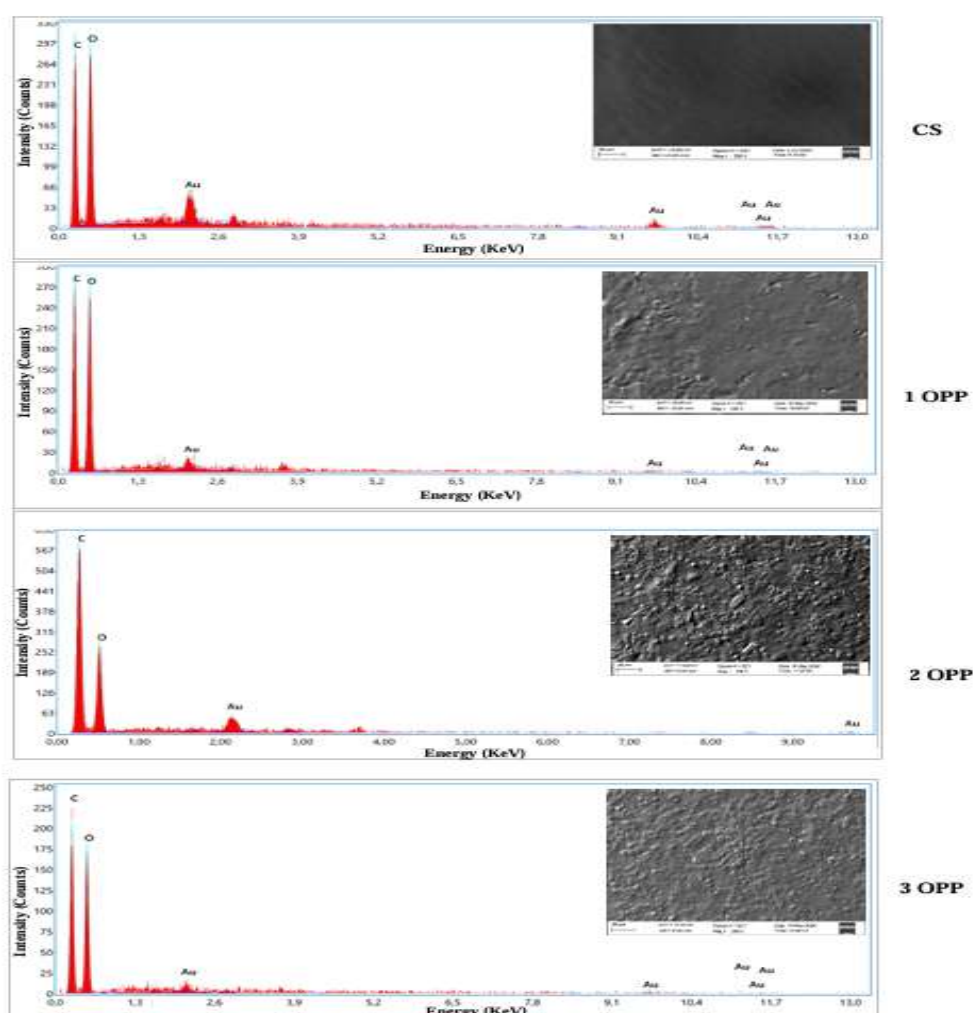


Figure 33: (a) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et (b) spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) des films d'amidon de manioc/OPP.

3.2.12. Test de biodégradabilité

Les résultats du test de biodégradabilité sont résumés dans le **Tableau 11**. Le film témoin a présenté la biodégradabilité la plus élevée (38,39%). En revanche, les films contenant de la OPP ont affiché une biodégradabilité légèrement inférieure, allant de 29,01% à 31,83%. Notamment, la formulation 1OPP, avec la plus faible teneur en épiluchures d'oignon, a démontré la biodégradabilité la plus élevée parmi les films contenant de la OPP. L'incorporation de PEO semble légèrement entraver le processus de biodégradation. Ceci peut être attribué à la présence de composés phénoliques, qui sont considérés comme de puissants agents antimicrobiens (inhibant l'activité enzymatique du microbiote du sol).

Tableau 11: Biodégradabilité des films à base d'amidon de manioc et de OPP.

Films	Biodégradabilité (%)
Contrôle	38,39±0,03 ^a
1OPP	31,83±0,07 ^b
2OPP	29,11±0,02 ^c
3OPP	29,01±0,00 ^c
Valeur <i>p</i>	<i>p</i> < 0,0001

Les données sont exprimées en valeurs moyennes ± écarts types. Les valeurs dans chaque colonne avec des lettres différentes (a, b, c, d) sont significativement différentes (*p* < 0,05).

3.2.13. Propriétés antimicrobiennes

L'activité antimicrobienne des films à base d'amidon de manioc/OPP contre *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Bacillus cereus* est illustrée dans le **Tableau 12**. Comme prévu, le film témoin d'amidon de manioc n'a montré aucune efficacité antibactérienne contre les micro-organismes testés, ce qui correspond aux résultats antérieurs qui corroborent la nature inerte des films d'amidon de manioc pur (do Evangelho *et al.*, 2019).

En revanche, les films incorporant de la peau d'oignon ont présenté une activité antimicrobienne, en particulier contre *Pseudomonas aeruginosa* (films 2OPP et 3OPP) et *Escherichia coli* (film 1OPP). Ces résultats corroborent des recherches antérieures soulignant les propriétés antimicrobiennes des extraits d'oignon contre ces pathogènes (Osojnik Črnivec *et al.*, 2021). Il est à noter que si des concentrations élevées de peau d'oignon augmentaient l'inhibition de *Pseudomonas aeruginosa*, une efficacité optimale contre *Escherichia coli* a été

observée à une concentration plus faible (film 1OPP). Ceci suggère une interaction complexe entre la concentration de peau d'oignon et l'activité antibactérienne, potentiellement influencée par des facteurs bactériens tels que la réponse au stress et les divers composés antimicrobiens présents dans l'extrait d'oignon.

Les propriétés antibactériennes de la peau d'oignon sont principalement attribuées à sa teneur en polyphénols, dont il a été démontré qu'ils exercent des effets antimicrobiens par de multiples mécanismes, notamment l'inhibition enzymatique, la perturbation membranaire et le stress

Tableau 12: Activité antimicrobienne (zone d'inhibition en mm) des films de OPP contre les micro-organismes testés.

Films	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
Controle	0,0±0,0 ^c	0,0±0,0 ^c	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b
Formula 1 (1OPP)	0,0±0,0 ^c	8,06±0,04 ^c	7,216±0,02 ^a	0,0±0,0 ^b
Formula 2 (2OPP)	0,0±0,0 ^c	11,036±0,03 ^b	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b
Formula 3 (3OPP)	0,0±0,0 ^c	0,0±0,0 ^a	0,0±0,0 ^b	0,0±0,0 ^b
Valeur P	$p > 0,05$	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$	$p > 0,05$

Les données sont exprimées en valeurs moyennes ± écarts types. Les valeurs dans chaque colonne avec des lettres différentes (a, b, c, d) sont significativement différentes ($p < 0,05$).

3.3. Caractérisation des étiquettes intelligente détectrice de pH

3.3.1. Teneur totale en composés phénoliques et en flavonoïdes

La teneur totale en composés phénoliques (TPC) des films de OPP est présentée dans le **Tableau 13**. Étant donné que l'amidon est intrinsèquement dépourvu de composés bioactifs, l'augmentation significative ($p < 0,05$) de la TPC avec l'augmentation des niveaux d'incorporation de OPP est attribuée aux composés phénoliques présents dans l'épluchure d'oignon. Le film de la formule 2 (2OPP) a présenté les valeurs de TPC les plus élevées, tandis que le film de la formule 1 (1OPP) a affiché les plus faibles ($p < 0,0001$) comme mentionné dans le **Tableau 13**.

Cette corrélation positive entre la TPC et la teneur en OPP souligne le rôle de l'épluchure d'oignon en tant que riche source de composés phénoliques. Nos résultats s'alignent sur des études antérieures de Kumar *et al.* (2019) et Medeiros Silva *et al.* (2020), qui ont démontré que

l'incorporation d'extraits de plantes peut améliorer la teneur en composés bioactifs et les propriétés antioxydantes des films. Compte tenu de leur activité antioxydante inhérente, les films amidon-OPP sont prometteurs pour les applications d'emballage qui nécessitent une protection contre l'oxydation.

Tableau 13: Teneur totale en composés phénoliques (TPC), teneur totale en flavonoïdes (TFC), activité de piégeage des radicaux ABTS et DPPH des films d'amidon de manioc/OPP.

Films	DPPH (%)	ABTS (%)	TPC (ug/ml)	TFC(ug/ml)
Contrôle	12,95± 0,02 ^b	42,94± 0,14 ^c	63,70± 1,92 ^b	15,97± 3,24 ^c
Formule 1 (1OPP)	23,28± 3,30 ^b	88,37± 0,51 ^b	97,82± 2,22 ^a	29,65± 3,83 ^{bc}
Formule 2 (2OPP)	87,49±8,54 ^a	90,59± 0,59 ^a	109,39± 2,06 ^a	88,54±3,09 ^a
Formule 3 (3OPP)	66,61±13,75 ^a	89,02 ± 0,79 ^b	102,33± 9,85 ^a	43,81± 1,62 ^b
Valeur p	<i>p</i> < 0,0001	<i>p</i> < 0,0001	<i>p</i> < 0,05	<i>p</i> < 0,0001

Les données sont exprimées en valeurs moyennes ± écarts types. Les valeurs dans chaque colonne avec des lettres différentes (a, b, c, d) sont significativement différentes (*p* < 0,05).

La teneur totale en flavonoïdes (TFC) des films de OPP est également présentée dans le **Tableau 13**. L'incorporation de OPP a significativement amélioré (*p* < 0,0001) la TFC des films. La même tendance a été observée pour la TFC et la TPC. L'augmentation significative de la TPC et de la TFC avec l'augmentation de la teneur en OPP peut être attribuée à la présence de composés bioactifs et de composés phytochimiques, notamment la quercétine et les flavonoïdes, qui sont abondants dans l'épluchure d'oignon (Pérez-Gregorio *et al.*, 2010). Cette amélioration s'aligne sur des recherches antérieures démontrant que l'incorporation d'ingrédients bioactifs d'origine végétale, tels que ceux trouvés dans l'épluchure d'oignon, augmente la teneur en composés phénoliques et en flavonoïdes des films (Akcan *et al.*, 2017). L'impact de la peau d'oignon sur les propriétés antioxydantes des films à base d'amidon de manioc a été étudié en mesurant leur capacité à piéger les radicaux libres DPPH et ABTS (**Tableau 13**).

Les films d'amidon de manioc ont présenté une faible activité antioxydante, d'environ 12,95 % pour le DPPH et 42,94 % pour l'ABTS, probablement due à l'adsorption physique des radicaux libres. Inversement, le film d'OPP a démontré une activité de piégeage des radicaux significativement plus élevée, atteignant 90,59 % et 87,49 % pour l'ABTS et le DPPH, respectivement.

Santos *et al.*(2021) ont précédemment rapporté l'impact positif des déchets d'oignon sur les propriétés antioxydantes des films biodégradables. Nos résultats s'alignent sur les leurs, confirmant le potentiel des matériaux dérivés de l'oignon pour améliorer la capacité antioxydante des matériaux d'emballage.

Les tests ABTS et DPPH sont couramment utilisés pour évaluer la capacité antioxydante des composés hydrophiles et lipophiles, respectivement. Bien que l'extrait d'OPP ait présenté une activité de piégeage de l'ABTS plus élevée, son activité de piégeage du DPPH était plus faible. Cette disparité peut être attribuée à la nature hydrophile des composés bioactifs de l'extrait, tels que l'anthocyanine et les quercétines, qui interagissent plus efficacement avec le radical hydrophile ABTS qu'avec le radical lipophile DPPH(Oliveira Filho *et al.*, 2019).

Ces composés bioactifs piègent efficacement les radicaux libres, contribuant aux propriétés antioxydantes du film et à son potentiel de protéger les aliments emballés contre la dégradation oxydative. Nos résultats soulignent le potentiel des films d'amidon de manioc enrichis en peau d'oignon en tant que matériaux d'emballage actifs prometteurs.

3.3.2. Libération des composés antioxydants à partir du film

La **Figure 34** présente les spectres UV-Vis des films à base d'amidon de manioc et de poudre de peau d'oignon (1OPP, 2OPP, 3OPP) et de leurs solutions d'extrait correspondantes (ext 1OPP, ext 2OPP, ext 3OPP) dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. Les spectres présentent des pics d'absorption distincts dans trois régions. Les bandes d'absorption centrées autour de 260 et 375 nm sont attribuées à la quercétine, tandis que le pic à 530 nm est associé à l'anthocyanine, deux pigments caractéristiques de la peau d'oignon rouge. Ces résultats spectraux s'alignent sur des études antérieures (Ammar *et al.*, 2019;Ummah, 2019)

L'absorbance relativement faible observée dans la région de 530 nm pour tous les échantillons peut être attribuée à la dilution par un facteur 20, indiquant une concentration plus faible d'anthocyanines par rapport à la quercétine. Par conséquent, le pic à 375 nm, correspondant à la quercétine, a été utilisé pour surveiller la cinétique de libération des composants aqueux de la peau d'oignon du film vers la solution. Cette observation est cohérente avec des résultats antérieurs (Thi Nguyen *et al.*, 2022) suggérant une affinité potentielle entre les composés phénoliques et le milieu aqueux.

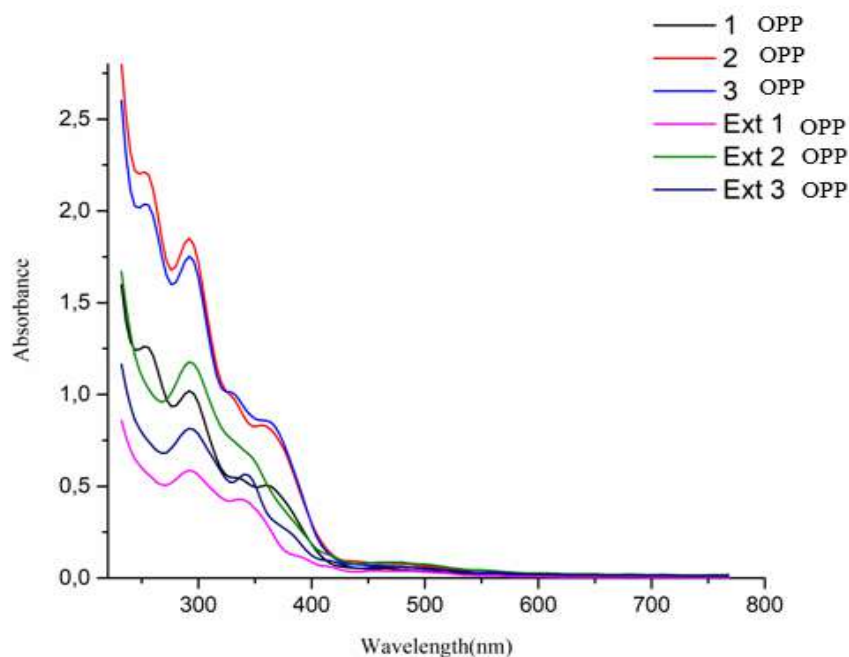


Figure 34: Spectres UV-Vis dans la gamme de 200–800 nm pour l'extrait aqueux de films de OPP (1OPP, 2OPP, 3OPP) et la solution de OPP (ext 1OPP, ext 2OPP, ext 3OPP).

Le **Tableau 14** présente la cinétique de libération des antioxydants à partir des films incorporant de la peau d'oignon (OPP) sur une période de six heures. Une corrélation positive a été observée entre la concentration de peau d'oignon dans la matrice du film et la libération subséquente d'antioxydants. Les films formulés avec des proportions plus élevées de peau d'oignon (Formules 2OPP et 3OPP) ont présenté une libération d'antioxydants significativement améliorée par rapport à la Formule 1. Ces résultats soulignent le potentiel de la peau d'oignon en tant que source prometteuse d'antioxydants naturels pour le développement d'emballages alimentaires fonctionnels avec une qualité de produit améliorée et une durée de conservation prolongée.

Tableau 14: Vitesse de libération des antioxydants des films de OPP dans la solution aqueuse en 6 h.

Films	Libération d'antioxydants (%)
Formule 1 (1OPP)	70,10± 0,00 ^c
Formule 2 (2OPP)	95,03± 0,02 ^a
Formule 3 (3OPP)	83,31± 0,01 ^b
Valeur P	$p < 0,0001$

Les données sont exprimées en valeurs moyennes ± écarts types. Les valeurs dans chaque colonne avec des lettres différentes (a, b, c, d) sont significativement différentes ($p < 0,05$).

3.3.3. Changement de couleur de l'OPP et du film d'OPP à différents pH

Le comportement colorimétrique de l'OPP en fonction du pH a été étudié par spectroscopie UV-Vis et observation visuelle de la couleur dans des solutions tampons allant de pH=1 à 13, et est illustré dans (**Figure 35A et B**). Une corrélation distincte entre le pH et le changement de couleur a été observée, avec une transition du rose-rougeâtre en conditions acides au rose pâle en conditions neutres, et finalement au jaune en conditions alcalines. Ces variations spectrales et colorimétriques sont attribuées aux transformations structurales des anthocyanines, passant de la forme cation flavylum (rougeâtre) à la forme pseudo-base carbinol (grisâtre) et ensuite à la forme chalcone (jaune-verdâtre) à mesure que le pH augmente (Zhang *et al.*, 2019).

Les spectres UV-Vis des solutions d'OPP ont présenté deux bandes d'absorption distinctes pour différentes valeurs de pH. La première bande, située entre 300 et 380 nm (Bande I), est attribuée au fragment cinnamoyle de la structure flavonoïde. La deuxième bande, observée à 240-280 nm (Bande II), correspond au fragment benzoyle. Ces résultats s'alignent sur des études antérieures (Duan, 2014; Catauro *et al.*, 2015).

Une augmentation progressive de l'absorbance a été observée avec l'augmentation des valeurs de pH, ce qui est cohérent avec des résultats antérieurs(X. Zhang *et al.*, 2019). De plus, les valeurs colorimétriques et ΔE des films exposés à différents niveaux de pH ont démontré un changement de couleur clairement dépendant du pH. À mesure que le pH augmentait, la couleur du film s'intensifiait, indiquant une modification structurale des anthocyanines(Capello *et al.*, 2021).

Chayavanich *et al.*(2020) ont étudié la stabilité de films intelligents incorporant de l'anthocyanine de radis rouge dans une matrice de gélatine/amidon. Leurs résultats ont révélé que la stabilité de la couleur de ces films était significativement influencée par la température, avec une stabilité réduite observée à température ambiante par rapport aux conditions réfrigérées. Le film indicateur de couleur a maintenu sa stabilité jusqu'à deux semaines sous réfrigération. De même,(Mohammadalinejhad *et al.*, 2020) ont exploré la stabilité de la couleur de films indicateurs à base de cellulose bactérienne contenant des anthocyanines extraites de fleurs d'*E. amoenum*.

L'immersion des films dans une solution à pH=1 a entraîné une augmentation de la transparence, tandis que le changement de couleur le plus prononcé, caractérisé par un

assombrissement, a été observé à pH=13. Ces résultats démontrent les propriétés sensibles au pH des films d'amidon fonctionnalisés avec de l'OPP, suggérant leur potentiel en tant qu'indicateurs colorimétriques efficaces pour des applications d'emballage intelligent.

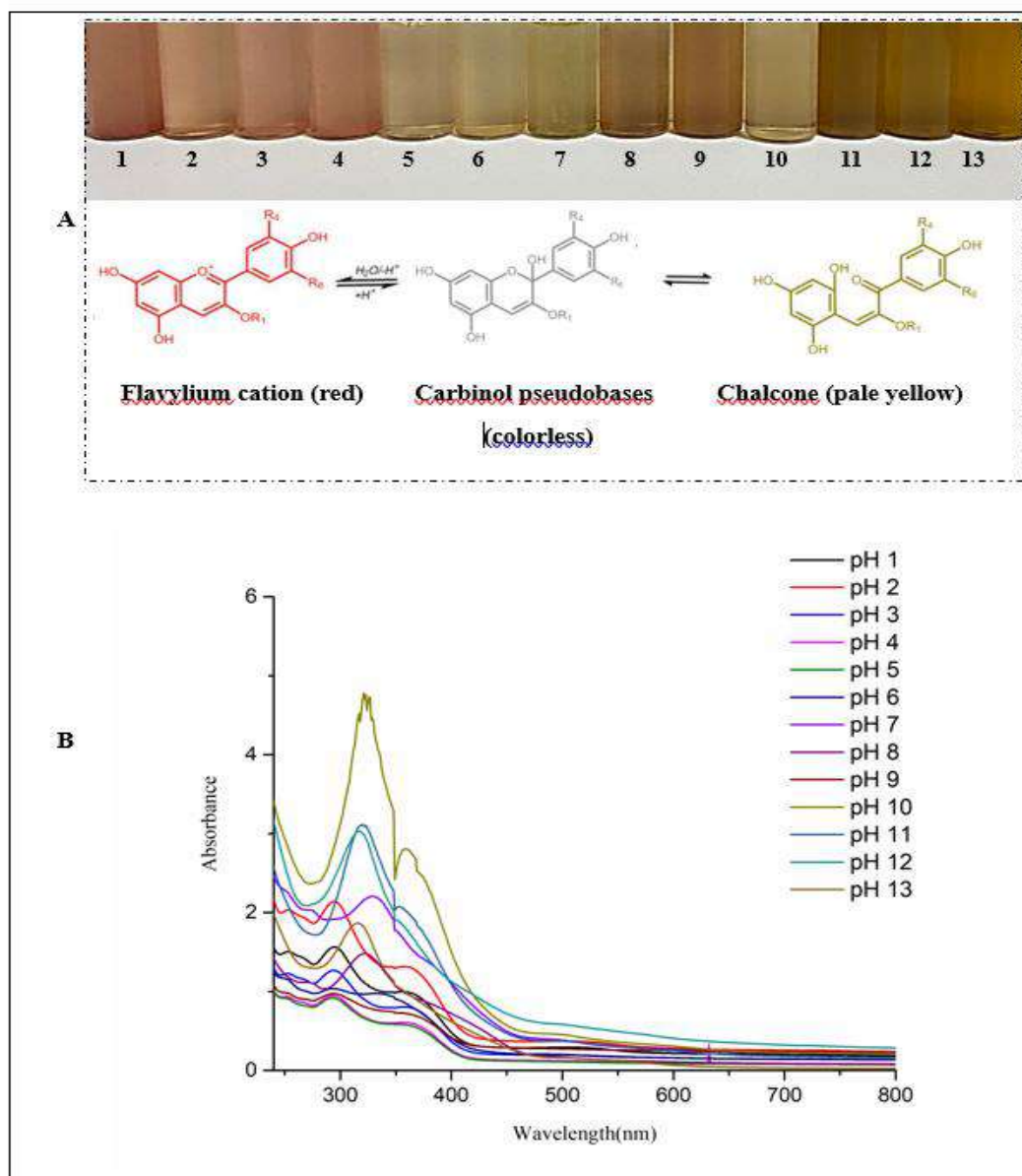


Figure 35: Variations de couleur (A) et spectres UV-Visible (B) de la OPP dans différentes solutions tampons (pH 1 à 13).

Les changements de couleur présentés par les films indicateurs étaient clairement perceptibles à l'œil nu pour des valeurs de pH supérieures à 8. De plus, la valeur ΔE de 84,502 à pH=12 indiquait un changement de couleur significatif facilement détectable même par des observateurs non entraînés. Ces résultats s'alignent sur des études antérieures (Ezati et Rhim,

2020;Capello *et al.*, 2021) et soulignent le potentiel de l'OPP en tant qu'indicateur de pH robuste pour la surveillance de la stabilité des aliments.

3.3.4. Surveillance en temps réel de la stabilité de la viande

La réponse colorimétrique de l'étiquette conçue a été évaluée en surveillant les changements de couleur au fil du temps sur des emballages de viande hachée conservés à 4°C (**Figure 36**).

L'analyse microbiologique a révélé une numération aérobie totale (APC) initiale de 5,4 log UFC/g pour le bœuf haché cru, indicative de son état de stabilité initial (**Tableau 15**). Cependant, une augmentation significative de la charge microbienne a été observée pendant la période de stockage, avec une valeur de APC atteignant 6,26 log UFC/g. Ceci indique une détérioration progressive de la stabilité de la viande hachée. À partir du neuvième jour de stockage, la valeur de la APC a dépassé les limites acceptables pour ce type de produit. Selon la norme NF V01-003 (2004), une valeur de APC de 6,0 log UFC/g est généralement considérée comme le seuil maximal acceptable pour garantir une qualité satisfaisante de la viande hachée.

L'altération de la plupart des aliments protéiques d'origine animale est principalement attribuée à l'activité microbienne. La croissance et le métabolisme microbiens au sein de ces produits peuvent entraîner des modifications du pH, parmi d'autres indicateurs d'altération(Liu *et al.*, 2019). De plus, une augmentation significative ($p < 0,0001$) du pH a été observée dans les échantillons de viande, passant de 6,04 à 9,57 sur la période de stockage de 13 jours (**Tableau 15**). Cette élévation du pH est attribuée à l'accumulation de composés volatils, tels que l'ammoniac et la triméthylamine, résultant de la dégradation des protéines et de la prolifération bactérienne (Jamróz *et al.*, 2019).

De plus, l'élévation du niveau de pH des produits carnés peut provenir à la fois des métabolites microbiens et des enzymes endogènes. Ce changement de pH peut être attribué aux activités métaboliques des micro-organismes présents dans le produit et aux processus enzymatiques se produisant dans le tissu musculaire (Bouaziz *et al.*, 2014).

Le film OPP, présentant la variation de couleur la plus prononcée, a été sélectionné comme indicateur principal pour évaluer la stabilité de la viande de bœuf. Une forte corrélation a été observée entre les changements des valeurs ΔE du film OPP et les variations du pH et des numérations d'UFC de la viande de bœuf. Les films indicateurs OPP ont affiché des réponses

colorimétriques distinctes qui reflétaient avec précision l'évolution de la stabilité de la viande conservée à 4°C, comme le montre la **Figure 37**

Tableau 15: Charge microbienne (Aerobic Plate Count-APC-), différence totale de couleur (ΔE) et pH de la viande de bœuf hachée lors du stockage à 4°C.

Temps destockage (jours)	APC (log CFU/g)	pH	ΔE
0	5,40±0,01 ^c	6,04±0,00 ^d	72,10±0,12 ^e
3	5,31±0,01 ^d	6,15±0,00 ^d	84,52±0,05 ^c
5	5,34±0,00 ^d	6,05±0,00 ^d	71,27±0,02 ^f
7	5,31±0,01 ^d	6,08±0,11 ^d	69,85±0,02 ^g
9	6,18±0,01 ^b	6,84±0,03 ^c	74,06±0,00 ^d
11	6,21±0,00 ^b	8,80±0,11 ^b	87,53±0,02 ^b
13	6,26±0,01 ^a	9,57±0,07 ^a	92,74±0,02 ^a
Valeur P	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$

Les données sont des valeurs moyennes $\pm$ écarts types. Les valeurs dans chaque colonne avec des lettres différentes (a, b, c) sont significativement différentes ($p < 0,05$).

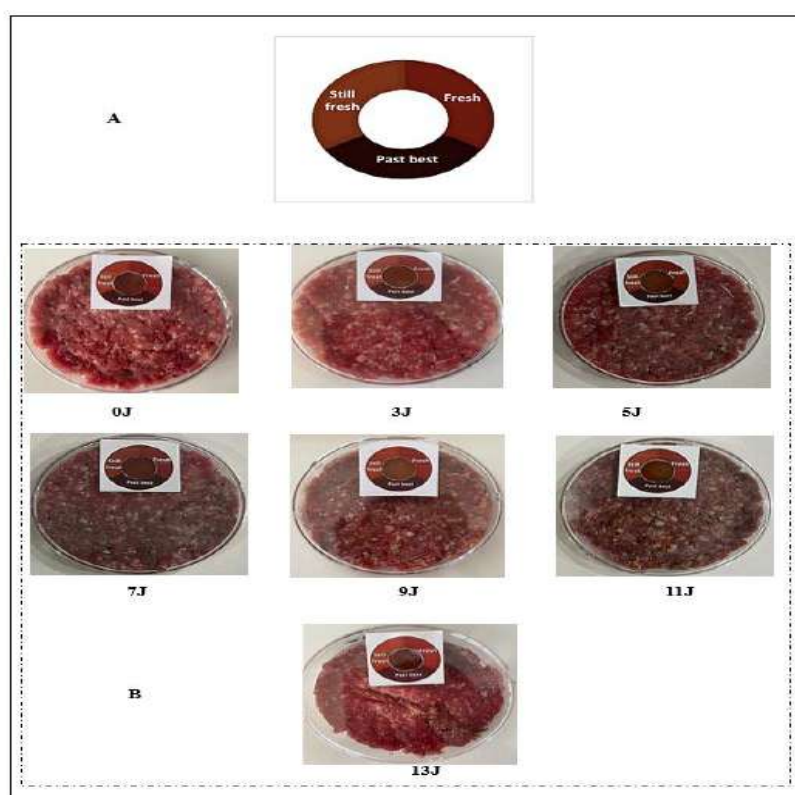


Figure 36: Etiquette de couleur conçue (A) et les changements de couleur survenus dans les étiquettes fixées à l'emballage de viande hachée stockée à 4°C (B).

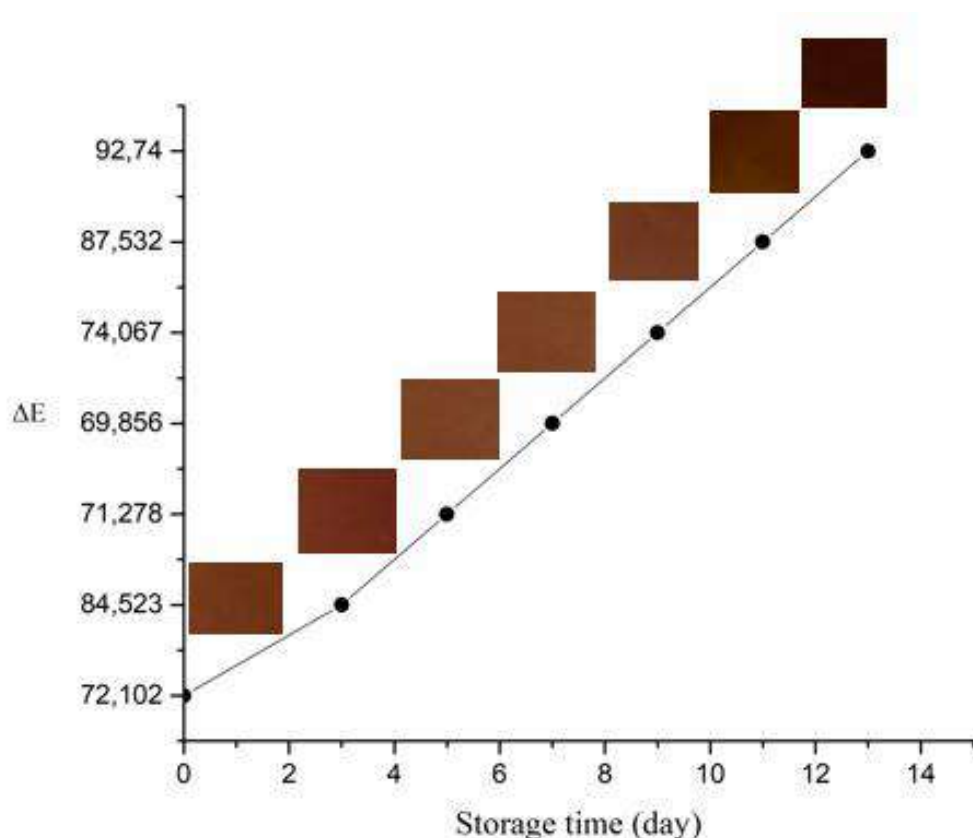


Figure 37: Profil de changement de couleur des étiquettes indicatrices intelligentes à différents intervalles de temps pour le stockage de viande hachée à 4°C.

Une augmentation constante des valeurs ΔE a été observée tout au long de la période de stockage. Initialement, les films OPP présentaient une coloration brune distincte, qui s'est progressivement assombrie pour devenir brun foncé après 13 jours. Les films ont conservé une couleur brun clair au cours des trois premiers jours, coïncidant avec une valeur ΔE de 72,10, indiquant la préservation de la stabilité du bœuf haché pendant cette période. Par la suite, à mesure que l'altération de la viande progressait, la couleur du film est passée au brun, accompagnée d'une valeur ΔE de 87,53 au 11ème jour. Ceci a marqué le début de la dégradation de la viande, visiblement mis en évidence par le changement de couleur du film. La valeur ΔE a encore augmenté pour atteindre 92,74 au 13ème jour, la couleur du film s'intensifiant vers une teinte brun foncé. Ces transformations de couleur s'alignent sur des études antérieures utilisant des anthocyanines de carboxyméthylcellulose/noyaux de datte (Elhadef *et al.*, 2024), qui ont rapporté un changement de couleur similaire allant du jaune-brun clair au brun foncé. L'étiquette développée évalue efficacement et avec précision la de la viande de bœuf.

3.3.5. Conclusion

Ces études ont démontré la fabrication réussie de plastiques biodégradables à base d'amidon/OPP (poudre de pelure d'oignon) par la méthode de coulée. La composition optimale d'amidon et d'OPP a été déterminée à l'aide du logiciel Minitab 19 pour atteindre des propriétés mécaniques souhaitables (résistance à la traction et allongement) tout en considérant la biodégradabilité, avec une forte concordance entre les valeurs prédites et les résultats réels validant l'efficacité de l'optimisation logicielle. L'enrichissement en OPP des films à base d'amidon de manioc a entraîné une augmentation de l'épaisseur et de la WVP, une diminution de la solubilité et de la teneur en eau, une modification des caractéristiques de couleur et une amélioration considérable des propriétés mécaniques et morphologiques, tout en conservant leur biodégradabilité. Ces films enrichis en OPP présentent un potentiel en tant que matériaux de faible coût et faciles à obtenir pour la production de films biodégradables, bien que des recherches supplémentaires sur les conditions de traitement et les applications dans l'industrie alimentaire soient nécessaires. De plus, l'incorporation de poudre de pelure d'oignon dans les films biopolymères à base d'amidon de manioc ouvre des perspectives prometteuses pour le développement de systèmes d'emballage actifs et intelligents innovants, conférant aux films de remarquables capacités antioxydantes, des propriétés antimicrobiennes efficaces et une sensibilité élevée aux variations de pH. L'application réussie de ces films OPP en tant qu'indicateurs visuels pour suivre la détérioration de la viande de bœuf hachée pendant le stockage réfrigéré sur une période de 13 jours confirme leur potentiel en tant qu'indicateurs de stabilité basés sur les changements de couleur induits par la croissance microbienne et les fluctuations de pH, validant le concept de l'emballage intelligent. Ces travaux suggèrent que les plastiques biodégradables à base d'amidon/OPP pourraient potentiellement remplacer les plastiques synthétiques, justifiant des recherches plus approfondies pour optimiser leurs propriétés et élargir leurs applications.

3.4. Caractérisation de film d'amidon de manioc renforcé par des nanoparticules (ZnO) synthétisée à partir de noyaux de dattes (Bio composite 2)

3.4.1. Propriétés physico-chimiques

3.4.1.1.Épaisseur

La mesure de l'épaisseur du film est essentielle pour évaluer les propriétés mécaniques et barrières des films. Les épaisseurs des différents films sont indiquées dans le **Tableau 16**.

Tableau 16: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés physicochimiques et barrière des films d'amidon de manioc.

Films	Epaisseur (mm)	MC (%)	WVP
CS	0,033±0,00 ^b	20,44±0,46 ^a	0,50±0,07 ^b
CS/NP1	0,036±0,00 ^b	10,89±0,67 ^b	0,47±0,01 ^c
CS/NP2	0,038±0,00 ^a	7,42±1,07 ^c	0,46±0,05 ^d
CS/NP3	0,039±0,00 ^a	3,46±0,28 ^d	0,43±0,04 ^e
CS/NP4	0,044±0,00 ^a	3,14±0,08 ^d	0,53±0,00 ^a

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. Différentes lettres en exposant dans la même colonne (a-d) indiquent des différences significatives entre les échantillons. CS : Amidon de manioc ; CS/NP1 : Films d'amidon de manioc contenant 1% de nanoparticule ; CS/NP2 : Films d'amidon de manioc contenant 2% de nanoparticule ; CS/NP3 : Films d'amidon de manioc contenant 3% de nanoparticule ; CS/NP4 : Films d'amidon de manioc contenant 4% de nanoparticule ; MC : Teneur en humidité ; WVP : Perméabilité à la vapeur d'eau (g.mm/ m2.h.kPa).

Le film d'amidon de manioc/nanoparticules contenant 4 % de NP (CS/NP4) présentaient l'épaisseur la plus importante, qui était significativement différente de celle des autres échantillons ($p < 0,05$). L'incorporation de nanoparticules de ZnO dans la solution de film a augmenté la teneur en solides au sein du film, entraînant une augmentation correspondante de l'épaisseur. En revanche, le film d'amidon de manioc avait la teneur en solides la plus faible et était, par conséquent, le plus mince. Anandito *et al.*(2012) ont rapporté que les variations de la concentration des matériaux filmogènes pouvaient contribuer à une épaisseur accrue en augmentant la quantité totale de solides dissous dans le film.

3.4.1.2. Humidité (MC)

La teneur en humidité des films pose un défi important qui limite leur applicabilité. Les teneurs en humidité des films avec différentes concentrations de nanoparticules de ZnO sont détaillées dans le **Tableau 15**. Une augmentation de la concentration de nanoparticules de ZnO a entraîné une réduction de la teneur en humidité des films résultants par rapport à celle du témoin ($p < 0,05$). La diminution la plus prononcée de la teneur en humidité a été observée dans les films d'amidon contenant des nanoparticules de ZnO. Plus précisément, la teneur en humidité du film témoin était de 20,44 %, tandis que le film contenant 4 % de nanoparticules de ZnO présentait une teneur en humidité de seulement 3,14 %. La teneur en humidité réduite observée dans les films d'amidon de manioc contenant des nanoparticules de ZnO par rapport au témoin peut être attribuée à la structure cohésive des films, qui présentent une forte cohésion et moins d'espace disponible. De plus, la plus faible hydrophilie des nanoparticules de ZnO par rapport à la matrice polymère à base d'amidon contribue à cet effet (Alboofetileh *et al.*, 2013).

Des résultats similaires ont été rapportés par Nafchi *et al.*(2012) et Teymourpour *et al.* (2015), qui ont noté une diminution de la teneur en humidité des films nanocomposites à partir de matériaux biodégradables suite à l'incorporation de nanoparticules de ZnO et de dioxyde de titane (TiO₂), respectivement.

3.4.1.3. La perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) est un facteur critique dans l'emballage alimentaire. En minimisant la WVP, nous pouvons réduire efficacement la détérioration des aliments, la croissance microbienne et la dégradation sensorielle. Les résultats ont montré que les valeurs de WVP des films variaient de 0,43 à 0,53 (g-mm/kPa-h-m) (**Tableau 16**). En général, les valeurs de WVP des films CS/NP étaient significativement inférieures à celles du film témoin (sans nanoparticules de ZnO). L'ajout de nanoparticules a eu un effet complexe sur la perméabilité à la vapeur d'eau. Des concentrations plus faibles ont probablement entravé la diffusion de l'eau, tandis que des concentrations plus élevées ont pu induire des changements structuraux qui ont facilité la perméation, comme en témoigne le CS/NP4, ce qui est également conforme à nos expériences précédentes (Chi *et al.*, 2018). À de faibles concentrations de nanoparticules, les nanoparticules de nano-ZnO sont dispersées dans la matrice d'amidon de manioc, augmentant le trajet tortueux de la diffusion de la vapeur d'eau et réduisant par conséquent le taux de transmission de la vapeur d'eau. Cependant, à des concentrations plus élevées, l'agrégation des nanoparticules entraîne la formation de pores, augmentant la perméabilité à la vapeur d'eau, comme observé dans des études précédentes (Caner *et al.*, 2003; Chi *et al.*, 2018). Les images microstructurales des films d'AM contenant 4 % de NP soutiennent également les résultats de la WVP.

3.4.2. Propriétés optiques

Les caractéristiques de couleur et les opacités des films d'amidon de manioc et de nanocomposites correspondants sont présentées dans le **Tableau 17**.

Notamment, l'ajout de nanoparticules de ZnO a montré qu'il influence les propriétés de couleur et l'opacité de tous les films biopolymères analysés. La valeur L* des films d'amidon de manioc/nanoparticules (CS/NP) était significativement inférieure à celle des films d'amidon de manioc qui ne contenaient pas de nanoparticules de ZnO. Cette réduction de la valeur L* peut être attribuée à l'influence des nanoparticules sur la luminosité du film nanocomposite résultant.

Plus précisément, la présence de nanoparticules de ZnO entraîne une diminution de la quantité de lumière réfléchiée par la surface, ce qui se traduit par une opacité accrue du film. Cette observation correspond aux résultats de Nafchi *et al.*(2012), qui ont indiqué une diminution notable des valeurs L^* en présence de nanoparticules d'oxyde de ZnO. De plus, la perméabilité à la lumière à travers les films nanocomposites est influencée par la mobilité des chaînes polymères et l'arrangement spatial des molécules au sein de la matrice, comme l'ont discuté Afifah *et al.* (2018). Les valeurs a^* des films d'amidon de manioc/nanoparticules (CS/NP) étaient significativement plus élevées que celles des films d'amidon de manioc sans nanoparticules. Une augmentation de la concentration de nanoparticules de ZnO au sein du film a entraîné une augmentation correspondante de la valeur a^* , indiquant un déplacement vers une teinte rouge dans le film. Cette observation suggère que l'incorporation de nanoparticules de ZnO a considérablement influencé les propriétés de couleur du film. De plus, la variation de couleur observée dans les films contenant des nanoparticules de ZnO souligne l'impact substantiel de la couleur du matériau de charge sur l'apparence finale du film nanocomposite.

Tableau 17: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés optiques des films d'amidon de manioc.

Films	L^*	a^*	b^*	Opacité
CS	95,25±1.25	-0,03±0.02 ^d	1,29±0,21 ^c	3,69±0,03 ^c
CS/NP1	94,69±2.46	0,01±0.03 ^c	1,38±0,13 ^c	4,01±0,04 ^c
CS/NP2	95,20±0.07	0,04±0.01 ^b	1,35±0,04 ^c	4,30±0,01 ^c
CS/NP3	95,21±0.07	0,05±0.01 ^b	1,56±0,05 ^b	4,43±0,03 ^c
CS/NP4	94,47±0.04	0,09±0.01 ^a	1,88±0,01 ^a	4,48±0,06 ^c

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. Différentes lettres en exposant dans la même colonne (a-d) indiquent des différences significatives entre les échantillons. CS : Amidon de manioc ; CS/NP1 : Films d'amidon de manioc contenant 1% de nanoparticule ; CS/NP2 : Films d'amidon de manioc contenant 2% de nanoparticule ; CS/NP3 : Films d'amidon de manioc contenant 3% de nanoparticule ; CS/NP4 : Films d'amidon de manioc contenant 4% de nanoparticule ; MC : Teneur en humidité ; WVP : Perméabilité à la vapeur d'eau (g.mm/ m2.h.kPa).

De plus, la valeur b^* des films d'amidon de manioc/nanoparticules (CS/NP) est significativement plus élevée que celle des films d'amidon de manioc sans nanoparticules. Cette augmentation peut être attribuée à l'effet de jaunissement des nanoparticules de ZnO lorsqu'elles sont soumises à la chaleur, car leur incorporation modifie les propriétés de couleur du film. Le changement de couleur observé est probablement dû à l'absence de certains atomes d'oxygène dans le réseau cristallin des nanoparticules de ZnO, ce qui entraîne un état d'excès de charge négative qui produit une coloration distincte. Par conséquent, la solution de film nanocomposite initialement claire s'est transformée en un film jaunâtre après séchage. Confirmant cette

observation Vaezi *et al.*(2019) ont rapporté que l'ajout de nanoparticules de ZnO provoquait un changement de couleur du blanc brillant au jaune vif dans les films. La teinte jaune des films nanocomposites contenant des nanoparticules de ZnO se reflète dans les valeurs b^* élevées, qui étaient constamment supérieures à celles des films soumis à d'autres traitements. De plus, comme l'ont noté Beak *et al.*(2017), l'augmentation de la concentration de nanoparticules de ZnO dans le film entraînait une diminution des valeurs L^* , tout en augmentant simultanément les valeurs a^* et b^* .

L'opacité du film a augmenté significativement ($p < 0,05$) avec l'augmentation des concentrations de nanoparticules de ZnO. Cette amélioration de l'opacité est principalement due à la capacité des nanoparticules de ZnO à absorber ou à diffuser la lumière au sein des films nanocomposites (Vejdan, Ojagh, Adeli et Abdollahi, 2016). Une opacité accrue est bénéfique car elle contribue à atténuer les dommages induits par la lumière sur le contenu de l'emballage. Des résultats similaires ont été documentés par Beak *et al.* (2017) et W. Li *et al.* (2017).

La **Figure 38** illustre le pourcentage de transmission de la lumière UV à travers les films nanocomposites à base d'amidon de manioc contenant différentes concentrations de nanoparticules de ZnO. Comme prévu, une augmentation de la concentration de nanoparticules de ZnO dans les échantillons de film a entraîné une diminution significative de la transmission de la lumière UV. L'échantillon témoin présentait le pourcentage de transmission de la lumière UV le plus élevé, tandis que le plus faible était observé dans les films contenant la concentration la plus élevée de nanoparticules de ZnO (4 %). La transmission limitée des rayons UV à travers ces biofilms nanocomposites peut être attribuée à la forte absorption et diffusion de la lumière UV par les nanoparticules de ZnO. Nafchi et Alias (2013) ont démontré que l'incorporation de nanoparticules de ZnO dans des films nanocomposites à base d'amidon restreint efficacement le passage de la lumière UV. De même, Rouhi, Mahmud, Naderi, Raymond Ooi et Mahmood (2013) ont rapporté une réduction de la transmission de la lumière UV à travers des films à base de gélatine de poisson lors de l'ajout de nanobâtonnets de ZnO. Des résultats comparables ont été présentés par Ngo, Dang, Tran et Rachtanapun (2018), qui ont constaté que les films comestibles composés de pectine-alginate contenant des nanoparticules de ZnO présentaient des pourcentages de transmission de la lumière UV inférieurs à ceux des films témoins. Shahabi-Ghahfarrokhi, Khodaiyan, Mousavi et Yousefi (2015) ont également observé des résultats similaires dans leur étude des films biopolymères contenant des nanoparticules de ZnO et de leur impact sur les pourcentages de transmission de la lumière UV.

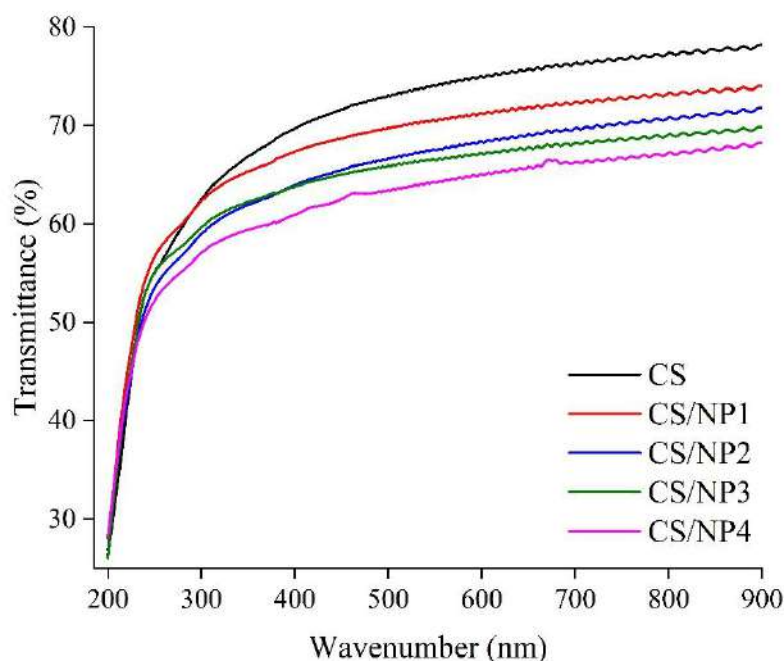


Figure 38: Propriétés de barrière à la lumière des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.

3.4.3. Propriétés mécaniques

Les films CS/NP ont été soumis à des essais mécaniques selon quatre catégories : résistance à la traction, allongement à la rupture, résistance à la rupture et déformation à la rupture. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 18**. L'utilisation de NP de ZnO dans les films d'CS a significativement affecté leurs propriétés mécaniques ($p < 0,05$). La résistance à la traction (TS), l'allongement à la rupture (EAB) et le module de Young (YM) des films CS/NP de ZnO étaient inversement corrélés à la concentration de NP de ZnO. Le film d'CS pur présentait des propriétés mécaniques supérieures, avec une TS de 21,17 MPa, un EAB de 103,84 % et un YM de 11,83 MPa. Inversement, le film incorporant 4 % de NP de ZnO présentait les valeurs les plus faibles pour ces propriétés, avec une TS de 8,53 MPa, un EAB de 101,51 % et un YM de 9,37 MPa. Comme l'ont rapporté Li *et al.* (2009), Kanmani et Rhim (2014) l'incorporation de NP de ZnO dans les films a montré qu'elle influençait négativement leur résistance à la traction et leur module de Young. Ce phénomène peut être attribué à la perturbation de la matrice polymère par les NP de ZnO. La distribution inégale de ces nanoparticules peut créer des points de concentration de contraintes, entraînant une réduction de la densité de réticulation et une diminution consécutive des propriétés mécaniques du film (Leta *et al.*, 2024). De plus Li *et al.* (2009) ont démontré que les NP de ZnO n'améliorent pas la flexibilité des films composites.

Tableau 18: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés mécaniques des films d'amidon de manioc.

Films	TS (MPa)	EAB (%)	YM	BS (N)	BD (mm)
CS	21,17±3,67 ^a	103,84±3,29	11,83±0,74 ^a	1,45±0,35 ^a	0,71±0,12 ^b
CS/NP1	19,70±1,47 ^a	102,91±1,40	9,61±0,56 ^b	1,51±0,30 ^a	0,78±0,18 ^b
CS/NP2	15,32±0,74 ^b	102,37±1,06	9,83±1,12 ^b	1,05±0,16 ^b	0,54±0,06 ^c
CS/NP3	12,18±1,15 ^c	102,70±0,88	6,84±1,02 ^c	1,49±0,34 ^a	0,95±0,11 ^a
CS/NP4	8,53±2,13 ^d	101,51±0,63	9,37±0,59 ^b	0,82±0,09 ^b	0,54±0,10 ^c

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. Différentes lettres en exposant dans la même colonne (a-d) indiquent des différences significatives entre les échantillons. CS : Amidon de manioc ; CS/NP1 : Films d'amidon de manioc contenant 1% de nanoparticule ; CS/NP2 : Films d'amidon de manioc contenant 2% de nanoparticule ; CS/NP3 : Films d'amidon de manioc contenant 3% de nanoparticule ; CS/NP4 : Films d'amidon de manioc contenant 4% de nanoparticule ; TS : Résistance à la traction ; EAB : Allongement à la rupture ; YM : Module de Young ; BS : Résistance à l'éclatement ; BD : Distance d'éclatement.

La force et la distance d'éclatement désignent respectivement la force maximale que la force verticale appliquée à la surface d'un film d'emballage peut supporter jusqu'à la rupture et l'étendue de l'allongement de l'emballage jusqu'au point de rupture. La capacité des matériaux à résister à la rupture est cruciale pour évaluer leur durabilité et leur aptitude à être utilisés dans l'emballage alimentaire. La valeur de la résistance à l'éclatement (BS) du film d'amidon de manioc sans NP a été déterminée à 1,45 N et a augmenté de manière insignifiante avec l'augmentation de la concentration de NP, à l'exception des films d'CS contenant 2 % de NP, ce qui a entraîné une diminution significative. Les valeurs de BS les plus élevées ont été déterminées à 1,51 et 1,49 N pour les films CS/NP1 et CS/NP3, respectivement. Les NP incorporées dans les films d'CS pourraient renforcer la structure jusqu'à 3 %, et ce renforcement a soutenu les films contre la rupture ou le déchirement (Chavan *et al.*, 2024). L'ajout de 4 % de NP aux films d'CS a entraîné la valeur de BS la plus faible (0,82 N). L'augmentation de la concentration de NP dans la structure du film a provoqué l'agglomération de particules à la surface du film, comme on peut le voir clairement dans la microstructure des films. Dans la production de films nanocomposites, l'ajout de nanocharges favorise les structures tridimensionnelles, améliorant ainsi les propriétés mécaniques en limitant le mouvement des chaînes d'amidon. L'incorporation de nanoparticules d'amidon de mil dans des films à base d'amidon a entraîné une augmentation de la force d'éclatement (Chavan *et al.*, 2024). Dans une autre étude, Gujral *et al.* (2021) ont utilisé des nanoparticules d'amidon de pomme de terre comme charges pour produire des films nanocomposites et ont rapporté que les valeurs de BS des films augmentaient avec la concentration de NP. La déformation à l'éclatement (BD) des films a également été significativement affectée par l'augmentation de la concentration de NP. Les valeurs de BD les plus faibles ont été observées pour les films d'CS contenant 2 et 4 % de

NP, tandis que l'ajout de 3 % de NP aux films d CS a entraîné la valeur de BD la plus élevée (0,95 mm).

3.4.4. Propriétés thermiques

3.4.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés thermiques des films CS /NP ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La **Figure 39** illustre les thermogrammes DSC de l'amidon de manioc pur et des composites CS/NP, ainsi que les propriétés de fusion correspondantes.

Lors de l'ajout de NP de ZnO, une diminution notable de la température de transition vitreuse (T_g) a été observée, allant de 92,79 °C pour le CS pur à 84,96 °C pour le composite CS/NP4. La diminution de la T_g peut être attribuée à de fortes interactions entre les groupes fonctionnels du CS et les NP de ZnO. Ces interactions restreignent la mobilité segmentaire des chaînes polymères, entravant leur capacité à passer d'un état vitreux à un état caoutchouteux. Des observations similaires ont été rapportées dans des études précédentes par Kundachira Subramani et Siddaramaiah (2015) et Vedhavathi et Vanga (2021).

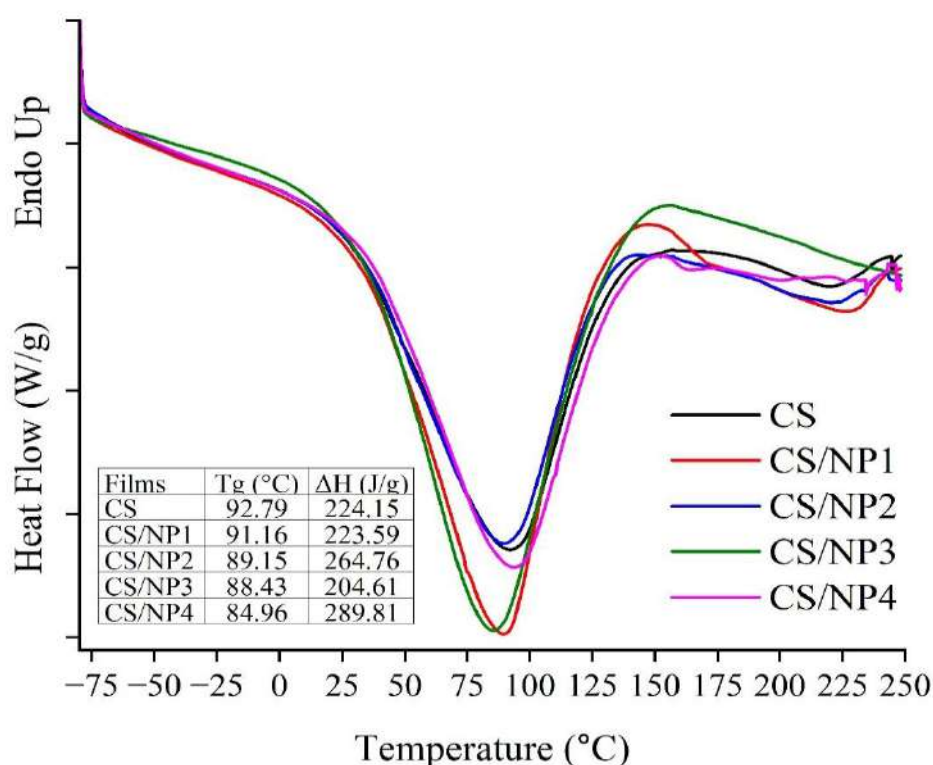


Figure 39: Propriétés thermiques des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.

3.4.5. Propriétés chimiques et cristalline

3.4.5.1. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR des films d'amidon de manioc incorporant différentes concentrations de nanoparticules de ZnO sont présentés à la **Figure 40**. En général, la spectroscopie FTIR a révélé une large bande d'absorption dans la région de $3337\text{--}3345\text{ cm}^{-1}$, caractéristique des vibrations d'élongation O-H. Le pic observé entre $2920\text{ et }2934\text{ cm}^{-1}$ a été attribué aux vibrations d'élongation C-H associées aux groupes méthyle et méthylène. La bande d'absorption à $1644\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ a été attribuée aux vibrations de flexion O-H de l'eau. De plus, des pics à 1151 cm^{-1} et 1079 cm^{-1} ont été observés, qui sont caractéristiques du cycle pyranose C-O-C de l'amidon, comme l'ont rapporté Xian *et al.*(2018). L'incorporation de 1, 2, 3 et 4 % de NP de ZnO a entraîné une augmentation de l'intensité du pic d'élongation O-H dans les spectres FTIR, suggérant une amélioration des liaisons hydrogène au sein de la matrice du film. De plus, une nouvelle bande d'absorption est apparue à 1750 cm^{-1} dans le spectre FTIR du CS/NP4, indiquant la formation de groupes carbonyle (C=O) au sein du film. L'apparition d'une nouvelle bande d'absorption et les différences d'intensité d'absorption des résultats FTIR ont indiqué une nouvelle interaction entre les polymères d'amidon et les NP de ZnO. Des résultats similaires ont été rapportés dans d'autres études(Arifin *et al.*, 2022).

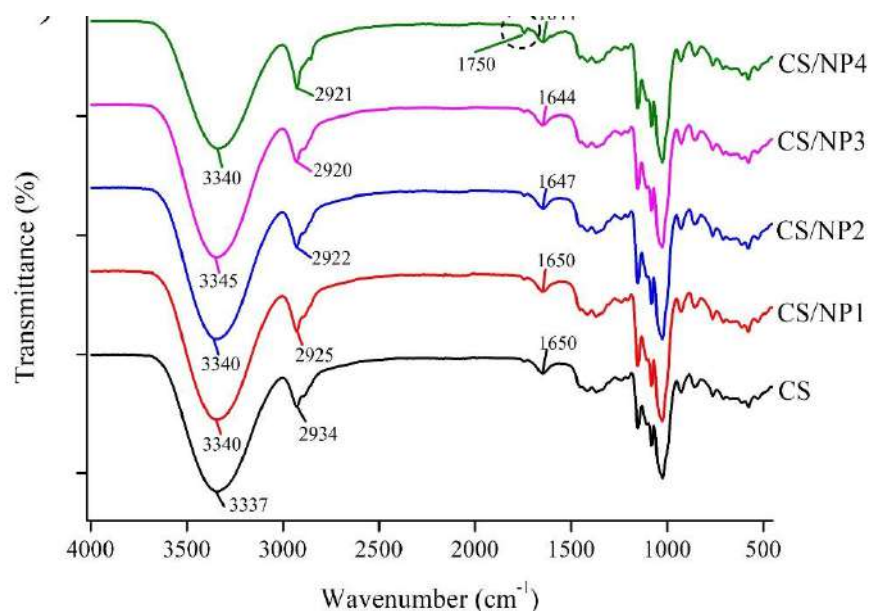


Figure 40: Spectre FTIR des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.

3.4.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (XRD)

La **Figure 41** présente les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) de l'amidon de manioc (CS) et de ses composites contenant différentes concentrations de nanoparticules (NP) de ZnO. Le large pic centré autour de $2\theta \approx 20^\circ$ observé à la fois dans l'amidon de manioc et les nanocomposites CS/ZnO indique la nature semi-cristalline de l'amidon de manioc. Il est intéressant de noter que l'intensité du pic a diminué avec l'augmentation de la teneur en NP de ZnO, suggérant une interaction entre l'amidon et les NP de ZnO qui a perturbé l'ordre cristallin au sein des granules d'amidon. Cette interaction peut également améliorer les interactions inter- et intramoléculaires, ramollissant ainsi le squelette polymère de l'amidon de manioc. L'élargissement du pic observé peut-être attribué à deux facteurs principaux : 1) la réduction de la taille des cristallites due à la croissance et à l'organisation entravées des cristallites d'amidon lors de la formation du composite avec les NP de ZnO, et 2) les micro-contraintes introduites par la présence de NP de ZnO, causant potentiellement des contraintes ou des distorsions dans la structure cristalline de l'amidon de manioc. Ces résultats concordent avec les observations précédentes de Badry *et al.*(2023) sur l'impact des nanocharges sur la cristallinité des biocomposites à base d'amidon.

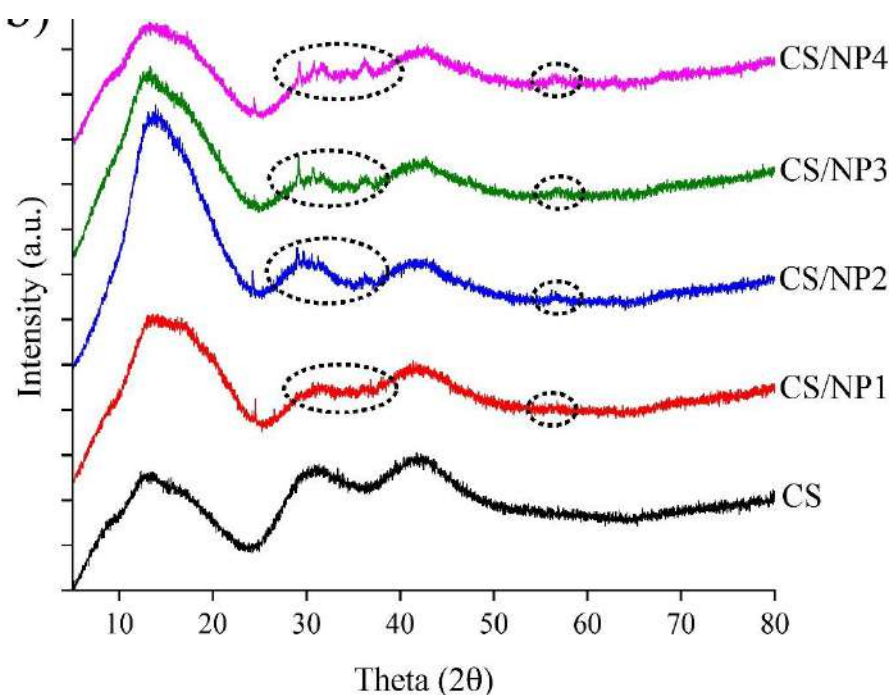


Figure 41: Diagramme DRX des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.

L'incorporation de nanoparticules (NP) de ZnO dans la matrice d'amidon de manioc été confirmée par diffraction des rayons X (DRX). La présence des pics caractéristiques des NP de

ZnO, ainsi qu'une augmentation de leur intensité avec l'augmentation de la teneur en ZnO, ont fourni de fortes preuves d'une dispersion réussie des NP. Simultanément, une diminution de l'intensité du pic de diffraction de l'amidon de manioc a été observée, suggérant des interactions potentielles entre la matrice d'amidon de manioc et les NP de ZnO. Les diagrammes de DRX présentent des réflexions distinctes correspondant aux plans (100), (002), (101) et (110) du ZnO situés approximativement à 31,35 °, 34,41 °, 36,37 ° et 56,78 ° respectivement. L'intensité de ces réflexions a augmenté avec l'augmentation de la concentration en NP de ZnO, confirmant davantage la présence de ZnO cristallin dans la matrice du film. Ces résultats concordent avec les études précédentes de Kanmani et Rhim (2014) et Arifin *et al.* (2022), qui ont rapporté des observations similaires dans les nanocomposites à base de NP de ZnO.

3.4.6. Propriétés microstructurales

L'ajout de nanoparticules de ZnO aux films d'amidon de manioc a considérablement modifié leur morphologie de surface, comme en témoignent les images MEB (**Figure 42**).

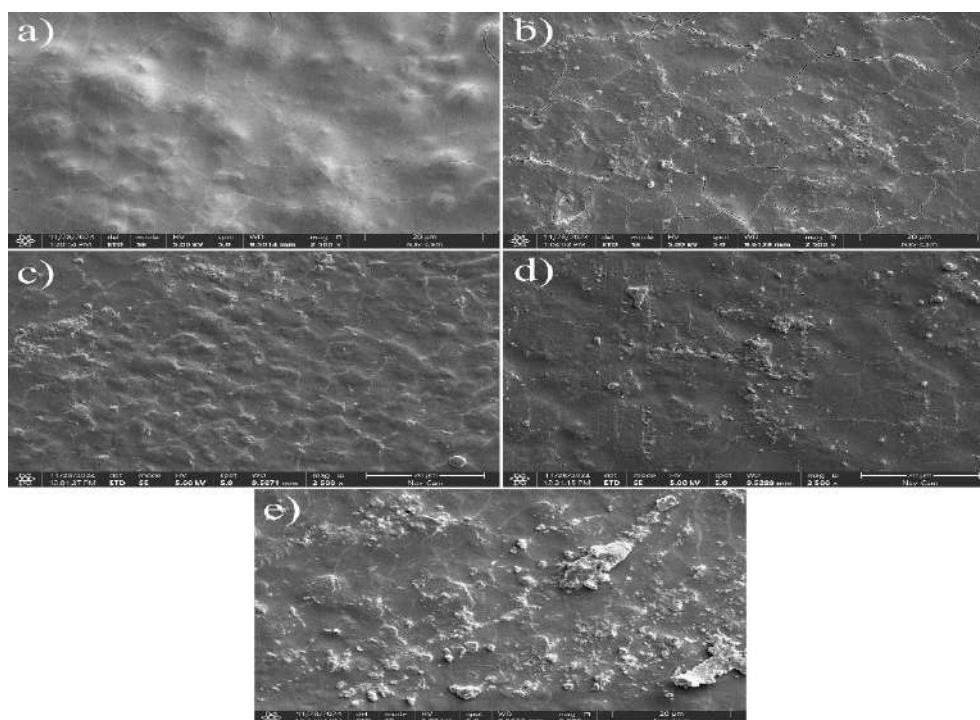


Figure 42: Images microstructurales des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO.

Alors que le film témoin présentait une surface relativement lisse avec de petits agglomérats d'amidon, les films nanocomposites affichaient une rugosité accrue et de nombreuses protubérances, en particulier aux concentrations de ZnO plus élevées (3-4%). Ce changement morphologique est indicatif d'une séparation de phase entre les nanoparticules de ZnO et la

matrice d'amidon, ce qui peut affaiblir l'adhérence interfaciale et, par conséquent, réduire la résistance à la traction des films, comme le confirment les données du **Tableau 17**. Cependant, la nature dispersée des nanoparticules au sein de la matrice suggère qu'une optimisation de l'adhérence interfaciale pourrait potentiellement améliorer les propriétés mécaniques des films nanocomposites. Ces résultats concordent avec les recherches antérieures de (Sun *et al.*, 2014), qui ont rapporté des augmentations similaires de la rugosité de surface dans les composites amidon-nanoargile.

3.4.7. Propriétés antimicrobiennes

Les propriétés antimicrobiennes de l'amidon de manioc et de l'amidon de manioc revêtu de nanoparticules de ZnO contre des espèces bactériennes pathogènes sont illustrées à la **Figure 43** et quantifiées dans le **Tableau 19**, qui présente les mesures des zones d'inhibition. Les propriétés antimicrobiennes des NP de ZnO ont été largement étudiées, démontrant leur efficacité contre un large éventail de bactéries Gram-positives et Gram-négatives (Al-Naamani *et al.*, 2016). Cependant, l'incorporation de ces nanoparticules dans une matrice polymère peut entraîner un taux de libération plus lent, diminuant potentiellement leur efficacité antimicrobienne. Dans une étude portant sur quatre films nanocomposites CS/NP de ZnO contenant différentes concentrations (1 %, 2 %, 3 % et 4 %) de NP de ZnO, ainsi qu'un film témoin fabriqué à partir d'amidon de manioc, les activités antimicrobiennes ont été évaluées à l'aide de méthodes de diffusion sur disque. Les résultats ont indiqué que le film témoin ne présentait aucune activité antimicrobienne contre *E. coli* (une bactérie Gram-négative) ni contre les espèces *Staphylococcus aureus* et *Bacillus* (toutes deux Gram-positives).

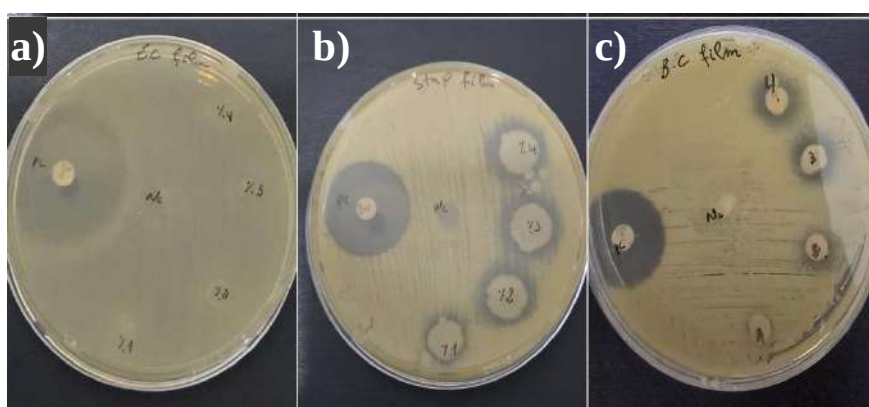


Figure 43: Activité antimicrobienne des films d'amidon de manioc incorporant des NPs de ZnO: zones d'inhibition de **a) *E.Coli***, **b) *Staphylococcus aureus***, **c) *Bacillus cereus***

Typiquement, les gommés naturelles et les biopolymères ayant des capacités filmogènes, tels que la carboxyméthylcellulose (CMC), l'acide polylactique (PLA) et l'amidon, sont dépourvus de propriétés antimicrobiennes intrinsèques (Shankar *et al.*, 2018; Ahmadi *et al.*, 2019 ;Hu *et al.*, 2019). En revanche, les nanocomposites contenant des NP de ZnO ont démontré une activité antimicrobienne dose-dépendante contre *Staphylococcus aureus*, corroborant les résultats de P. Kumar et Gautam (2019). Les mécanismes sous-jacents à la forte activité antibactérienne de ces films composites peuvent être attribués à deux facteurs principaux : premièrement, la libération d'ions Zn^{2+} de la matrice du film perturbe les parois cellulaires bactériennes, inhibant la croissance (X. Li *et al.*, 2021); et deuxièmement, au cours de ce processus antibactérien, diverses espèces réactives de l'oxygène (ROS), y compris les anions superoxyde (O_2^-), les radicaux hydroxyle ($OH^\bullet$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), sont générées à l'intérieur des cellules bactériennes. Ces ROS peuvent compromettre les défenses antioxydantes des cellules, entraînant finalement la mort cellulaire (Roy et Rhim, 2020). Notamment, *E. coli* a présenté une plus grande résistance que *Staphylococcus aureus* et *Bacillus cereus*. Cette variation de sensibilité est probablement due à des différences dans la structure de la paroi cellulaire ; la configuration Gram-négative d'*E. coli* comprend une membrane externe épaisse composée de lipopolysaccharides en plus de sa paroi cellulaire, ce qui rend plus difficile la pénétration et les dommages infligés par les NP de ZnO. En revanche, *S. aureus* et *Bacillus* possèdent des structures de paroi cellulaire Gram-positives plus simples, constituées principalement d'une seule couche de peptidoglycane (Gupta *et al.*, 2002). Dans l'ensemble, les résultats antimicrobiens prometteurs indiquent que les films nanocomposites développés pourraient servir de matériaux efficaces à base de NP de ZnO pour diverses applications antimicrobiennes.

Tableau 19: Activité antimicrobienne de l'amidon de manioc et de l'amidon de manioc recouvert de NPs de ZnO contre des espèces bactériennes pathogènes.

Films	Zone of inhibition (mm)		
	<i>Bacillus cereus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
CS	0,00±0,00 ^c	nd	0,00±0,00 ^b
CS/NP1	14,00±0,00 ^b	nd	15,00±1,00 ^{bc}
CS/NP2	21,00±1,73 ^{ab}	nd	19,33±0,57 ^b
CS/NP3	22,67±1,55 ^a	nd	21,00±1,00 ^a
CS/NP4	23,67±0,57 ^a	nd	21,33±1,55 ^a

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. Différentes lettres en exposant dans la même colonne (a-c) indiquent des différences significatives entre les échantillons. nd : non détecté.

3.4.8. Conclusion

Dans cette étude, nous avons réussi à synthétiser des films d'amidon de manioc contenant des nanoparticules d'oxyde de zinc en utilisant une approche de synthèse verte avec des extraits de noyaux de dattes. L'incorporation de nanoparticules de ZnO a considérablement amélioré les propriétés physicochimiques, mécaniques et thermiques des films nanocomposites résultants. Notamment, les films ont présenté des propriétés barrières supérieures contre le rayonnement UV et ont démontré une activité antibactérienne significative contre *S. aureus* et *Bacillus cereus*. La concentration optimale de nanoparticules de ZnO a été déterminée à 3 %, produisant les améliorations les plus prononcées des propriétés fonctionnelles et antibactériennes. Sur la base des résultats FTIR, DRX et MEB, l'incorporation de nanoparticules de ZnO dans les films d'amidon de manioc a entraîné des changements structuraux et morphologiques significatifs. L'analyse FTIR a révélé une liaison hydrogène améliorée et la formation de nouveaux groupes carbonyle, tandis que les diagrammes DRX ont indiqué une perturbation de l'ordre cristallin dans les granules d'amidon et une dispersion réussie des nanoparticules. Les observations MEB ont montré une rugosité de surface accrue et une séparation de phase entre les nanoparticules de ZnO et la matrice d'amidon, suggérant le potentiel d'optimisation de l'adhérence interfaciale pour améliorer les propriétés mécaniques. Ces résultats fournissent des informations précieuses sur les interactions entre les nanoparticules de ZnO et l'amidon de manioc, ouvrant la voie à un développement ultérieur de films nanocomposites fonctionnels dotés de propriétés sur mesure. Les recherches futures devraient se concentrer sur l'optimisation de l'adhérence interfaciale entre les nanoparticules et la matrice d'amidon afin d'améliorer davantage les propriétés mécaniques de ces films nanocomposites. De plus, des études sur la stabilité à long terme et la biodégradabilité de ces films dans diverses conditions environnementales sont précieuses pour évaluer leur applicabilité pratique et leur impact environnemental.

3.5. Caractérisation de film de PLA renforcé par des nanoparticules de ZnO synthétisées à partir de noyaux de dattes et enrichi par un solvant eutectique profond (Bio composite 3).

3.5.1. Propriétés physico-chimiques

Le **Tableau 20** présente les propriétés physicochimiques des films de PLA pur et des films composites PLA/NP de ZnO.

Tableau 20: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés physicochimiques et de barrière des films de PLA.

Films	Epaisseur (mm)	S (%)	WVP
PLA	0,037±0,00 ^b	7,87±0,68 ^a	0,073±0,00 ^c
PLA/NP1	0,042±0,00 ^a	6,95±0,39 ^a	0,078±0,00 ^c
PLA/NP2	0,043±0,00 ^a	4,24±0,34 ^b	0,084±0,00 ^b
PLA/NP3	0,044±0,00 ^a	4,00±0,00 ^b	0,087±0,00 ^a
PLA/NP4	0,045±0,00 ^a	2,68±0,034 ^c	0,090±0,00 ^a

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. Différentes lettres en exposant dans la même colonne (a-d) indiquent des différences significatives entre les échantillons. PLA : Acide polylactique ; PLA/NP1 : Films d'acide polylactique contenant 1 % de nanoparticules ; PLA/NP2 : Films d'acide polylactique contenant 2 % de nanoparticules ; PLA/NP3 : Films d'acide polylactique contenant 3 % de nanoparticules ; PLA/NP4 : Films d'acide polylactique contenant 4 % de nanoparticules ; S : Solubilité dans l'eau ; PVE : Perméabilité à la vapeur d'eau (g.mm/ m2.h.kPa).

3.5.1.1. Épaisseur

L'épaisseur moyenne du film de PLA a été mesurée à 0,037 mm. Suite à l'ajout de NP de ZnO, l'épaisseur du film a augmenté significativement ($p < 0,05$). Cette augmentation d'épaisseur des films composites PLA/NP de ZnO était corrélée à l'augmentation de la concentration en NP de ZnO. Cet effet pourrait être attribué à l'augmentation de la teneur en solides due aux NP de ZnO, et/ou à la présence de NP de ZnO à la surface du film, ce qui pourrait contribuer à une rugosité accrue (Ahmed *et al.*, 2016).

3.5.1.2. Solubilité dans l'eau (S)

La solubilité dans l'eau est un facteur clé à considérer lors de la sélection d'un biopolymère, car elle renseigne sur son adéquation aux applications d'emballage alimentaire (W. Zhang *et al.*, 2020). Les résultats obtenus sont illustrés dans le **Tableau 19**, qui montre une variation significative de la solubilité du PLA pur de 18,20 % par rapport aux films formulés avec des nanoparticules de ZnO. Les films contenant des nanoparticules de ZnO ont maintenu de faibles pourcentages de solubilité, entre 2,68 % et 9,93 %, indiquant que les films sont résistants à la dégradation en milieu aqueux, ce qui les rend appropriés pour le stockage des aliments à basse température avec des pourcentages d'humidité relative plus élevés.

La solubilité réduite des films de PLA contenant des nanoparticules de ZnO peut probablement être attribuée aux interactions entre les NP de ZnO et la matrice de PLA. La recherche suggère qu'une augmentation de la teneur en nanoparticules dans les films biopolymères conduit à davantage de liaisons hydrogène entre les nanoparticules et la matrice, limitant ainsi la

disponibilité des molécules d'eau libres pour interagir avec le film nanocomposite (Tunç et Duman, 2010). Cette observation correspond aux résultats d'autres études. (Alebooyeh *et al.*, 2012) ainsi que (Nafchi *et al.*, 2012) ont tous deux rapporté une diminution de la solubilité dans l'eau des films biopolymères suite à l'ajout de nanoparticules de ZnO, attribuant cette réduction à une augmentation des liaisons hydrogène entre le ZnO et la matrice, empêchant efficacement l'interaction des molécules d'eau. De même, Voon *et al.* (2012) ont observé une diminution significative de la solubilité des films à base de gélatine bovine avec l'augmentation des niveaux de nanoargile et de nanoparticules de SiO₂, liant cela à la forte formation de liaisons hydrogène entre la matrice de gélatine et les nanoparticules. Ngo *et al.* (2018) ont également rapporté une solubilité réduite dans les films de pectine/alginat contenant des NP de ZnO.

3.5.1.3. Perméabilité à la vapeur d'eau

Les propriétés barrière du matériau d'emballage sont un facteur clé pour la protection du produit emballé. Le **Tableau 19** illustre la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films nanocomposites PLA/NP de ZnO. Le film PLA plastifié avec un DES à base de menthol a présenté une WVP de 0,073 g.mm/m².h.kPa, ce qui était similaire à nos résultats précédents (Aşgün Uzun *et al.*, 2025). L'augmentation de la teneur en NPs de ZnO a significativement augmenté la WVP, allant de 0,078 à 0,09 g.mm/m².h.kPa. On s'attend généralement à ce que l'incorporation de nanoparticules dans une matrice polymère améliore les propriétés barrière du composite résultant. Ces propriétés sont principalement influencées par deux facteurs clés : les structures chimique et morphologique. Bien que l'amélioration des propriétés barrière dans les films composites soit habituellement associée à de fortes interactions chimiques, à une bonne dispersion des nanoparticules et à une haute cristallinité (Tang *et al.*, 2020) certaines études ont montré des résultats différents. Par exemple Marra *et al.* (2016) ont rapporté une WVP accrue dans les films PLA contenant des NPs de ZnO, suggérant que les nanoparticules modifient le volume libre à l'interface entre les nanoparticules et la matrice polymère, augmentant la perméabilité aux molécules d'eau polaires. De plus, bien que de faibles concentrations de nanofibrils diminuent souvent la WVP, des concentrations plus élevées peuvent parfois l'augmenter en raison de l'agglomération et d'une mauvaise dispersion des nanofibrils au sein de la matrice polymère (Jeon et Baek, 2010).

3.5.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques, incluant la couleur et l'opacité des films de PLA et PLA/NP de ZnO, sont résumées dans le **Tableau 21**.

Tableau 21: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés optiques des films de PLA.

Films	L*	a*	b*	Opacité
PLA	97,25±0,01 ^a	0,00±0,00 ^b	0,25±0,00 ^d	0,03±0,00 ^e
PLA/NP1	96,75±0,07 ^b	0,01±0,00 ^b	0,57±0,03 ^c	0,06±0,04 ^d
PLA/NP2	96,03±0,05 ^c	0,03±0,00 ^a	0,99±0,04 ^b	0,11±0,01 ^c
PLA/NP3	95,99±0,19 ^c	0,04±0,01 ^a	1,07±0,12 ^b	0,14±0,03 ^b
PLA/NP4	95,34±0,01 ^d	0,04±0,00 ^a	1,74±0,00 ^a	0,25±0,06 ^a

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. Différentes lettres en exposant dans la même colonne (a-d) indiquent des différences significatives entre les échantillons. PLA : Acide polylactique ; PLA/NP1 : Films d'acide polylactique contenant 1 % de nanoparticules ; PLA/NP2 : Films d'acide polylactique contenant 2 % de nanoparticules ; PLA/NP3 : Films d'acide polylactique contenant 3 % de nanoparticules ; PLA/NP4 : Films d'acide polylactique contenant 4 % de nanoparticules.

L'ajout de NP de ZnO a notablement affecté la couleur et l'opacité de tous les films biopolymères. Les films PLA/NP de ZnO ont présenté des valeurs L* (luminosité) significativement plus faibles que le film de PLA. Cette diminution est probablement due aux nanoparticules réduisant la réflexion de la lumière, augmentant ainsi l'opacité du film, une observation cohérente avec des recherches antérieures (Nafchi *et al.*, 2012). Afifah *et al.* (2018) ont rapporté que la perméabilité à la lumière dans les films nanocomposites est également influencée par la mobilité des chaînes polymères et l'arrangement moléculaire au sein de la matrice. La valeur a* (rougeur) était significativement plus élevée pour les films PLA/NP de ZnO que pour le film de PLA. L'augmentation de la concentration en NP de ZnO a encore accru la valeur a*, déplaçant la teinte du film vers le rouge. Ceci démontre l'influence significative des NP de ZnO sur la couleur du film, soulignant l'impact de la couleur du matériau de charge sur l'aspect final du nanocomposite. La valeur b* (jaunissement) était également significativement plus élevée pour les films PLA/NP de ZnO que pour le film de PLA. Cette augmentation est probablement due à l'effet de jaunissement des NP de ZnO lorsqu'elles sont chauffées, altérant la couleur du film. Ce changement de couleur pourrait être attribué à des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin des NP de ZnO, entraînant un excès de charge négative et une coloration distincte. La solution nanocomposite initialement claire est devenue jaunâtre après séchage. Cette observation est cohérente avec des résultats antérieurs (Vaezi *et al.*, 2019), où l'ajout de NP de ZnO a modifié la couleur du film du blanc brillant au jaune vif.

Les valeurs b^* accrues reflètent cette teinte jaune dans les films nanocomposites contenant du ZnO, et comme rapporté par Beak *et al.* (2017), l'augmentation de la concentration en NP de ZnO diminue la valeur L^* tout en augmentant les valeurs a^* et b^* .

L'opacité du film a significativement augmenté ($p < 0,05$) avec l'augmentation de la concentration en NP de ZnO. Cette opacité accrue est principalement due aux propriétés d'absorption et de diffusion de la lumière des NP de ZnO au sein des films nanocomposites (Vejdan *et al.*, 2016). Cette opacité améliorée protège le contenu emballé des dommages induits par la lumière, ce qui est cohérent avec des rapports antérieurs (Beak *et al.*, 2017; W. Li *et al.*, 2017).

Les spectres de transmittance UV-Vis du PLA pur et des films nanocomposites PLA/ZnO sont présentés à la **Figure 44**. Dans notre étude précédente, la plastification des films de PLA avec des DES hydrophobes à base de menthol/acide pyruvique a significativement réduit la transmittance lumineuse, probablement en raison de la diffusion et de la réflexion de la lumière à l'interface du film entre le plastifiant et le film (Aşgin Uzun *et al.*, 2025). Les films de PLA plastifiés avec des DES ont présenté une transparence élevée sur l'ensemble du spectre UV et visible (250-700 nm). Cependant, l'incorporation de NP de ZnO a entraîné une diminution significative de la transmittance, l'ampleur de la diminution étant corrélée à la concentration en NP de ZnO. Cette réduction de la transmittance lumineuse est probablement due à la nature bloquante de la lumière des NP de ZnO dispersées au sein de la matrice de PLA. Notamment, la diminution de la transmittance était plus prononcée dans la région UV que dans la région visible. Ceci suggère que les films composites PLA/NP de ZnO ont efficacement bloqué la pénétration des UV, tout en réduisant légèrement la transparence globale du film. La diminution de la transmittance UV est attribuée aux fortes propriétés d'absorption des UV des NP de ZnO, ce qui est cohérent avec des rapports antérieurs (Calvo *et al.*, 2012; Kanmani et Rhim 2014; Shankar *et al.*, 2018). Des effets similaires de blocage des UV par les NP de ZnO ont été observés dans d'autres films à base de biopolymères, y compris ceux fabriqués à partir de gélatine, d'agar-agar, de carraghénane et de carboxyméthylcellulose (Shankar *et al.*, 2015). La capacité des films composites PLA/NP de ZnO à filtrer la lumière UV, en particulier dans les gammes UV-B (280-320 nm) et UV-A (320-400 nm), les rend appropriés pour des applications d'emballage alimentaire protectrices contre les UV. Cette capacité de blocage des UV peut aider à prévenir les réactions photocatalytiques au sein des aliments emballés (Thomas Bintsis, 2000).

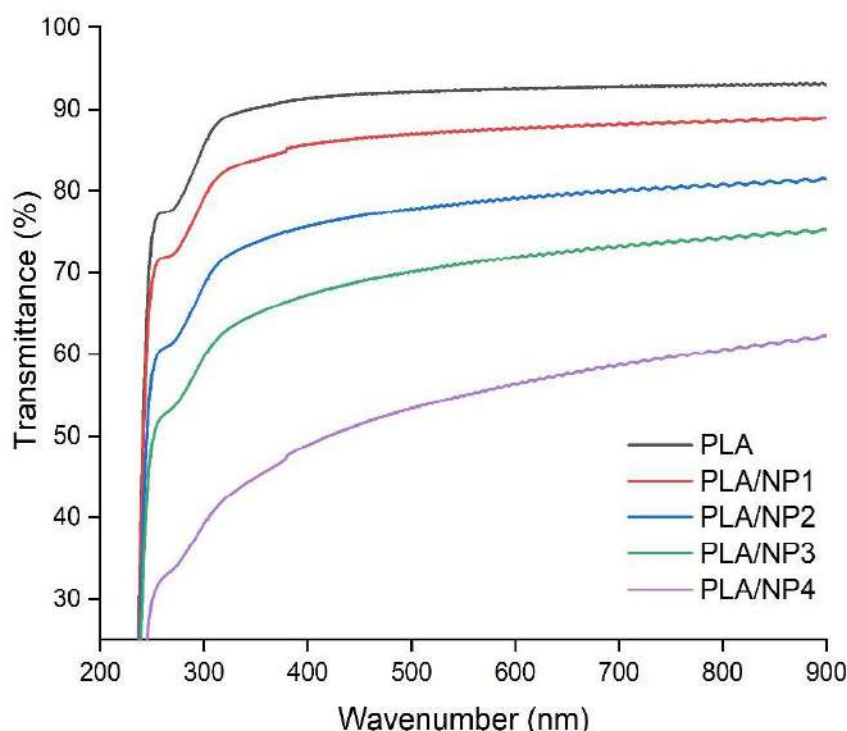


Figure 44: Effet de l'incorporation de NPs de ZnO sur la transmission lumineuse des films de PLA plastifiés avec un solvant eutectique profond hydrophobe.

3.5.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films composites PLA et PLA/NP de ZnO sont présentées dans le **Tableau 22**.

Tableau 22: Effet de la concentration en nanoparticules de ZnO sur les propriétés mécaniques des films de PLA.

Films	TS (MPa)	EAB (%)	BS (N)	BD (mm)
PLA	28,92±0,40 ^a	151,25±3,29 ^a	9,26±0,19 ^c	3,35±0,07 ^c
PLA/NP1	29,08±2,12 ^a	148,85±1,68 ^a	12,35±0,25 ^{bc}	5,20±0,04 ^b
PLA/NP2	29,53±2,16 ^a	118,81±0,77 ^b	16,69±0,21 ^a	7,55±0,11 ^a
PLA/NP3	31,93±1,77 ^a	118,20±0,72 ^b	12,30±0,20 ^c	5,67±0,30 ^b
PLA/NP4	28,62±0,19 ^a	114,06±2,99 ^b	11,47±0,30 ^c	5,27±0,06 ^b

Les valeurs sont exprimées en moyennes ± écarts types. Différentes lettres en exposant dans la même colonne (a-d) indiquent des différences significatives entre les échantillons. PLA : Acide polylactique ; PLA/NP1 : Films d'acide polylactique contenant 1 % de nanoparticules ; PLA/NP2 : Films d'acide polylactique contenant 2 % de nanoparticules ; PLA/NP3 : Films d'acide polylactique contenant 3 % de nanoparticules ; PLA/NP4 : Films d'acide polylactique contenant 4 % de nanoparticules ; TS : Résistance à la traction ; EAB : Allongement à la rupture ; BS : Résistance à l'éclatement ; BD : Distance d'éclatement.

Le film PLA plastifié avec un DES à base de menthol a présenté une résistance à la traction (TS) de 28,92 MPa, ce qui était supérieur à nos résultats précédents (Aşgin Uzun *et al.*, 2025). L'incorporation de NPs de ZnO à des concentrations de 1, 2, 3 et 4 % en poids a entraîné des valeurs de TS accrues de 29,08, 29,53, 31,93 et 28,62 MPa, respectivement. L'augmentation maximale de la TS (11,42 %) a été observée avec l'ajout de 3 % en poids de NPs de ZnO. Yang *et al.* (2010) ont observé une augmentation de la résistance à la traction des films de HDPE avec l'ajout de NPs de ZnO jusqu'à 0,5 % en poids. Cependant, le dépassement de cette concentration a entraîné une diminution de la résistance à la traction, potentiellement due à l'aggrégation des NPs de ZnO. Jayaramudu *et al.* (2014) ont rapporté une augmentation de 10 % de la résistance à la traction des composites PLA avec l'ajout de 2 % en poids de NPs de ZnO. Cependant, d'autres augmentations de la concentration en NPs de ZnO (> 2 % en poids) ont entraîné une diminution de la résistance à la traction. Le degré de renforcement et de dispersion des nanofibrils au sein de la matrice polymère sont des facteurs clés influençant le transfert de contraintes à l'interface matrice-charge, affectant en fin de compte la résistance à la traction du matériau biocomposite résultant (Díez-Pascual et Díez-Vicente, 2014; Ahmed *et al.*, 2016). Alors que l'allongement à la rupture (EAB) des films composites PLA/NP de ZnO a montré une légère diminution avec l'augmentation de la concentration en NPs de ZnO, cette diminution était statistiquement significative après l'ajout de 2 % de nanoparticules ($p < 0,05$). Ceci contraste avec les études utilisant des charges de nanoargile dans le PLA, où des réductions significatives de l'EAB ont été observées en raison du mouvement restreint des chaînes polymères (J. W. Rhim *et al.*, 2009). L'incorporation de nanofibrils dans la matrice PLA restreint le mouvement des segments de chaîne PLA, créant une force interactive qui s'oppose aux chaînes. Cela augmente la résistance à la traction (TS) mais diminue l'allongement à la rupture (EAB). La force d'éclatement et la distance mesurent la résistance à la rupture d'un film d'emballage sous une force verticale et sa capacité d'allongement avant rupture, respectivement. Ces propriétés sont essentielles pour évaluer la durabilité et l'adéquation à l'emballage alimentaire. Le film PLA sans nanoparticules (NPs) a présenté une résistance à l'éclatement (BS) de 9,26 N, avec une augmentation minime lors de l'ajout de NPs. En revanche, les films PLA/NP1 et PLA/NP2 ont montré des valeurs de BS significativement plus élevées de 12,35 N et 16,69 N, respectivement, indiquant que l'incorporation de NPs a renforcé la structure du film jusqu'à 2 %, améliorant la résistance à la rupture (Chavan, *et al.*, 2024). L'ajout de 4 % de NPs aux films PLA a entraîné la plus faible résistance à l'éclatement (BS) de 11,47 N. Cette diminution est attribuée à l'agglomération des NPs à la surface du film, comme l'a révélé l'analyse microstructurale. Alors que les nanofibrils améliorent généralement les propriétés

mécaniques en créant des structures tridimensionnelles et en restreignant le mouvement des chaînes d'amidon, comme cela a été démontré avec les nanoparticules d'amidon de mil dans les films à base d'amidon, une concentration excessive de NPs dans le PLA a entraîné un effet néfaste (Chavan *et al.*, 2024). Gujral *et al.* (2021) ont démontré que l'incorporation de nanoparticules d'amidon de pomme de terre augmentait la BS des films nanocomposites, montrant une corrélation positive avec la concentration en NPs. Cependant, dans la présente étude, la déformation à l'éclatement (BD) des films PLA a présenté une relation plus complexe. Alors que l'ajout de 2 % de NPs a entraîné la BD la plus élevée (7,55 mm), les concentrations de 1 % et 4 % de NPs ont conduit aux valeurs de BD les plus faibles, suggérant un effet non linéaire de la concentration en NPs sur la déformation du film.

3.5.4. Propriétés thermiques

3.5.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour tous les nanocomposites et le PLA sont présentés à la **Figure 45**. Tous les échantillons ont présenté un pic de cristallisation exothermique distinct, confirmant leur structure initialement amorphe ou faiblement cristalline. La température de cristallisation (T_c) a augmenté de 68,08 °C pour le PLA à 74,44 °C pour le nanocomposite PLA/NP de ZnO, indiquant que l'ajout de nanoparticules de ZnO a favorisé la cristallisation du PLA. Ce comportement s'aligne sur des résultats antérieurs où, de manière similaire aux particules de TiO₂ (Araújo *et al.*, 2014), le ZnO peut agir comme un agent de nucléation, améliorant la capacité de cristallisation du PLA. Zou *et al.* (2015) ont également rapporté une température de cristallisation du PLA améliorée (jusqu'à 20,8 %) avec l'ajout de 4 % en poids de talc, avec une augmentation supplémentaire observée lors de l'incorporation d'un agent de nucléation dans le composite PLA/talc. La température de fusion (T_m) des nanocomposites PLA/NP de ZnO a légèrement augmenté, passant de 168,07 °C pour le PLA pur à 171,57 °C. Cette légère augmentation de la T_m a été observée avec l'augmentation de la teneur en NPs de ZnO. L'ajout de NPs de ZnO à la matrice PLA a entraîné une légère augmentation de la T_m par rapport au PLA pur. Ceci suggère que les NPs de ZnO peuvent restreindre la mobilité des chaînes polymères, un résultat cohérent avec d'autres recherches (Ajaj *et al.*, 2024).

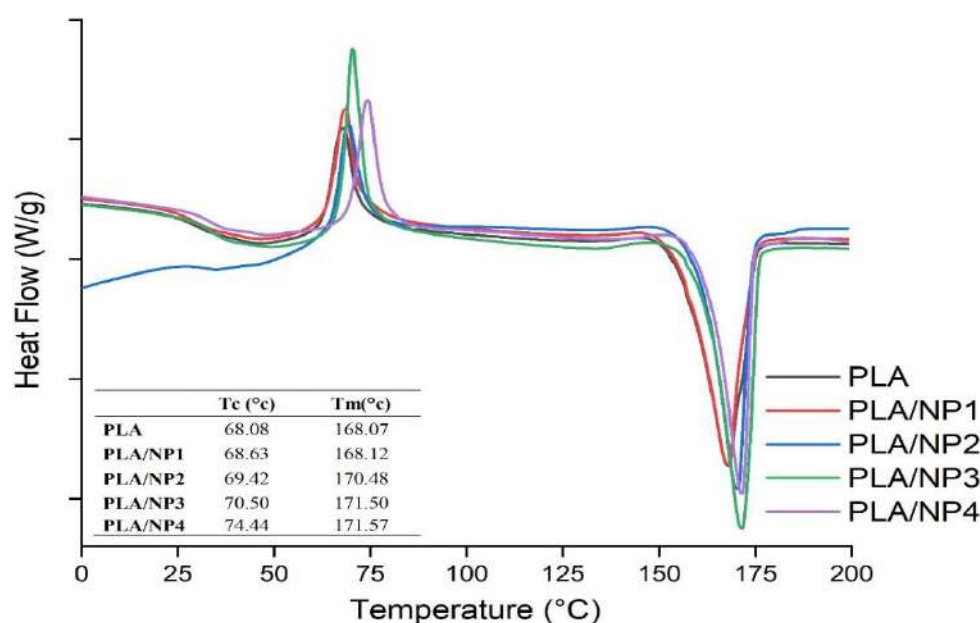


Figure 45: Propriétés thermiques des films de PLA plastifiés avec un solvant eutectique profond hydrophobe et incorporant des NPs de ZnO.

3.5.5. Propriétés chimiques et cristalline

3.5.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour étudier les interactions interfaciales entre le PLA et les NPs de ZnO. La **Figure 46** présente les spectres FTIR des films nanocomposites PLA avec différentes teneurs en nanoparticules.

Le spectre du PLA pur montre des pics caractéristiques à 3496, 2942, 1753, 1548, 1522, 1454, 1360, 1171, 1077 et 752 cm^{-1} correspondant à l'élongation O-H, aux vibrations d'élongation C-H dans les groupes CH_3 des hydrocarbures saturés (Al-Itry *et al.*, 2014), aux vibrations d'élongation C=O du groupe ester dans le PLA (Qu *et al.*, 2010), aux vibrations de déformation asymétriques et symétriques CH_3 , et à l'élongation symétrique et asymétrique du groupe C-O-C, respectivement (Gong *et al.*, 2014). Le pic à 752 cm^{-1} est associé à la phase cristalline du PLA (H. Li *et al.*, 2014).

Les films nanocomposites PLA ont présenté les mêmes pics caractéristiques que le PLA pur. Cependant, l'augmentation de la teneur en NPs de ZnO a entraîné une augmentation des intensités des pics associés à l'élongation C=O, à la flexion -C-H et à l'élongation -C-O, probablement en raison d'une densité de nucléation du PLA accrue lors de l'ajout de NPs de ZnO (Chu *et al.*, 2017). Bien que tous les films PLA/NP de ZnO aient montré des profils

similaires au PLA pur sans décalage significatif des pics, cela suggère un manque d'interaction chimique interfaciale forte entre la matrice PLA et le ZnO. Cette interaction limitée pourrait expliquer l'amélioration limitée observée dans leurs propriétés thermiques et barrière (D. Kim *et al.*, 2013).

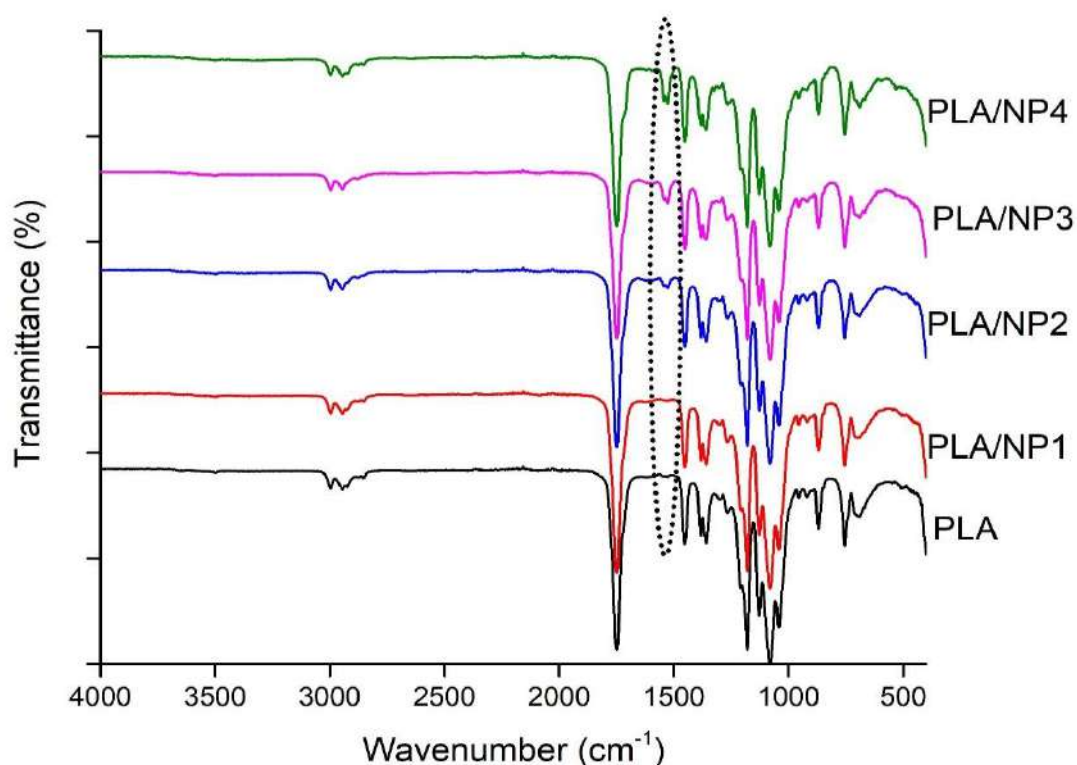


Figure 46: Spectre FT-IR des films de PLA contenant des NPs de ZnO à différentes concentrations.

3.5.5.2. Analyse par diffraction des rayons X (XRD)

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) du PLA pur et des films PLA/NP de ZnO sont illustrés à la **Figure 47**.

Tous les échantillons ont présenté un pic large avec un maximum à environ $2\theta = 17^\circ$, indiquant une structure principalement amorphe (Pluta, 2004). Des pics cristallins caractéristiques ont été observés à la fois dans le PLA et les nanocomposites PLA/ZnO. Le PLA et tous les nanocomposites ont montré un pic large autour de $2\theta = 16,5^\circ$, correspondant à une structure semi-cristalline. Ces pics cristallins sont attribués à la diffraction des plans réticulaires (110) et (200) de la phase α -cristalline du PLA (Valapa *et al.*, 2015). Les films PLA n'ont pas présenté de pics cristallins nets. Cependant, avec l'augmentation de la teneur en NPs de ZnO dans la matrice PLA, les pics cristallins caractéristiques du ZnO sont devenus plus prononcés. Plus

précisément, le film composite PLA/NP4 a montré des pics à $2\theta = 31,6^\circ$ et $2\theta = 36,2^\circ$, qui sont attribués respectivement aux plans de diffraction (100) et (101) des cristaux de ZnO. Cette observation est cohérente avec des résultats antérieurs (Pantani *et al.*, 2013).

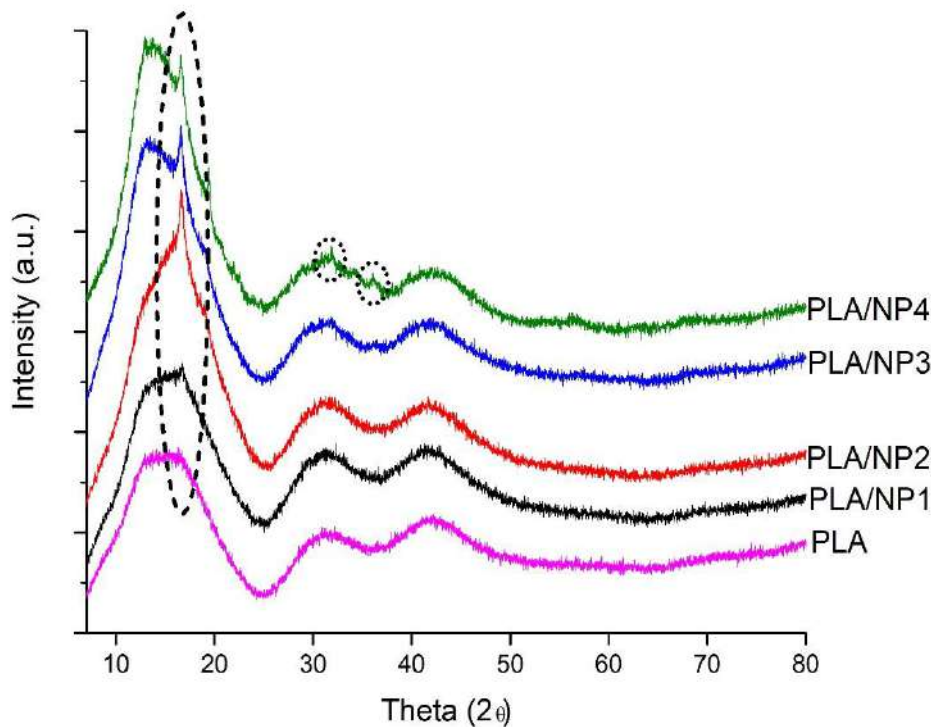


Figure 47: Diffraction des rayons X des films de PLA plastifiés avec un solvant eutectique profond hydrophobe et enrichis-en NPs de ZnO.

3.5.6. Propriétés microstructurales

Les images MEB de la morphologie de la surface et de la section transversale des films nanocomposites PLA/ZnO sont données à la **Figure 48**.

La morphologie de la surface et de la section transversale du film de PLA pur était lisse et uniforme, ce qui concorde avec des résultats antérieurs (Dai *et al.*, 2022). L'augmentation de la teneur en ZnO NP a entraîné l'apparition de davantage de points blancs à la surface des films nanocomposites PLA/ZnO, les points existants devenant également plus rugueux. La présence de molécules d'eau peut conduire à la formation de liaisons Zn-O-Zn entre les ZnO NP, entraînant une agglomération et limitant les améliorations des propriétés physiques du nanocomposite (Insoo Kim *et al.*, 2019). Cette étude a observé une agglomération significative de ZnO NP et des cavités dans les surfaces de fracture des films nanocomposites contenant plus de 3% de ZnO NP. Bien qu'il ait été supposé que la surface chargée positivement du ZnO

pourrait interagir avec les électrons non appariés des groupes carbonyle du PLA (Yang *et al.*, 2010), et bien que des ZnO NP homogènes de type corail avec une surface spécifique élevée se soient avérées interagir facilement avec le PLA à l'interface (Rodríguez-Tobías *et al.*, 2016), les films nanocomposites PLA/ZnO de ce travail ont présenté une surface rugueuse, une agglomération significative et une morphologie irrégulière par rapport aux films de PLA plastifiés avec un DES à base de menthol.

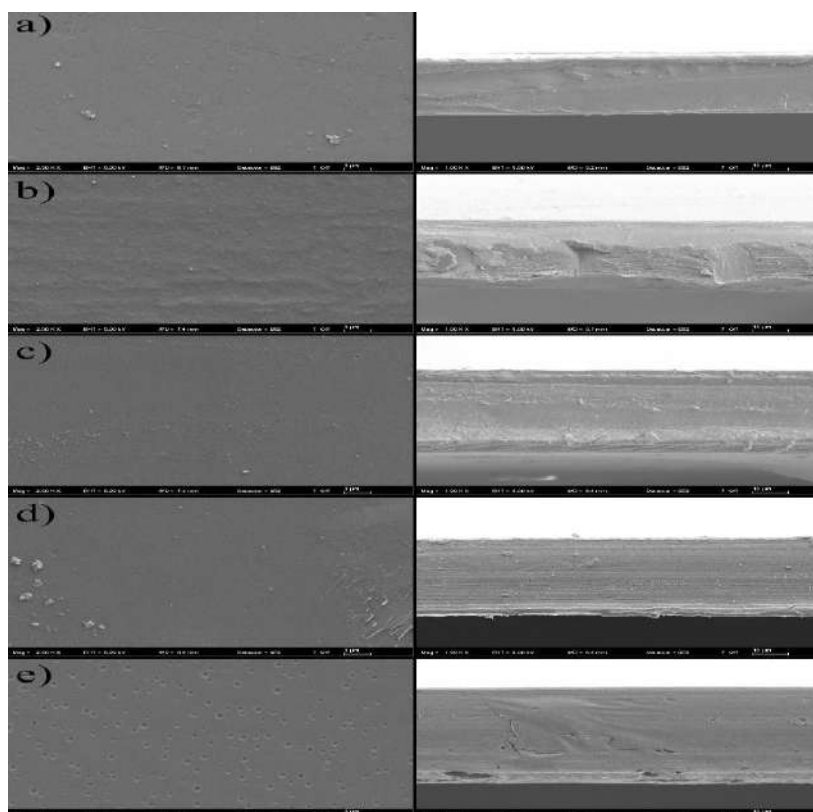


Figure 48: Images de surface et en coupe transversale des films de PLA plastifiés avec un solvant eutectique profond hydrophobe et contenant des NPs de ZnO.

La **Figure 49** montre les spectres d'analyse élémentaire des films de PLA et PLA/ZnO nanocomposites. Le spectre de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des films de PLA montre uniquement des pics de carbone et d'oxygène, ce qui correspond à sa formule chimique $(C_3H_4O_2)_n$. L'hydrogène, un élément de faible poids atomique, n'a pas été détecté en raison des limitations de sensibilité de l'instrument. Dans les films composites PLA/ZnO NP, le zinc n'a pas été détecté dans l'échantillon PLA/NP1, probablement en raison de limitations de sensibilité instrumentale similaires. Cependant, dans les films PLA/ZnO NP contenant 2, 3 et 4% de NPs, les pourcentages de zinc et d'oxygène ont augmenté avec

l'augmentation de la concentration en ZnO NP, confirmant l'incorporation réussie des ZnO NP dans la matrice de PLA.

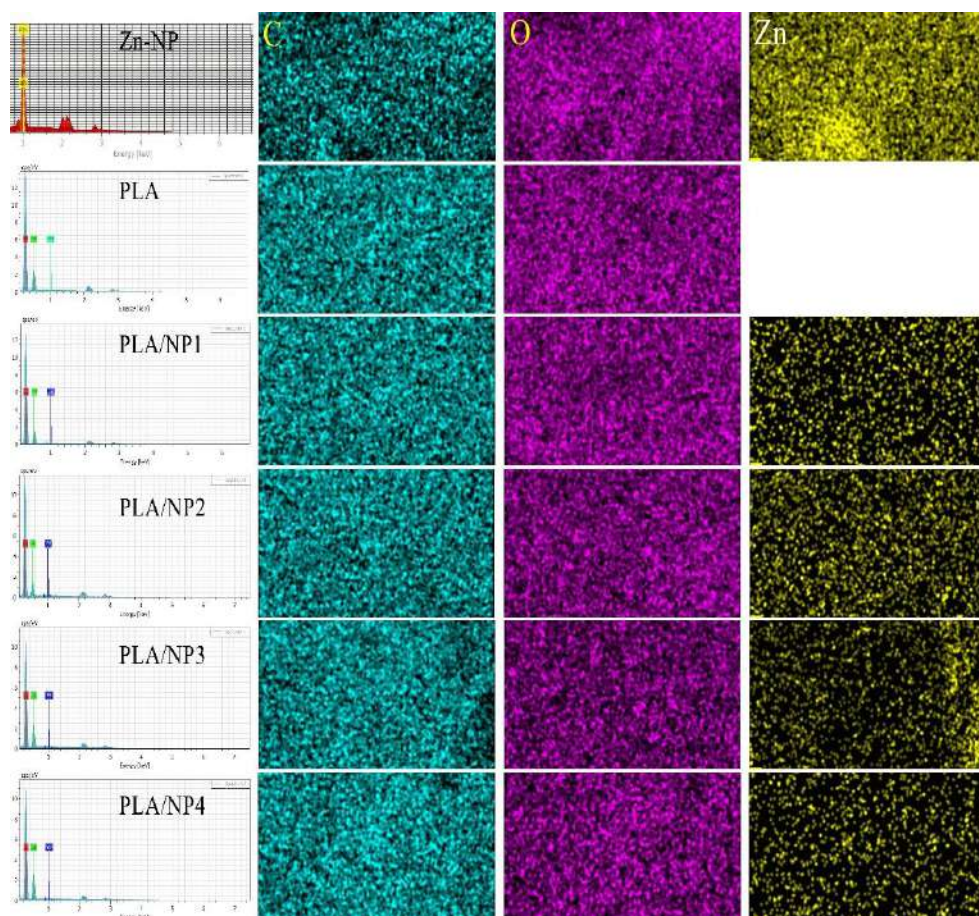


Figure 49: Spectre de rayons X à dispersion d'énergie et distribution des éléments des films de PLA contenant des NPs de ZnO à différentes concentrations.

3.5.7. Propriétés antimicrobiennes

Cette étude a examiné l'activité antibactérienne de diverses formulations de films nanocomposites contre *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* et *Bacillus cereus*. Les résultats de ces tests sont résumés dans le **Tableau 23**. L'efficacité de l'activité antimicrobienne des films nanocomposites PLA/NP de ZnO dépendait du micro-organisme spécifique testé et de la concentration de NPs de ZnO incorporées dans le film. Comparé au témoin négatif, une réduction notable des micro-organismes a été observée avec le film PLA, qui contient des solvants eutectiques profonds, indiquant son efficacité antibactérienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Les solvants eutectiques profonds naturels (DES) sont prometteurs en tant que solvants organiques alternatifs, possédant des propriétés

antimicrobiennes efficaces contre un large éventail de micro-organismes. Notamment, les DES à base d'acides organiques démontrent une activité antimicrobienne forte et efficace, suggérant des applications potentielles en tant qu'alternatives aux antibiotiques traditionnels (Bedair *et al.*, 2024). L'efficacité des solvants eutectiques profonds (DES) est observée contre *Staphylococcus aureus* (Radošević *et al.*, 2018), *Bacillus cereus* (Akbar *et al.*, 2023) et *Escherichia coli* (Akbar *et al.*, 2023). L'augmentation de la teneur en ZnO dans les films nanocomposites a considérablement amélioré leur activité antimicrobienne (%R). De plus, ces films ont montré une plus grande efficacité contre *S. aureus*, *E. coli* et *Bacillus cereus*. Le mécanisme antibactérien du ZnO implique probablement la production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) ($\bullet O_2^-$), qui perturbent la croissance bactérienne (Lakshmi Prasanna et Vijayaraghavan, 2015; Shankar *et al.*, 2015). Les nanoparticules de ZnO libèrent des ions zinc (Zn^{2+}) qui pénètrent la paroi cellulaire bactérienne, interagissant avec l'intérieur de la cellule et entraînant finalement la mort bactérienne. De plus, les NPs de ZnO génèrent du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), un puissant agent oxydant qui peut endommager la membrane cellulaire bactérienne (Raghupathi *et al.*, 2011). Bien que le mécanisme exact de l'action antimicrobienne du ZnO reste incertain, l'efficacité antimicrobienne du PLA est considérée comme étant influencée par plusieurs facteurs, notamment la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS, par exemple, les radicaux hydroxyles, le peroxyde d'hydrogène et le superoxyde) via l'activité photocatalytique (activée par la lumière visible et UV), la libération d'ions zinc (Zn^{2+}) et les interactions électrostatiques. Les ROS endommagent la membrane cellulaire microbienne, tandis que les ions Zn^{2+} sont toxiques pour les microbes. Cette charge positive permet aux NPs de ZnO d'interagir électrostatiquement avec la membrane cellulaire bactérienne chargée négativement, la perturbant (Raghupathi *et al.*, 2011). Des recherches antérieures indiquent que la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et l'accumulation de nanoparticules de ZnO dans le cytoplasme bactérien ou à la surface de la cellule peuvent diminuer les populations bactériennes ou induire la mort cellulaire. Par exemple, (Zhang *et al.*, 2017) ont démontré qu'un film PLA contenant 3 % de NPs de ZnO atteignait des efficacités antibactériennes d'environ 60,0 % contre *S. aureus*. Kim (2019) ont démontré qu'un film PLA contenant 3 % de NPs de ZnO atteignait des efficacités antibactériennes d'environ 83,7 % contre *S. aureus*. Les films nanocomposites PLA/ZnO à 3 % de cette étude ont présenté une forte activité bactéricide, inhibant *S. aureus* de 99,66 %, *E. coli* de 70,90 % et atteignant une inhibition complète (100 %) contre *B. cereus*. Ces résultats suggèrent l'application potentielle des films nanocomposites PLA/ZnO en tant qu'emballage alimentaire antimicrobien. D'autres améliorations des propriétés physiques des

films, en particulier à de plus faibles concentrations de nanoparticules de ZnO, pourraient être obtenues en optimisant la dispersion des nanoparticules de ZnO au sein de la matrice PLA.

Tableau 23: Activité antimicrobienne du PLA et du PLA recouvert de NPs de ZnO contre des espèces bactériennes pathogènes.

Films	<i>S. aureus</i>	R (%)	<i>E.coli</i>	R (%)	<i>B. cereus</i>	R (%)
Negative control (10 ⁻⁴)		-		-		-
PLA		10,10		16,36		87,96
PLA/NP1		34,34		27,27		89,50
PLA/NP2		98,99		52,72		98,45
PLA/NP3		99,66		70,90		100
PLA/NP4		100		74,54		100

3.5.8. Conclusion

Cette étude a réussi à fabriquer des films nanocomposites PLA/DES/NP de ZnO par une méthode de coulée en solution à température ambiante, en faisant varier les pourcentages en poids des NPs de ZnO. Les films résultants ont été caractérisés afin de déterminer l'influence de la teneur en NPs de ZnO sur leurs propriétés physiques, notamment les caractéristiques optiques, la morphologie, la stabilité thermique et les propriétés barrière. Les films ont présenté des surfaces plus lisses et une cristallinité accrue à de faibles concentrations de NPs de ZnO (1 et 2 % en poids), attribuées à une bonne dispersion et nucléation des nanoparticules. Inversement, des charges plus élevées de NPs de ZnO (supérieures à 3 % en poids) ont entraîné des surfaces plus rugueuses et une cristallinité diminuée en raison de l'agglomération des nanoparticules. Les analyses DSC et DRX ont confirmé la nature principalement amorphe des films nanocomposites. Mécaniquement, l'incorporation de NPs de ZnO a entraîné une diminution de l'allongement à la rupture mais une augmentation de la résistance à la traction. De plus, par rapport au film PLA, les films contenant du ZnO ont démontré une perméabilité à la vapeur d'eau et une opacité plus élevée. Enfin, les propriétés antibactériennes observées de ces films nanocomposites PLA/DES/NP de ZnO suggèrent leur potentiel pour des applications d'emballage alimentaire actif.

Conclusion générale

Conclusion générale

En conclusion, cette thèse a exploré avec succès le développement et la caractérisation de biocomposites innovants, s'inscrivant dans une démarche de durabilité et de fonctionnalité accrue pour les applications d'emballage. En exploitant le potentiel des ressources renouvelables et des sous-produits agro-industriels, combiné aux avancées de l'ingénierie nanométrique, cette recherche a permis de franchir des étapes significatives vers la création de matériaux d'emballage plus respectueux de l'environnement et dotés de propriétés améliorées.

Dans une première approche, l'amidon de manioc, une ressource abondante et biodégradable, a servi de matrice pour la fabrication de films composites intégrant la poudre de pelure d'oignon (OPP), un sous-produit riche en composés bioactifs. L'optimisation de la formulation a révélé un équilibre prometteur entre des propriétés mécaniques adéquates pour l'emballage, une biodégradabilité intrinsèque et la capacité de la OPP à agir comme indicateur colorimétrique sensible au pH. Cette fonctionnalité ouvre des perspectives intéressantes pour le développement d'emballages intelligents, capables de signaler visuellement la stabilité des aliments et de contribuer ainsi à la réduction du gaspillage alimentaire.

Parallèlement, l'intégration de nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs), synthétisées par une voie verte et durable à partir de noyaux de dattes, dans des films d'amidon de manioc a permis d'améliorer significativement leurs propriétés. Ces nanocomposites ont démontré une barrière accrue aux rayons ultraviolets, protégeant potentiellement les aliments sensibles à la lumière, et ont révélé une activité antibactérienne notable contre certains pathogènes courants. Ces résultats soulignent le potentiel de ces films pour prolonger la durée de conservation des produits alimentaires et garantir une meilleure sécurité sanitaire.

Enfin, l'étude s'est étendue au poly acide lactique (PLA), un autre biopolymère prometteur, en explorant la synergie entre la plastification par des solvants eutectiques profonds (DES) et le renforcement par des ZnO-NPs. Cette approche a permis de moduler les propriétés optiques, morphologiques, thermiques et barrière des nanocomposites obtenus, tout en leur conférant une activité antibactérienne significative. La combinaison de la flexibilité apportée par les DES et des propriétés antimicrobiennes des ZnO-NPs ouvre des perspectives pour des applications d'emballage actif performantes.

Conclusion générale

L'ensemble des résultats de cette thèse met en lumière le potentiel considérable de la valorisation des ressources naturelles et des sous-produits agro-industriels, couplée à l'ingénierie nanométrique, pour la conception de matériaux d'emballage multifonctionnels et durables. Ces approches permettent non seulement de réduire la dépendance aux polymères synthétiques issus de ressources fossiles et de minimiser l'impact environnemental des déchets plastiques, mais aussi d'améliorer la fonctionnalité des emballages pour répondre aux besoins spécifiques de la conservation et de la sécurité alimentaire.

Cependant, cette recherche ouvre également la voie à de futures investigations. L'optimisation des procédés de fabrication à l'échelle industrielle, l'amélioration de l'adhérence interfaciale entre les différentes phases des nanocomposites pour maximiser les propriétés mécaniques, l'évaluation approfondie de la stabilité à long terme et de la biodégradabilité dans des conditions environnementales variées, ainsi que l'exploration des applications concrètes de ces matériaux dans l'industrie alimentaire, constituent des axes de recherche futurs essentiels pour traduire ces découvertes en solutions d'emballage commercialisables et à grande échelle.

Référence bibliographiques

- Abdel-Alim, M. E., Samaan, K., Guillaume, D., & Amla, H. (2023). Green Synthesis of Silver Nanoparticles using Egyptian Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seeds and Their Antibacterial Activity Assessment. *Bioactivities*, 1(1), 1–8. <https://doi.org/10.47352/bioactivities.2963-654x.180>
- Adilah, A. N., Jamilah, B., Noranizan, M. A., & Hanani, Z. A. N. (2018). Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 16(November 2017), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.01.006>
- Afifah, N., Sholichah, E., Indrianti, N., & Darmajana, D. A. (2018). Pengaruh kombinasi plasticizer terhadap karakteristik edible film dari karagenan dan lilin lebah. *Jurnal Biopropal Industri*, 9(1), 49–60.
- Agarwal, H., Venkat Kumar, S., & Rajeshkumar, S. (2017). A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. *Resource-Efficient Technologies*, 3(4), 406–413. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2017.03.002>
- Aggarwal, N., Vasishth, A., Singh, B., & Singh, B. (2018). Investigation of room temperature ferromagnetic behaviour in dilute magnetic oxides. *Integrated Ferroelectrics*, 186(1), 10–16. <https://doi.org/10.1080/10584587.2017.1369317>
- Ahmadi, R., Tanomand, A., Kazeminava, F., Kamounah, F. S., Ayaseh, A., Ganbarov, K., Yousefi, M., Katourani, A., Yousefi, B., & Kafil, H. S. (2019). Fabrication and characterization of a titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles reinforced bio-nanocomposite containing miswak (*salvadora persica* L.) extract – The antimicrobial, thermo-physical and barrier properties. *International Journal of Nanomedicine*, 14, 3439–3454. <https://doi.org/10.2147/IJN.S201626>
- Ahmed, B., & Hamdi, L. (2021). *Conception et Caractérisation des Biosandwichs Auxétiques à Hautes Performances avec Coefficient de Poisson Négatif: Approche Numérique et.*
- Ahmed, J., Arfat, Y. A., Castro-Aguirre, E., & Auras, R. (2016). Mechanical, structural and thermal properties of Ag-Cu and ZnO reinforced polylactide nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 86, 885–892. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.034>
- Akbar, N., Khan, N. A., Ibrahim, T., Khamis, M., & Khan, A. S. (2023). *Antimicrobial Activity of Novel Deep Eutectic Solvents*
- Akbar, N., Khan, N. A., Ibrahim, T., Khamis, M., Khan, A. S., Alharbi, A. M., Alfahemi, H.,

- & Siddiqui, R. (2023). Antimicrobial Activity of Novel Deep Eutectic Solvents. *Scientia Pharmaceutica*, 91(1). <https://doi.org/10.3390/scipharm91010009>
- Akcan, T., Estévez, M., & Serdaroğlu, M. (2017). Antioxidant protection of cooked meatballs during frozen storage by whey protein edible films with phytochemicals from *Laurus nobilis* L. and *Salvia officinalis*. *Lwt*, 77, 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.11.051>
- Al-Itry, R., Lamnawar, K., & Maazouz, A. (2014). Rheological, morphological, and interfacial properties of compatibilized PLA/PBAT blends. *Rheologica Acta*, 53(7), 501–517. <https://doi.org/10.1007/s00397-014-0774-2>
- Al-Naamani, L., Dobretsov, S., & Dutta, J. (2016). Chitosan-zinc oxide nanoparticle composite coating for active food packaging applications. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 38, 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.10.010>
- Alavi, E. S. (2014). *Polymers for Packaging Applications Reviews & Comments*. 1–4.
- Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., & Abdollahi, M. (2013). Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films. *Journal of Food Engineering*, 117(1), 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.042>
- Alcázar-alay, S. C., Angela, M., & Meireles, A. (2015). *Physicochemical properties , modifications and applications of starches from different botanical sources*. 35(2), 215–236.
- Alebooyeh, R., Mohammadinafchi, A., & Jokar, M. (2012). *c r v i h o e f c r v i h o e f*. 2(4), 13–16.
- Alqahtani, N., Alnemr, T., & Ali, S. (2021). Development of low-cost biodegradable films from corn starch and date palm pits (*Phoenix dactylifera*). *Food Bioscience*, 42. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101199>
- Amina, D. S. D. (2019). *Elaboration et caractérisation d'un nanobiocomposite à base de PLA et de silice pyrogénée*. [https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/4132/1/mémoire fin d'étude.pdf](https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/4132/1/mémoire%20fin%20d'étude.pdf)
- Ammar, A. M., Mohamed, H. S. H., Yousef, M. M. K., Abdel-Hafez, G. M., Hassanien, A. S., & Khalil, A. S. G. (2019). Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) based on extracted natural dyes. *Journal of Nanomaterials*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/1867271>

- Anandito, R. B. K., Nurhartadi, E., & Bukhori, A. (2012). Pengaruh Gliserol Terhadap Karakteristik Edible Film Berbahan Dasar Tepung Jali (*Coix Lacryma-jobi L.*). *Jurnal Teknologi Hasil Pertanian*, V(2), 17–23.
- Araújo, A., Botelho, G., Oliveira, M., & Machado, A. V. (2014). Influence of clay organic modifier on the thermal-stability of PLA based nanocomposites. *Applied Clay Science*, 88–89, 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.005>
- Arifin, H. R., Djali, M., Nurhadi, B., Azlin-Hasim, S., Masruchin, N., Vania, P. A., & Hilmi, A. (2022). Corn Starch-Based Bionanocomposite Film Reinforced With ZnO Nanoparticles and Different Types of Plasticizers. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 6(July), 1–13. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2022.886219>
- Aşgın Uzun, Ş., Dağdelen, A. F., Gümüş, Ö. Y., Dündar, A. N., & Sarıcaoğlu, F. T. (2025). Menthol and organic acid-based hydrophobic deep eutectic solvents as plasticizers in biodegradable poly (lactic acid) films. *Food Packaging and Shelf Life*, 47(December 2024). <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101415>
- Askanian, H. (2012). *l ' environnement / biocomposites To cite this version : HAL Id : tel-00661106*.
- Atkin, N. J., Cheng, S. L., & Robards, A. W. (1999). *Localisation of Amylose and Amylopectin in Starch Granules Using Enzyme-Gold Labelling*. 163–172.
- Ayyubi, S. N., Purbasari, A., & Kusmiyati. (2022). The effect of composition on mechanical properties of biodegradable plastic based on chitosan/cassava starch/PVA/crude glycerol: Optimization of the composition using Box Behnken Design. *Materials Today: Proceedings*, 63, S78–S83. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.01.294>
- Azeredo, H. M. C., Morrugares-Carmona, R., Wellner, N., Cross, K., Bajka, B., & Waldron, K. W. (2016). Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. *Food Chemistry*, 198, 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.10.117>
- Badry, R., El-Nahass, M. M., Nada, N., Elhaes, H., & Ibrahim, M. A. (2023). Structural and UV-blocking properties of carboxymethyl cellulose sodium/CuO nanocomposite films. *Scientific Reports*, 13(1), 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28032-1>
- Bains, A., Sridhar, K., Singh, B. N., Kuhad, R. C., Chawla, P., & Sharma, M. (2023). Valorization of onion peel waste: From trash to treasure. *Chemosphere*, 343(September), 140178. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140178>

- Beak, S., Kim, H., & Song, K. Bin. (2017). Characterization of an Olive Flounder Bone Gelatin-Zinc Oxide Nanocomposite Film and Evaluation of Its Potential Application in Spinach Packaging. *Journal of Food Science*, 82(11), 2643–2649. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13949>
- Bedair, H. M., Samir, T. M., & Mansour, F. R. (2024). Antibacterial and antifungal activities of natural deep eutectic solvents. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 108(1). <https://doi.org/10.1007/s00253-024-13044-2>
- Bello, A. (2003). *Changes of banana starch by chemical and physical modification*. 52, 237–242.
- Bergo, B. P. V. A., Carvalho, R. A., Sobral, P. J. A., Santos, R. M. C., Silva, F. B. R., Prison, J. M., & Habitante, A. M. Q. B. (2008). *Physical Properties of Edible Films Based on Cassava Starch as Affected by the Plasticizer Concentration and Science*. June 2007, 85–89.
- Biela, T., Duda, A., Penczek, S., & Lodz, P.--. (2006). *Enhanced Melt Stability of Star-Shaped Stereocomplexes As Compared with Linear Stereocomplexes*. 3710–3713.
- Bizot, H., Bail, P. Le, Leroux, B., Davy, J., Roger, P., & Buleon, A. (1997). *Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated , linear and branched polyanhydroglucose compounds*. 32.
- Blecker, C. (2004). *Date seeds : Chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction Date seeds : chemical composition and characteristic profiles*. 8146(March). [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00281-4](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00281-4)
- Bolumar, T., LaPeña, D., Skibsted, L. H., & Orlie, V. (2016). Rosemary and oxygen scavenger in active packaging for prevention of high-pressure induced lipid oxidation in pork patties. *Food Packaging and Shelf Life*, 7, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.01.002>
- Bouaziz, F., Helbert, C. B., Romdhane, M. Ben, Koubaa, M., Bhiri, F., Kallel, F., Chaari, F., Driss, D., Buon, L., & Chaabouni, S. E. (2014). Structural data and biological properties of almond gum oligosaccharide: Application to beef meat preservation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 72, 472–479. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.08.044>
- Bouchet, B., & Gallant, D. J. (1993). *Food Structure Relationship Between the Starch Granule Structure and the Textural Properties of Heat-Induced Surimi Gels*. 12(3).

- Boudjema, H. L., Bendaikha, H., & Maschke, U. (2020). Green composites based on Atriplex halimus fibers and PLA matrix. *Journal of Polymer Engineering*, 40(8), 693–702. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2020-0068>
- Boukerkour. (2021). *Synthèse de bioplastique à partir de l'amidon (Synthèse bibliographique)*.
- BUCHAN, J. P. W. A. D. R. (2015). *Glass-Transition Temperatures*. 1–6.
- Bule, A. (1998). *Starch granules : structure and biosynthesis*. 23, 85–112.
- Calvo, M. E., Castro Smirnov, J. R., & Míguez, H. (2012). Novel approaches to flexible visible transparent hybrid films for ultraviolet protection. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 50(14), 945–956. <https://doi.org/10.1002/polb.23087>
- Caner, C., Hernandez, R. J., Pascall, M. A., & Riemer, J. (2003). The use of mechanical analyses, scanning electron microscopy and ultrasonic imaging to study the effects of high-pressure processing on multilayer films. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83(11), 1095–1103. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1437>
- Capello, C., Leandro, G. C., Gagliardi, T. R., & Valencia, G. A. (2021). Intelligent Films from Chitosan and Biohybrids Based on Anthocyanins and Laponite®: Physicochemical Properties and Food Packaging Applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(12), 3988–3999. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02168-5>
- Capitani, M. I., Matus-Basto, A., Ruiz-Ruiz, J. C., Santiago-García, J. L., Betancur-Ancona, D. A., Nolasco, S. M., Tomás, M. C., & Segura-Campos, M. R. (2016). Characterization of Biodegradable Films Based on Salvia hispanica L. Protein and Mucilage. *Food and Bioprocess Technology*, 9(8), 1276–1286. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1717-y>
- Catauro, M., Papale, F., Bollino, F., Piccolella, S., Marciano, S., Nocera, P., & Pacifico, S. (2015). Silica/quercetin sol-gel hybrids as antioxidant dental implant materials. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(3), 1–11. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/035001>
- Celano, R., Docimo, T., Piccinelli, A. L., Gazzerò, P., Tucci, M., Di Sanzo, R., Carabetta, S., Campone, L., Russo, M., & Rastrelli, L. (2021). Onion peel: Turning a food waste into a resource. *Antioxidants*, 10(2), 1–18. <https://doi.org/10.3390/antiox10020304>
- Célestin, B. P., Ndjaka, M. B., & Durand, P. B. (2013). *Elaboration Et Caracterisation Des Biofilms Films a Base D ' Amidon D ' Amido N De Manioc Renforces Par Des Charges Minerales Mine Et Tri-Dimensionnelles*.

- Chaichi, M., Hashemi, M., Badii, F., & Mohammadi, A. (2017). Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose. *Carbohydrate Polymers*, 157, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.062>
- Chaira, N., Ferchichi, A., Mrabet, A., & Sghairoun, M. (2007). *Chemical Composition of the Flesh and the Pit of Date Palm Fruit and Radical Scavenging Activity of Their Extracts. May 2014*. <https://doi.org/10.3923/pjbs.2007.2202.2207>
- Chandra, R., & Rustgi, R. (1998). *Pergamon BIODEGRADABLE POLYMERS*. 23(97), 1273–1335.
- Chandrasekaran, M., & Bahkali, A. H. (2013). Valorization of date palm (*Phoenix dactylifera*) fruit processing by-products and wastes using bioprocess technology – Review. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 20(2), 105–120. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2012.12.004>
- Chavan, P., Singh, G. P., Aayush, K., Sharma, S., Chauhan, P. K., Thory, R., Shandilya, M., & Kumar, D. (2024). Development and characterization of pearl millet (AHB 1200) starch nanoparticle-based edible films: A paradigm shift in food packaging. *Journal of Food Process Engineering*, 47(3), 1–12. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14575>
- Chawla, K. K. (2019). *Composite Materials*.
- Chayavanich, K., Thiraphibundet, P., & Imyim, A. (2020). Biocompatible film sensors containing red radish extract for meat spoilage observation. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 226, 117601. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117601>
- Chen, Y., Geever, L. M., Killion, J. A., Lyons, J. G., Clement, L., & Devine, D. M. (2020). *Halloysite nanotube reinforced polylactic acid composite*. 1–12.
- Chi, H., Li, W., Fan, C., Zhang, C., Li, L., Qin, Y., & Yuan, M. (2018). Effect of high pressure treatment on Poly(lactic acid)/Nano-TiO₂ composite films. *Molecules*, 23(10), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules23102621>
- Chiew, S. P., Thong, O. M., & Yin, K. B. (2014). Phytochemical composition , antimicrobial and cytotoxic activities of red onion peel extracts prepared using different methods peel extracts. *International Journal of Integrative Biology*, 15(2), 49–54.
- Chu, Z., Zhao, T., Li, L., Fan, J., & Qin, Y. (2017). Characterization of antimicrobial poly

- (lactic acid)/nano-composite films with silver and zinc oxide nanoparticles. *Materials*, 10(6). <https://doi.org/10.3390/ma10060659>
- Czyżowska, A., & Barbasz, A. (2020). A review : zinc oxide nanoparticles – friends or enemies ? *International Journal of Environmental Health Research*, 00(00), 1–17. <https://doi.org/10.1080/09603123.2020.1805415>
- D. J. Stevens and G. A. H. Elton, St. Albans, H. (England). (1971). *Thermal Properties of the Starch/Water System. 1.*
- Dai, L., Li, R., Liang, Y., Liu, Y., Zhang, W., & Shi, S. (2022). Development of Pomegranate Peel Extract and Nano ZnO Co-Reinforced Polylactic Acid Film for Active Food Packaging. *Membranes*, 12(11). <https://doi.org/10.3390/membranes12111108>
- Dammak, I., Ben, F., Boudaya, S., Besbes, S., & Keskes, L. (2007). *Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ culture*. 29, 137–145.
- Das, P., Borah, P. P., & Badwaik, L. S. (2018). Transformation of Chicken Feather Keratin and Pomelo Peel Pectin into Biodegradable Composite Film. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(5), 2120–2129. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1109-z>
- Datta, A., Patra, C., Bharadwaj, H., Kaur, S., Dimri, N., & Khajuria, R. (2017). Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Parthenium hysterophorus Leaf Extract and Evaluation of their Antibacterial Properties. *Journal of Biotechnology & Biomaterials*, 07(03), 3–7. <https://doi.org/10.4172/2155-952x.1000271>
- Demason, D. A., Sexton, R., Gorman, M., & Reid, J. S. G. (1985). *Structure and Biochemistry of Endosperm Breakdown in Date Palm (Phoenix dactylifera L .) Seeds*. 167, 159–167.
- Diallo, A., Ngom, B. D., Park, E., & Maaza, M. (2015). Green synthesis of ZnO nanoparticles by Aspalathus linearis : Structural & optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 425–430. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.242>
- Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2014). ZnO-reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bionanocomposites with antimicrobial function for food packaging. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(12), 9822–9834. <https://doi.org/10.1021/am502261e>
- Dilkes-Hoffman, L. S., Lane, J. L., Grant, T., Pratt, S., Lant, P. A., & Laycock, B. (2018). Environmental impact of biodegradable food packaging when considering food waste. *Journal of Cleaner Production*, 180, 325–334.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.169>

- Djeghim, Hayat, B., Leila, B., & Mohammed, N. Z. (2018). Effect of pregelatinized corn and rice flour on specific volume of gluten-free traditional Algerian bread KhobzEddar using central composite design. *African Journal of Food Science*, 12(10), 272–282. <https://doi.org/10.5897/ajfs2017.1666>
- do Evangelho, J. A., da Silva Dannenberg, G., Biduski, B., el Halal, S. L. M., Kringel, D. H., Gularte, M. A., Fiorentini, A. M., & da Rosa Zavareze, E. (2019). Antibacterial activity, optical, mechanical, and barrier properties of corn starch films containing orange essential oil. *Carbohydrate Polymers*, 222(April), 114981. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114981>
- dos Santos Caetano, K., Almeida Lopes, N., Haas Costa, T. M., Brandelli, A., Rodrigues, E., Hickmann Flôres, S., & Cladera-Olivera, F. (2018). Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. *Food Packaging and Shelf Life*, 16(November 2017), 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.03.006>
- Dou, L., Li, B., Zhang, K., Chu, X., & Hou, H. (2018). Physical properties and antioxidant activity of gelatin-sodium alginate edible films with tea polyphenols. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 1377–1383. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.06.121>
- Duan, Y. (2014). Ultraviolet-visible spectrum characterizations of quercetin in aqueous ethanol solution with different pH values. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(9), 236–240.
- Elhadeif, K., Chaari, M., Akermi, S., Ennouri, K., Ben Hlima, H., Fourati, M., Chakchouk Mtibaa, A., Ennouri, M., Sarkar, T., Shariati, M. A., Gökşen, G., Pateiro, M., Mellouli, L., Lorenzo, J. M., & Smaoui, S. (2024). Gelatin-sodium alginate packaging film with date pits extract: An eco-friendly packaging for extending raw minced beef shelf life. *Meat Science*, 207(February 2023). <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2023.109371>
- Europeanbioplastics. (2024). *Global production capacities of bioplastics*.
- Ezati, P., & Rhim, J. W. (2020). pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 102(December 2019), 105629. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105629>
- Fan, F., Feng, Y., Tang, P., & Li, D. (2016). Facile synthesis and photocatalytic performance

- of ZnO nanoparticles self- assembled spherical aggregates Facile synthesis and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles self-assembled spherical aggregates. *Materials Letters*, 158(December), 290–294. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.109>
- Fouzia, L., Anissa, M., & Devant. (2020). *Utilisation des biopolymères dans les emballages alimentaires Présenté par.*
- Fu, B. L., Liu, Z., Liu, Y., & Han, B. (2005). *Beaded Cobalt Oxide Nanoparticles along Carbon Nanotubes : Towards More Highly Integrated Electronic Devices **.* 2, 217–221. <https://doi.org/10.1002/adma.200400833>
- Gallant, D. J., Bouchet, B., & Baldwin, P. M. (1997). *Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization.* 8617(97), 177–191.
- Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., Oromiehie, A., & Saeid, M. (2011). *Development and characterisation of a new biodegradable edible film made from kefiran , an exopolysaccharide obtained from kefir grains.* 127, 1496–1502. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.02.003>
- Gnanasangeetha, &, & Sarala, I. (2014). Facile and Eco-Friendly Method for the Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Azadirachta and Emblica. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 5(7), 2866. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.5\(7\).2866-73](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.5(7).2866-73)
- Gogos, G., Olson, L. G., & Liu, X. (1998). *New Models for Rotational Molding of Plastics.* 38(9).
- Gond, R. K., & Gupta, M. K. (2021). Preparation of PLA based biodegradable nanofibre films and their characterization. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 46(1), 9–14. <https://doi.org/10.56042/ijftr.v46i1.36294>
- Gong, X., Pan, L., Tang, C. Y., Chen, L., Hao, Z., Law, W. C., Wang, X., Tsui, C. P., & Wu, C. (2014). Preparation, optical and thermal properties of CdSe-ZnS/poly(lactic acid) (PLA) nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, 66, 494–499. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.016>
- Gontard, N. (1997). *Relative Humidity and Temperature Effects on Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Myofibrillar Protein-based Films.* 5, 1–15.
- González, A., Barrera, G. N., Galimberti, P. I., Ribotta, P. D., & Alvarez Igarzabal, C. I. (2019). Development of edible films prepared by soy protein and the galactomannan fraction

- extracted from *Gleditsia triacanthos* (Fabaceae) seed. *Food Hydrocolloids*, 97(February), 105227. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105227>
- Gopinath, K., Chinnadurai, M., Devi, N. P., Bhakayaraj, K., Kumaraguru, S., Baranisri, T., Sudha, A., Zeeshan, M., Arumugam, A., Govindarajan, M., Alharbi, N. S., Kadaikunnan, S., & Benelli, G. (2017). One-Pot Synthesis of Dysprosium Oxide Nano-Sheets: Antimicrobial Potential and Cyotoxicity on A549 Lung Cancer Cells. *Journal of Cluster Science*, 28(1), 621–635. <https://doi.org/10.1007/s10876-016-1150-4>
- Gujral, H., Sinhmar, A., Nehra, M., Nain, V., Thory, R., Pathera, A. K., & Chavan, P. (2021). Synthesis, characterization, and utilization of potato starch nanoparticles as a filler in nanocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 186(January), 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.005>
- Gün, İ., & Ekinçi, F. Y. (2009). *BİYOFİLMLER : YÜZEYLERDEKİ MİKROBİYAL YAŞAM BIOFILMS : MICROBIAL LIFE ON SURFACES*. 34, 165–173.
- Guo, K. W. (2017). Property of zinc oxide (Zno) nanostructures potential for biomedical system and its common growth mechanism. 2(5), 197–202. <https://doi.org/10.15406/jabb.2017.02.00046>
- Gupta, B., & Revagade, N. (2007). Poly (lactic acid) fiber : An overview. 32, 455–482. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>
- Hadji, E., & Ly, B. (2014). *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose par Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose*. March.
- Hashemi Gahruie, H., Ziaee, E., Eskandari, M. H., & Hosseini, S. M. H. (2017). Characterization of basil seed gum-based edible films incorporated with Zataria multiflora essential oil nanoemulsion. *Carbohydrate Polymers*, 166, 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.103>
- Hernández, M. S., Ludueña, L. N., & Flores, S. K. (2023). Citric acid, chitosan and oregano essential oil impact on physical and antimicrobial properties of cassava starch films. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 5(March). <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2023.100307>
- Hichri, I. (2019). *Optimisation de l ' extraction des polyphénols sans pesticides ainsi que leurs caractérisations dans les extraits d ' oignon jaune et rouge Optimisation de l ' extraction*

des polyphénols sans pesticides ainsi que leurs caractérisations dans les extraits d. 80, 16–80.

Hoover, R. (2001). *Composition , molecular structure , and physicochemical properties of tuber and root starches : a review.* 45.

Hu, X., Jia, X., Zhi, C., Jin, Z., & Miao, M. (2019). Improving the properties of starch-based antimicrobial composite films using ZnO-chitosan nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 210(October 2018), 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.043>

Hun, J. H., & Cennadios, A. (2005). Edible Films and Coatings: a review. *Innovations in Food Packaging*, 239–262.

Ibrahim, H., & Badawi, E. A. (2024). *Studies ZnO Nanoparticles Using Nuclear Technique (DBES),*. 8(1), 5–8.

Ijaz, M., Zafar, M., Islam, A., Afsheen, S., & Iqbal, T. (2020). *A Review on Antibacterial Properties of Biologically Synthesized Zinc Oxide Nanostructures.* 0123456789.

Imene, B. S., & El-houda, M. R. N. (2023). *Élaboration des biofilms pour emballage alimentaire à base d'un e biomasse marine Et le suivi de leur biodégradation dans l'eau de mer.*

Imene, C., & Samar, M. (2020). *Mémoire.*

Insoo Kim, Karthika Viswanathan, Gopinath Kasi, Kambiz Sadeghi, S. T. and J. S. *. (2019). *Poly (Lactic Acid) / ZnO Bionanocomposite Films with Positively Charged ZnO as Potential Antimicrobial Food Packaging Materials.*

Iravani, S. (2016). *Green synthesis of metal nanoparticles using plants Green Chemistry Green synthesis of metal nanoparticles using plants.* January. <https://doi.org/10.1039/C1GC15386B>

Jadoun, S., Arif, R., Jangid, N. K., & Meena, R. K. (2021). Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review. *Environmental Chemistry Letters*, February. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01074-x>

Jamróz, E., Kulawik, P., Guzik, P., & Duda, I. (2019). The verification of intelligent properties of furcellaran films with plant extracts on the stored fresh Atlantic mackerel during storage at 2 °C. *Food Hydrocolloids*, 97(April), 105211. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105211>

Jasem odhaib, A., Pirs, S., & Mohtarami, F. (2024). Biodegradable film based on barley sprout

- powder/pectin modified with quercetin and V₂O₅ nanoparticles: Investigation of physicochemical and structural properties. *Heliyon*, 10(3), e25448. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25448>
- Jayaramudu, J., Das, K., Sonakshi, M., Siva Mohan Reddy, G., Aderibigbe, B., Sadiku, R., & Sinha Ray, S. (2014). Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64, 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.034>
- Jeon, I. Y., & Baek, J. B. (2010). Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. *Materials*, 3(6), 3654–3674. <https://doi.org/10.3390/ma3063654>
- Jha, P. (2020). Effect of plasticizer and antimicrobial agents on functional properties of bionanocomposite films based on corn starch-chitosan for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 571–582. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.242>
- Joković, N., Matejić, J., Zvezdanović, J., Stojanović-Radić, Z., Stanković, N., Mihajilov-Krstev, T., & Bernstein, N. (2024). Onion Peel as a Potential Source of Antioxidants and Antimicrobial Agents. *Agronomy*, 14(3). <https://doi.org/10.3390/agronomy14030453>
- Jovanović, J., Ćirković, J., Radojković, A., Mutavdžić, D., Tanasijević, G., Joksimović, K., Bakić, G., Branković, G., & Branković, Z. (2021). Chitosan and pectin-based films and coatings with active components for application in antimicrobial food packaging. *Progress in Organic Coatings*, 158(May). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106349>
- Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S. E., & Singh, S. P. (2007). *Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview*. 255–277. <https://doi.org/10.1002/mabi.200600168>
- Kalpana, V. N., Anoop, B., Kataru, S., Sravani, N., & Vigneshwari, T. (2018). OpenNano Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of *Aspergillus niger*: Antimicrobial textiles and dye degradation studies. *OpenNano*, 3(June), 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.onano.2018.06.001>
- Kalpana, V. N., Kataru, B. A. S., Sravani, N., Vigneshwari, T., Panneerselvam, A., & Devi Rajeswari, V. (2018). Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using culture filtrates of *Aspergillus niger*: Antimicrobial textiles and dye degradation studies. *OpenNano*, 3, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.onano.2018.06.001>

- Kanmani, P., & Rhim, J. W. (2014). Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 106(1), 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.007>
- Kapelko, M., & Buczek, A. (2014). *Food Hydrocolloids Effect of thermal modifications of potato starch on its selected properties* q. 40, 122–127. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.02.010>
- Kasi, G., & Seo, J. (2019). Influence of Mg doping on the structural, morphological, optical, thermal, and visible-light responsive antibacterial properties of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation. *Materials Science and Engineering C*, 98(March 2018), 717–725. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.035>
- Kaya, M., Khadem, S., Cakmak, Y. S., Mujtaba, M., Ilk, S., Akyuz, L., Salaberria, A. M., Labidi, J., Abdulqadir, A. H., & Deligöz, E. (2018). Antioxidative and antimicrobial edible chitosan films blended with stem, leaf and seed extracts of Pistacia terebinthus for active food packaging. *RSC Advances*, 8(8), 3941–3950. <https://doi.org/10.1039/c7ra12070b>
- Kechichian, V., Ditchfield, C., Veiga-Santos, P., & Tadini, C. C. (2010). Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. *Lwt*, 43(7), 1088–1094. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.02.014>
- Khali, M., & Boussena, Z. (2015). *Nature & Technology Effet de l ' incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre.*
- Khan, M. J., Saeed, S., Javed, M., Khan, W. Q., Anis-Ur-rehman, M., Aljeidi, R. A., Almutairi, S. M., Toleikiene, M., Ejaz, R., & Iqbal, R. (2024). Chitosan-doped ZnO nanoparticles for antibacterial, antifungal, and food preservation applications. *Global Nest Journal*, 26(4). <https://doi.org/10.30955/gnj.005831>
- Kim, D., Lee, Y., Seo, J., Han, H., & Khan, S. B. (2013). Preparation and properties of poly(urethane acrylate) (PUA) and tetrapod ZnO whisker (TZnO-W) composite films. *Polymer International*, 62(2), 257–265. <https://doi.org/10.1002/pi.4294>
- Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Thanakkasaranee, S., Sadeghi, K., & Seo, J. (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. <https://doi.org/10.1080/87559129.2020.1737709>

- Kołodziejczak-radzimska, A., & Jesionowski, T. (2014). *Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*. 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- Kumar, N., Neeraj, Ojha, A., & Singh, R. (2019). Preparation and characterization of chitosan - pullulan blended edible films enrich with pomegranate peel extract. *Reactive and Functional Polymers*, 144(June), 104350. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104350>
- Kumar, P., & Gautam, S. (2019). *Developing ZnO Nanoparticle embedded Antimicrobial Starch Biofilm for Food Packaging*.
- Kumar, S., Boro, J. C., Ray, D., Mukherjee, A., & Dutta, J. (2019). Bionanocomposite films of agar incorporated with ZnO nanoparticles as an active packaging material for shelf life extension of green grape. *Heliyon*, 5(6), e01867. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01867>
- Kundachira Subramani, N., & Siddaramaiah. (2015). Opto-Electrical Characteristics of Poly(vinyl alcohol)/Cesium Zincate Nanodielectrics. *Journal of Physical Chemistry C*, 119(35), 20244–20255. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03652>
- Kurt, A., & Kahyaoglu, T. (2014). Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 104(1), 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.003>
- Lakshmi Prasanna, V., & Vijayaraghavan, R. (2015). Insight into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO: Surface Defects Mediated Reactive Oxygen Species even in the Dark. *Langmuir*, 31(33), 9155–9162. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02266>
- Lalnunthari, C., Devi, L. M., Amami, E., & Badwaik, L. S. (2019). Valorisation of pumpkin seeds and peels into biodegradable packaging films. *Food and Bioproducts Processing*, 118, 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.08.015>
- Le, E. (2000). *Thermophilic archaeal amylolytic enzymes*. 26, 3–14.
- Lee, N., Ko, W., & Hsueh, P. (2019). *Nanoparticles in the Treatment of Infections Caused by Multidrug-Resistant Organisms*. 10(October), 1–10. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.01153>
- Leta, T. B., Adeyemi, J. O., & Fawole, O. A. (2024). Characterization of banana powder-based film reinforced with CNF and Bio-mediated ZnO nanoparticles for potential food applications. *Materials Research Express*, 11(5). <https://doi.org/10.1088/2053->

- Li, H., Chang, J., Qin, Y., Wu, Y., Yuan, M., & Zhang, Y. (2014). Poly(lactide-co-trimethylene carbonate) and polylactide/polytrimethylene carbonate blown films. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(2), 2608–2621. <https://doi.org/10.3390/ijms15022608>
- Li, J. H., Hong, R. Y., Li, M. Y., Li, H. Z., Zheng, Y., & Ding, J. (2009). Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*, 64(4), 504–509. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.013>
- Li, S., Silvers, S. J., & El-Shall, M. S. (1997). Preparation, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 452, 389–394. <https://doi.org/10.1557/proc-452-389>
- Li, W., Zhang, C., Chi, H., Li, L., Lan, T., Han, P., Chen, H., & Qin, Y. (2017). Development of antimicrobial packaging film made from poly(lactic acid) incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles. *Molecules*, 22(7). <https://doi.org/10.3390/molecules22071170>
- Li, X., Ren, Z., Wang, R., Liu, L., Zhang, J., Ma, F., Khan, M. Z. H., Zhao, D., & Liu, X. (2021). Characterization and antibacterial activity of edible films based on carboxymethyl cellulose, Dioscorea opposita mucilage, glycerol and ZnO nanoparticles. *Food Chemistry*, 349(February), 129208. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129208>
- Liang, S. (2013). *Etude de comportement en fatigue des composites renforcés par fibres végétales : prise en compte de la variabilité des propriétés* To cite this version : HAL Id : tel-00841850 *Etude de comportement en fatigue des composites renforcés par fibres végétales* .
- Liu, D., Yang, L., Shang, M., & Zhong, Y. (2019). Research progress of packaging indicating materials for real-time monitoring of food quality. *Materials Express*, 9(5), 377–396. <https://doi.org/10.1166/mex.2019.1523>
- López-De-Dicastillo, C., Gómez-Estaca, J., Catalá, R., Gavara, R., & Hernández-Muñoz, P. (2012). Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. *Food Chemistry*, 131(4), 1376–1384. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.10.002>
- Luchese, C. L., Sperotto, N., Spada, J. C., & Tessaro, I. C. (2017). Effect of blueberry agro-

- industrial waste addition to corn starch-based films for the production of a pH-indicator film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104, 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.149>
- Malik, G. K., & Mitra, J. (2021). Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis, Characterization, and Their Effect on Mechanical, Barrier, and Optical Properties of HPMC-Based Edible Film. *Food and Bioprocess Technology*, 14(3), 441–456. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02566-y>
- Manso, T., Lores, M., & de Miguel, T. (2022). Antimicrobial Activity of Polyphenols and Natural Polyphenolic Extracts on Clinical Isolates. *Antibiotics*, 11(1), 1–18. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11010046>
- Mansouri, A., Embarek, G., Kokkalou, E., & Kefalas, P. (2005). *Food Chemistry Phenolic profile and antioxidant activity of the Algerian ripe date palm fruit (Phoenix dactylifera)*. 89, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.02.051>
- Marra, A., Silvestre, C., Duraccio, D., & Cimmino, S. (2016). Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 88, 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.03.039>
- Martelli, M. R., Barros, T. T., De Moura, M. R., Mattoso, L. H. C., & Assis, O. B. G. (2013). Effect of Chitosan Nanoparticles and Pectin Content on Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Banana Puree Films. *Journal of Food Science*, 78(1). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.03006.x>
- Martínez-camacho, A. P., Cortez-rocha, M. O., Ezquerra-brauer, J. M., & Graciano-verdugo, A. Z. (2010). *Chitosan composite films : Thermal , structural , mechanical and antifungal properties*. 82, 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.069>
- Mathew, S., & Æ, T. E. A. (2008). *ARTICLE IN PRESS FOOD Characterisation of ferulic acid incorporated starch – chitosan blend films*. 22, 826–835. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.03.012>
- McHUGH, T. H., AVENA-BUSTILLOS, R., & KROCHTA, J. M. (1993). Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *Journal of Food Science*, 58(4), 899–903. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1993.tb09387.x>
- MEBARKI, B. El. (2019). *Valorisation des noyaux de dattes par production de bioénergie dans*

la région d'Adrar.

- Medeiros Silva, V. D., Coutinho Macedo, M. C., Rodrigues, C. G., Neris dos Santos, A., de Freitas e Loyola, A. C., & Fante, C. A. (2020). Biodegradable edible films of ripe banana peel and starch enriched with extract of *Eriobotrya japonica* leaves. *Food Bioscience*, 38(August), 100750. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100750>
- Meriem, E., & Nesrine, K. (2020). *Contribution à l'étude de la conservation de l'oignon par séchage.*
- Mizukami, H., Takeda, Y., & Hizukuri, S. (1999). *The structure of the hot-water soluble components in the starch granules of new Japanese rice cultivars.* 38, 329–335.
- Moghadam, M., Salami, M., Mohammadian, M., Khodadadi, M., & Emam-Djomeh, Z. (2020). Development of antioxidant edible films based on mung bean protein enriched with pomegranate peel. *Food Hydrocolloids*, 104(November 2019), 105735. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105735>
- Mohamed, B. (2016). *Mémoire de fin d'études.*
- Mohammadalinejhad, S., Almasi, H., & Moradi, M. (2020). Immobilization of Echinium amoenum anthocyanins into bacterial cellulose film: A novel colorimetric pH indicator for freshness/spoilage monitoring of shrimp. *Food Control*, 113(August 2019), 107169. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107169>
- Mohammadi Nafchi, A., Cheng, L. H., & Karim, A. A. (2011). Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. *Food Hydrocolloids*, 25(1), 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.05.005>
- Mohammed, N. G., Prasad, S., & Prasad, N. R. (2015). *A Brief Review : Science at Nanoscale*
A Brief Review : Science at Nanoscale. January.
- Mohan, S., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N., Thomas, S., & Songca, S. P. (2016). *Biopolymers – Application in Nanoscience and Nanotechnology.*
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2005). *NATURAL FIBERS, BIOPOLYMERS, AND BIOCOMPOSITES.*
- Müller, L., Gnoyke, S., Popken, A. M., & Böhm, V. (2010). Antioxidant capacity and related parameters of different fruit formulations. *Lwt*, 43(6), 992–999. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.02.004>
- Munir, S., Hu, Y., Liu, Y., & Xiong, S. (2019). Enhanced properties of silver carp surimi-based

- edible films incorporated with pomegranate peel and grape seed extracts under acidic condition. *Food Packaging and Shelf Life*, 19(October 2018), 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.12.001>
- Nadjat, C. (2017). *Caractérisations des mélanges et des nanocomposites à base de poly(acide lactique) et de polycarbonate après les réactions de transestérification catalysées par le samarium acétylacétonate*.
- Nafchi, A. M., Alias, A. K., Mahmud, S., & Robal, M. (2012). Antimicrobial, rheological, and physicochemical properties of sago starch films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Journal of Food Engineering*, 113(4), 511–519. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.017>
- Nafchi, A. M., Nassiri, R., Sheibani, S., Ariffin, F., & Karim, A. A. (2013). Preparation and characterization of bionanocomposite films filled with nanorod-rich zinc oxide. *Carbohydrate Polymers*, 96(1), 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.055>
- Nagavally, R. R. (2016). *COMPOSITE MATERIALS - HISTORY , TYPES , FABRICATION TECHNIQUES , ADVANTAGES , AND APPLICATIONS*. 25–30.
- Nel, A., Grainger, D., Alvarez, P. J., Badesha, S., Castranova, V., Ferrari, M., Godwin, H., Grodzinski, P., Morris, J., Savage, N., Scott, N., & Wiesner, M. (2020). *Nanotechnology Environmental , Health , and Safety Issues*. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1168-6>
- Ngo, T. M. P., Dang, T. M. Q., Tran, T. X., & Rachtanapun, P. (2018). Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on the Properties of Pectin/Alginate Edible Films. *International Journal of Polymer Science*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/5645797>
- Nguyen Vu, H. P., & Lumdubwong, N. (2016). Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 154, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.034>
- Nieto, M. I., Moreno, R., & Santacruz, I. (2004). *Graded ceramic coatings produced by thermogelation of polysaccharides*. 58, 2579–2582. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.017>
- Nogueira, G. F., Fakhouri, F. M., & de Oliveira, R. A. (2019). Effect of incorporation of blackberry particles on the physicochemical properties of edible films of arrowroot starch. *Drying Technology*, 37(4), 448–457. <https://doi.org/10.1080/07373937.2018.1441153>
- Ochekpe, N. A., Olorunfemi, P. O., & Ndidi, C. (2009). *Nanotechnology and Drug Delivery*

Part 1 : Background and Applications. 8(June), 265–274.

- Oliveira Filho, J. G. de, Rodrigues, J. M., Valadares, A. C. F., Almeida, A. B. de, Lima, T. M. de, Takeuchi, K. P., Alves, C. C. F., Sousa, H. A. de F., Silva, E. R. da, Dyszy, F. H., & Egea, M. B. (2019). Active food packaging: Alginate films with cottonseed protein hydrolysates. *Food Hydrocolloids*, 92(January), 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.052>
- Osojnik Črnivec, I. G., Skrt, M., Šeremet, D., Sterniša, M., Farčnik, D., Štrumbelj, E., Poljanšek, A., Cebin, N., Pogačnik, L., Smole Možina, S., Humar, M., Komes, D., & Poklar Ulrih, N. (2021). Waste streams in onion production: Bioactive compounds, quercetin and use of antimicrobial and antioxidative properties. *Waste Management*, 126, 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.033>
- Otoni, C. G., Moura, M. R. d., Aouada, F. A., Camilloto, G. P., Cruz, R. S., Lorevice, M. V., Soares, N. de F. F., & Mattoso, L. H. C. (2014). Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. *Food Hydrocolloids*, 41, 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.013>
- Oun, A. A., & Rhim, J. W. (2020). Preparation of multifunctional carboxymethyl cellulose-based films incorporated with chitin nanocrystal and grapefruit seed extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152, 1038–1046. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.191>
- Ozcan, I., Saricaoglu, F. T., Parlak, M. E., Dagdelen, A. F., Yigit Cinar, A., Gul, L. B., Dunder, A. N., & Tosun, F. (2023). Characterization of Solution Blow Spun Poly(Lactic) Acid Based Nanofibers Containing Sucuk Spice Mix Essential Oils. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(6), 2334–2346. <https://doi.org/10.1007/s10924-023-02761-w>
- Pantani, R., Gorrasi, G., Vigliotta, G., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). PLA-ZnO nanocomposite films: water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. *EUROPEAN POLYMER JOURNAL*. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.08.005>
- Parashar, U. K., & Saxena, P. S. (2009). *Bioinspired synthesis of silver nanoparticles*. 4(1), 159–166.
- Parihar, V., Raja, M., & Paulose, R. (2018). *A BRIEF REVIEW OF STRUCTURAL , ELECTRICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES*.

- Peixe, T. S., Nascimento, E. D. S., Schofield, K. L., Arcuri, A. S. A., & Bulcão, R. P. (2015). *Nanotoxicology and Exposure in the Occupational Setting*. August, 35–48.
- Pérez-Gregorio, R. M., García-Falcón, M. S., Simal-Gándara, J., Rodrigues, A. S., & Almeida, D. P. F. (2010). Identification and quantification of flavonoids in traditional cultivars of red and white onions at harvest. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23(6), 592–598. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.08.013>
- Pimentel, E. F. A. G. A., Gonçalves, P. B. G., Ferreira, L. P. I., & Martins, R. (2009). *Zinc oxide , a multifunctional material: from material to device applications*. 197–205. <https://doi.org/10.1007/s00339-009-5086-5>
- Piñeros-Hernandez, D., Medina-Jaramillo, C., López-Córdoba, A., & Goyanes, S. (2017). Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 63, 488–495. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.034>
- Pirsa, S., Bener, M., & Şen, F. B. (2024). Biodegradable film of carboxymethyl cellulose modified with red onion peel powder waste and boron nitride nanoparticles: Investigation of physicochemical properties and release of active substances. *Food Chemistry*, 445, 138721. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2024.138721>
- Pluta, M. (2004). Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. *Polymer*, 45(24), 8239–8251. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.057>
- Prabhu, P. S., Jestin, S., Devika, K., A, S. C., & Ushamani, M. (2022). *Analysis of Nanosized Jackfruit Seed powder for Synthesis of Bioplastic and Enhancement of Shelf life using Silver Nanoparticles*. 8(August), 253–257.
- Qu, P., Gao, Y., Wu, G. F., & Zhang, L. P. (2010). Nanocomposites of Poly(lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils. *BioResources*, 5(3), 1811–1823. <https://doi.org/10.15376/biores.5.3.1811-1823>
- Rachtanapun, P., & Tongdeesoontorn, W. (2009). *Effect of Antioxidants on Properties of Rice Flour / Cassava Starch Film Blends Plasticized with Sorbitol*. 258, 252–258.
- Radošević, K., Čanak, I., Panić, M., Markov, K., Bubalo, M. C., Frece, J., Srček, V. G., & Redovniković, I. R. (2018). Antimicrobial, cytotoxic and antioxidative evaluation of natural deep eutectic solvents. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(14),

- 14188–14196. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1669-z>
- Raghupathi, K. R., Koodali, R. T., & Manna, A. C. (2011). Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir*, 27(7), 4020–4028. <https://doi.org/10.1021/la104825u>
- Raha, S. (2022). *Nanoscale Advances applications : progress , challenges and perspectives*. 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/d1na00880c>
- Rahman, M. S. (2007). *Composition characterisation and thermal transition of date pits powders*. 80, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.04.030>
- Raut, S., Thorat, P. V, & Thakre, R. (2013). Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using Ocimum Tenuiflorum Leaves. *International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN (Online Index Copernicus Value Impact Factor*, 14(5), 2319–7064.
- Reddy, N. (2009). *Citric acid cross-linking of starch films*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.05.050>
- Reza, M., Ardekani, S., Khanavi, M., & Hajimahmoodi, M. (2010). *Comparison of Antioxidant Activity and Total Phenol Contents of some Date Seed Varieties from Iran*. 9(September 2009), 141–146.
- Rhim, J., Ng, P. K. W., & Rhim, J. (2007). *Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging*. 8398. <https://doi.org/10.1080/10408390600846366>
- Rhim, J. W., Hong, S. I., & Ha, C. S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *Lwt*, 42(2), 612–617. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.02.015>
- Roco, M. C., Foundation, N. S., & Science, N. (2001). *From vision to the implementation of the U . S . National Nanotechnology Initiative* * . 5–11.
- Rodrigues, M. Á. V., Bertolo, M. R. V., Marangon, C. A., Martins, V. da C. A., & Plepis, A. M. de G. (2020). Chitosan and gelatin materials incorporated with phenolic extracts of grape seed and jabuticaba peel: Rheological, physicochemical, antioxidant, antimicrobial and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 769–779. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.240>
- Rodríguez-Tobías, H., Morales, G., & Grande, D. (2016). Improvement of mechanical properties and antibacterial activity of electrospun poly(D,L-lactide)-based mats by

- incorporation of ZnO-graft-poly(D,L-lactide) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 182, 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.07.039>
- Romero-Bastida, C. A., Flores-Huicochea, E., Martin-Polo, M. O., Velazquez, G., & Torres, J. A. (2004). Compositional and Moisture Content Effects on the Biodegradability of Zein/Ethylcellulose Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(12), 4038–4038. <https://doi.org/10.1021/jf040190n>
- Roy, S., & Rhim, J. (2020). International Journal of Biological Macromolecules Carboxymethyl cellulose-based antioxidant and antimicrobial active packaging film incorporated with curcumin and zinc oxide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.204>
- Ryma, M. (2018). *Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par coprécipitation. Application à la photo dégradation de méthyle orange Présenté.*
- S.K. Gupta D.K. Aswal Ajay Singh Shahswati Sen, M. K. C. S. V. G. L. G. (2002). Article in Press Article in Press. *Effect of Grain Boundaries on Paraconductivity of YBCO*, 1(1), 1–11.
- Sagadevan, S., Raj, K. P., Aziz, F. A., Chowdhury, Z. Z., Rafie, M., Johan, B., & Podder, J. (2018). *Structure , Properties , Photocatalytic and Antibacterial Activity and Applications of Zinc Oxide Nanoparticles — An Overview.* 457–468. <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1557>
- Salmen, S. H. (2020). Biosynthesis of Silver Nanoparticles from Date (Phoenix dactylifera) Seeds Extract and Evaluation of Antibacterial Activity Against Pathogenic Bacteria. *Oriental Journal Of Chemistry*, 36(6), 1189–1193. <https://doi.org/10.13005/ojc/360625>
- Sangmook Lee, J. W. L. (2005). *Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate).pdf.*
- Santos, L. G., Silva, G. F. A., Gomes, B. M., & Martins, V. G. (2021). A novel sodium alginate active films functionalized with purple onion peel extract (Allium cepa). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 35(July). <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102096>
- Sartori, T., & Menegalli, F. C. (2016). Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. *Food Hydrocolloids*, 55, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.11.018>
- Saxena, A., Tripathi, R. M., Zafar, F., & Singh, P. (2012). Green synthesis of silver

- nanoparticles using aqueous solution of *Ficus benghalensis* leaf extract and characterization of their antibacterial activity. *Materials Letters*, 67(1), 91–94. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.09.038>
- Schwach, E. (2004). *Starch-based biodegradable blends*: 2124(October), 2115–2124. <https://doi.org/10.1002/pi.1636>
- Shahvalizadeh, R., Ahmadi, R., Davandeh, I., Pezeshki, A., Seyed Moslemi, S. A., Karimi, S., Rahimi, M., Hamishehkar, H., & Mohammadi, M. (2021). Antimicrobial biocomposite films based on gelatin, tragacanth, and zinc oxide nanoparticles – Microstructural, mechanical, thermo-physical, and barrier properties. *Food Chemistry*, 354(March), 129492. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129492>
- Shamshina, J. L., Berton, P., & Rogers, R. D. (2019). Advances in Functional Chitin Materials: A Review [Review-article]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 6444–6457. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06372>
- Shankar, S., Teng, X., Li, G., & Rhim, J. W. (2015). Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films. *Food Hydrocolloids*, 45, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.001>
- Shankar, S., Wang, L. F., & Rhim, J. W. (2018). Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films. *Materials Science and Engineering C*, 93(October 2017), 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.002>
- Sharma, D., Sabela, M. I., & Kanchi, S. (2017). *PT CR*. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.11.039>
- Shogren, R. L., Fanta, G. F., Doane, W. M., & Il, U. S. A. (1993). *Development of Starch Based Plastics - A Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective*. 45(8).
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, N. S., & Gill, B. S. (2003). *Morphological , thermal and rheological properties of starches from different botanical sources*. 81, 219–231.
- Singh, R. S., Kaur, N., Rana, V., Singla, R. K., Kang, N., Kaur, G., Kaur, H., & Kennedy, J. F. (2020). Carbamoyl ethyl locust bean gum: Synthesis, characterization and evaluation of its film forming potential. *International Journal of Biological Macromolecules*, 149, 348–358. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.261>
- Smaoui, Y., Chaabouni, M., Sayadi, S., & Bouzid, J. (2016). *Coagulation – flocculation process*

- for landfill leachate pretreatment and optimization with response surface methodology. 57, 14488–14495. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1067837>
- Souza, A. C., Benze, R., Ferrão, E. S., Ditch, C., Coelho, A. C. V., & Tadini, C. C. (2012). *LWT - Food Science and Technology Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature*. 46, 110–117. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.10.018>
- Souza, V. G. L., & Fernando, A. L. (2016). Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food-A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 8, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.04.001>
- Stolt, M. (2002). *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*. 27.
- Sun, Q., Xi, T., Li, Y., & Xiong, L. (2014). Characterization of corn starch films reinforced with CaCO₃ nanoparticles. *PLoS ONE*, 9(9), 1–6. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0106727>
- Sundrarajan, M., Ambika, S., & Bharathi, K. (2015). Plant-extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles using Pongamia pinnata and their activity against pathogenic bacteria. *Advanced Powder Technology*, 26(5), 1294–1299. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.07.001>
- Suresh, J., Pradheesh, G., Alexramani, V., Sundrarajan, M., & Hong, S. I. (2018). Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticle using insulin plant (*Costus pictus* D. Don) and investigation of its antimicrobial as well as anticancer activities. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9(1). <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aaa6f1>
- Suwanboon, S., Amornpitoksuk, P., & Bangrak, P. (2014). Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by precipitation and hydrothermal methods. *Ceramics International*, 40(1), 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.094>
- Tama, M. (1995). *Caractérisation physico-chimique des principaux*. 59–66.
- Tang, Z., Fan, F., Chu, Z., Fan, C., & Qin, Y. (2020). Barrier properties and characterizations of poly(lactic Acid)/ZnO nanocomposites. *Molecules*, 25(6), 1–12. <https://doi.org/10.3390/molecules25061310>
- Teymourpour, S., Abdorreza, M. N., & Nahidi, F. (2015). Functional, thermal, and

- antimicrobial properties of soluble soybean polysaccharide biocomposites reinforced by nano TiO₂. *Carbohydrate Polymers*, 134, 726–731. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.073>
- Teyssandier, F., & Teyssandier, F. (2012). *Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d ' amidon* To cite this version : HAL Id : tel-00708484 Thèse *Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d ' amidon* Par.
- Thi Nguyen, T., Pham, B. T. T., Nhien Le, H., Bach, L. G., & Thuc, C. N. H. (2022). Comparative characterization and release study of edible films of chitosan and natural extracts. *Food Packaging and Shelf Life*, 32(September 2021), 100830. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100830>
- Thirumal, S., Senthilkumar, S. R., & Sivakumar, T. (2014). Green tea (*Camellia sinensis*) mediated synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles and studies on their antimicrobial activities. In *Article in International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. <https://www.researchgate.net/publication/279565190>
- Thomas Bintsis, E. L.-T. and R. K. R. (2000). Effect of pulsed ultraviolet light on quality of sliced ham. *Lwt*, 44(10), 2173–2179. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.05.016>
- Torche, A., Toufik, C., Djeghim, F., Sanah, I., Arhab, R., Elia, M. D., & Rastrelli, L. (2025). *Optimization of Cassava Starch / Onion Peel Powder-Based Bioplastics : Influence of Composition on Mechanical Properties and Biodegradability Using Central Composite Design*. 1–16.
- Torres, F. G., Troncoso, O. P., Torres, C., Díaz, D. A., & Amaya, E. (2011). Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(4), 603–606. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026>
- Touzi, F. K. A. (2001). *Production de Bioalcool à Partir des Déchets de Dattes*. 75–78.
- Tsuji, H., & Ikada, Y. (1996). *Crystallization from the melt of poly (lactide) s with different optical purities and their blends*. 3499, 3483–3499.
- Tunç, S., & Duman, O. (2010). Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. *Applied Clay Science*, 48(3), 414–424. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.016>

- Umavathi, S., Ramya, M., Padmapriya, C., & Gopinath, K. (2020). Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticle Using *Justicia procumbense* Leaf Extract and Their Application as an Antimicrobial Agent. *Journal of Biologically Active Products from Nature*, 10(2), 153–164. <https://doi.org/10.1080/22311866.2020.1768899>
- Ummah, M. S. (2019). No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title. *Sustainability (Switzerland)*, 11(1), 1–14. http://scioteca.caf.com/bitstream/handle/123456789/1091/RED2017-Eng-8ene.pdf?sequence=12&isAllowed=y%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.regsciurbeco.2008.06.005%0Ahttps://www.researchgate.net/publication/305320484_SISTEM_PEMBETUNGAN_TERPUSAT_STRATEGI_MELESTARI
- Vaezi, K., Asadpour, G., & Sharifi, H. (2019). Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, barrier and optical properties of thermoplastic cationic starch/montmorillonite biodegradable films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 519–529. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.142>
- Valapa, R. B., Pugazhenth, G., & Katiyar, V. (2015). Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites. *RSC Advances*, 5(36), 28410–28423. <https://doi.org/10.1039/c4ra15669b>
- Vedhavathi, H. S., & Vanga, P. R. (2021). *PVA / Gd₂O₃ @ Zno Nanocomposite Films as New Uv-Blockers : Structure and Optical Revelations*.
- Vejdan, A., Ojagh, S. M., Adeli, A., & Abdollahi, M. (2016). Effect of TiO₂ nanoparticles on the physico-mechanical and ultraviolet light barrier properties of fish gelatin/agar bilayer film. *Lwt*, 71, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.03.011>
- Victo, M., Grossmann, E., Alves, V. D., & Bele, A. (2007). *Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties*. 78, 941–946. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.007>
- Vijayakumar, S., Divya, M., Vaseeharan, B., Ranjan, S., Kalaiselvi, V., Dasgupta, N., Chen, J., & Durán-Lara, E. F. (2021). Biogenic Preparation and Characterization of ZnO Nanoparticles from Natural Polysaccharide *Azadirachta indica* L. (neem gum) and its Clinical Implications. *Journal of Cluster Science*, 32(4), 983–993. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01863-y>
- Voon, H. C., Bhat, R., Easa, A. M., Liong, M. T., & Karim, A. A. (2012). Effect of Addition of

- Halloysite Nanoclay and SiO₂ Nanoparticles on Barrier and Mechanical Properties of Bovine Gelatin Films. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5), 1766–1774. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0461-y>
- Wangsawangrung, N., Choipang, C., Chairwut, S., Ekabutr, P., Suwantong, O., Chuysinuan, P., Techasakul, S., & Supaphol, P. (2022). Quercetin/Hydroxypropyl-β-Cyclodextrin Inclusion Complex-Loaded Hydrogels for Accelerated Wound Healing. *Gels*, 8(9). <https://doi.org/10.3390/gels8090573>
- Werapun, U., Werapun, W., & Phatthiya, A. (2024). Characterization of composite bioplastic from Cassava starch with titanium dioxide and zinc oxide. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 19(1), 275–282. <https://doi.org/10.15251/DJNB.2024.191.275>
- Wijesinghe, W. P. S. L., Mantilaka, M. M. G. P. G., Ruparathna, K. A. A., Rajapakshe, R. B. S. D., Sameera, S. A. L., & Thilakarathna, M. G. G. S. N. (2020). 4 - Filler matrix interfaces of inorganic/biopolymer composites and their applications. In *Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102665-6.00004-2>
- Xian, X., Wang, X., Zhu, Y., Guo, Y., & Tian, Y. (2018). Effects of MCC Content on the Structure and Performance of PLA/MCC Biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(8), 3484–3492. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1226-3>
- Yang, Z., Julian, D., Peng, X., Xu, Z., Meng, M., Chen, L., & Jin, Z. (2023). Fabrication of zein – carboxymethyl cellulose nanoparticles for co-delivery of quercetin and resveratrol. *Journal of Food Engineering*, 341(July 2022), 111322. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111322>
- Yang, Z., Peng, H., Wang, W., & Liu, T. (2010). Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5), 2658–2667. <https://doi.org/10.1002/app>
- Yathrib Ajaj , H.N.K. AL-Salman , Ali M. Hussein , Mohammed Khaleel Jamee , Sherzod Abdullaev , Alaa A. Omran , Manal Morad Karim , Alzahraa S. Abdulwahid, Z. H., & Mahmoud, E. Kianfar. (2024). Case Studies in Chemical and Environmental Engineering Effect and investigating of graphene nanoparticles on mechanical , physical properties of polylactic acid polymer. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9(January), 100612. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100612>

- Yu, L., & Christie, G. (2001). *Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry*. 46, 179–184.
- YUN JEONG HONG, F. A. TOMAS-BARBERAN, ADEL A. KADER, A. A. E. M. (2006). *The Flavonoid Glycosides and Procyanidin Composition of Deglet Noor Dates (Phoenix dactylifera)*.
- Zaazi, S. (2020). *Préparation des films alimentaires à base des PLA et l ' extrait de thym : étude et caractérisation*.
- Zdanowicz, M., Staciwa, P., Jedrzejewski, R., & Szychaj, T. (2019). Sugar alcohol-based deep eutectic solvents as potato starch plasticizers. *Polymers*, 11(9). <https://doi.org/10.3390/polym11091385>
- Zhang, H., Hortal, M., Jordá-Beneyto, M., Rosa, E., Lara-Lledo, M., & Lorente, I. (2017). ZnO-PLA nanocomposite coated paper for antimicrobial packaging application. *Lwt*, 78, 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.12.024>
- Zhang, W., Li, X., & Jiang, W. (2020). Development of antioxidant chitosan film with banana peels extract and its application as coating in maintaining the storage quality of apple. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 1205–1214. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.275>
- Zhang, X., Liu, Y., Yong, H., Qin, Y., Liu, J., & Liu, J. (2019). Development of multifunctional food packaging films based on chitosan, TiO₂ nanoparticles and anthocyanin-rich black plum peel extract. *Food Hydrocolloids*, 94(February), 80–92. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.009>
- Zhang, Y., & Han, J. H. (2006). Mechanical Properties of High- amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer with Monosaccharides and Polyols. *Food Engineering and Physical Properties*, 69(9), 449–454.
- Zhao, L., Zhang, B., Cui, M., & Li, Y. (2013). Effect of KNbO₃ content on crystal structure and electrical properties. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 4(3), 2–6. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0000-0>
- Zhou, X., Zhou, X., Zhou, L., Jia, M., & Xiong, Y. (2024). Nanofillers in Novel Food Packaging Systems and Their Toxicity Issues. *Foods*, 13(13), 1–34. <https://doi.org/10.3390/foods13132014>
- Zhour, K. (2014). *Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique*

Sol-gel.

Zou, G. X., Jiao, Q. W., Zhang, X., Zhao, C. X., & Li, J. C. (2015). Crystallization behavior and morphology of poly(lactic acid) with a novel nucleating agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(5), 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.41367>

ZOUBIR, I. (2017). *Présenté par.*

Annexes

TABLE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Publication dans une revue à comité de lecture.

ANNEXE 2 : Participation à des congrès nationaux et internationaux.

ANNEXE 1 : Publication dans une revue à comité de lecture.

- **Torche, A.**, Toufik, C., Djeghim, F., Sanah, I., Arhab, R., D'Elia, M., & Rastrelli, L. (2025). Optimization of Cassava Starch/Onion Peel Powder-Based Bioplastics: Influence of Composition on Mechanical Properties and Biodegradability Using Central Composite Design. *Foods*, 14(14), 2414 . <https://doi.org/10.3390/foods14142414>
- **Torche, A.**, Chouana, T., Sanah, I., Djeghim, F., Khodja, E.A.T., Mezreb, K., Elboutachfati, R., Delattre, C., Délia, M., & Rastrelli, L. (2025). pH-Sensitive Cassava Starch/Onion Peel Powder Films as Colorimetric Indicators for Minced Beef Freshness Monitoring. *Foods*, 14, 2974. <https://doi.org/10.3390/foods14172974>
- **Torche, A.**, Chouana, T., Akachat, B., Rekbi, F.M.L., Rahmani, Y., Ould El Hadj, M., Uzun, Ş.A., Parlak, M.E., D'Elia, M., Rastrelli, L., & Sarıcaoğlu, F.T. (2025). Cassava starch films with green-synthesized ZnO nanoparticles from date palm pits for active packaging. *Food Chemistry*, 495, 146392. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.146392>
- **Torcha, A.**, Chouana, T., Bensalem, S., Khaled, M., Rekibi, F. M. L., Kelal, E., Uzun, Ş. A., Sancaoglu, F. T., D'Elia, M., & Rastrelli, L. (2025). Cassava Starch–Onion Peel Powder Biocomposite Films: Functional, Mechanical, and Barrier Properties for Biodegradable Packaging. *Polymers*, 17(2), 2690. <https://doi.org/10.3390/polym17022690>
- Akachat, B., Himed, L., **Torche, A.**, Khelef, Y., Barkat, M., Salah, M., D'Elia, M., Rastrelli, L., & Terzioğlu, P. (2025). Evaluation of Glycerol Concentration in the Production of Lemon Oil Incorporated Pectin-Based Films Using Principal Component Analysis. *Foods*, 14(1576), 1-19. <https://doi.org/10.3390/foods14091576>

Article

Optimization of Cassava Starch/Onion Peel Powder-Based Bioplastics: Influence of Composition on Mechanical Properties and Biodegradability Using Central Composite Design

Assala Torche ^{1,*}, Chouana Toufik ¹, Fairouz Djeghim ², Ibtissem Sanah ^{3,4}, Rabah Arhab ⁵, Maria D'Elia ^{6,7,8} and Luca Rastrelli ^{6,7,*}

- ¹ Laboratory of Protection of Ecosystems in Arid and Semi-Arid Zones (Eco-Sys), Department of Biological Sciences, Faculty of Natural and Life Sciences, Kasdi Merbah University, Ouargla 30000, Algeria; chouana.toufik@univ-ouargla.dz
- ² © Laboratoire de Nutrition et Technologie Alimentaire (L.N.T.A.), Institut de la Nutrition, de l'Alimentation et des Technologies Agro-Alimentaires (INATAA), Université Frères Mentouri Constantine 1, Constantine 25017, Algeria; fairouze.djeghim@umc.edu.dz
- ³ Laboratoire de Génie Biologique Valorisation et Innovation des Produits Agroalimentaires Institut ISTA-Ain M'Lila, Université Larbi Ben M'hidi Oum El-Bouaghi, Oum El-Bouaghi 04000, Algeria; sanah.ibtissem@univ-ueb.dz
- ⁴ Laboratoire de Recherche en Sciences Alimentaires, Formulation, Innovation, Valorisation et Intelligence Artificielle (SAFIVA), Institut de la Nutrition, de l'Alimentation et des Technologies Agro-Alimentaires (INATAA), Université Frères Mentouri Constantine 1, Constantine 25017, Algeria
- ⁵ Department of Nature and Life Sciences, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi 04000, Algeria; rahab@clermont.inra.fr
- ⁶ National Biodiversity Future Center (NBFC), 90133 Palermo, Italy; mdelia@unisa.it
- ⁷ Department of Pharmacy, University of Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132, Fisciano, 84084 Salerno, Italy
- ⁸ Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare, University of Palermo, 90133 Palermo, Italy
- * Correspondence: torche.assala@univ-ouargla.dz (A.T.); rastrelli@unisa.it (L.R.)

Abstract

Synthetic plastic pollution represents a major global concern, driving the search for sustainable and biodegradable packaging alternatives. However, many biodegradable plastics suffer from inadequate mechanical performance. This study aimed to develop a biodegradable film based on cassava starch, incorporating onion peel powder (OPP), a byproduct rich in quercetin derivatives, as a reinforcing agent and plasticized with crude glycerol. A Central Composite Design (CCD), implemented using Minitab 19, was employed to investigate the effects of starch (60–80%) and OPP (0–40%) content on the mechanical properties and biodegradability of the resulting bioplastics. Three optimized formulations were identified according to specific performance criteria. The first formulation, containing 72.07% starch and 21.06% OPP, was optimized for maximum tensile strength while maintaining target values for elongation and biodegradability. The second, composed of 77.28% starch and 37.69% OPP, was optimized to enhance tensile strength and biodegradability while minimizing elongation. The third formulation, with 84.56% starch and 27.74% OPP, aimed to achieve a balanced optimization of tensile strength, elongation, and biodegradability. After a 30-day soil burial test, these formulations exhibited weight loss percentages of 31.86%, 29.12%, and 29.02%, respectively, confirming their biodegradability. This study optimized the mechanical and biodegradability properties of cassava starch-based bioplastics using statistical modeling. The optimized formulations show potential for application in sustainable food packaging.

Keywords: biodegradable plastics; cassava starch; onion peel powder; central; composite design; soil burial test



Academic Editor: Arun K. Bhunia

Received: 27 April 2025

Revised: 12 June 2025

Accepted: 7 July 2025

Published: 8 July 2025

Citation: Torche, A.; Toufik, C.; Djeghim, F.; Sanah, I.; Arhab, R.; D'Elia, M.; Rastrelli, L. Optimization of Cassava Starch/Onion Peel Powder-Based Bioplastics: Influence of Composition on Mechanical Properties and Biodegradability Using Central Composite Design. *Foods* **2025**, *14*, 2414. <https://doi.org/10.3390/foods14142414>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Article

pH-Sensitive Cassava Starch/Onion Peel Powder Films as Colorimetric Indicators for Minced Beef Freshness Monitoring

Assala Torche ^{1,†}, Toufik Chouana ^{1,*}, Ibtissem Sanah ^{2,3}, Fairouz Djeghim ⁴, Esma Anissa Trad Khodja ⁵, Katiba Mezreb ⁶, Redouan Elboutachfai ⁷, Cedric Delattre ⁸, Maria D'Elia ^{9,10,11} and Luca Rastrelli ^{9,10,*}

- ¹ Laboratory of Protection of Ecosystems in Arid and Semi-Arid Zones (Eco-Sys), Department of Biological Sciences, Faculty of Natural and Life Sciences, Kasdi Merbah University, Ouargla 30000, Algeria; torche.assala@univ-ouargla.dz
 - ² Laboratoire de Génie Biologique Valorisation et Innovation des Produits Agroalimentaire, Institut ISTA-Ain M'Lila, Université Larbi Ben M'hidi Oum El-Bouaghi, Oum El-Bouaghi 04000, Algeria; sanah.ibtissem@univ-ueb.dz
 - ³ Laboratoire de Recherche en Sciences Alimentaires, Formulation, Innovation, Valorisation et Intelligence Artificielle (SAFIVIA), Institut de la Nutrition, de l'Alimentation et des Technologies Agro-Alimentaires (INATAA), Université Frères Mentouri Constantine 1, Constantine 25017, Algeria
 - ⁴ Équipe FNPA, Laboratoire de Nutrition et Technologie Alimentaire (L.N.T.A.), Institut de la Nutrition, de l'Alimentation et des Technologies Agro-Alimentaires (INATAA), Université Frères Mentouri Constantine 1, Constantine 25017, Algeria; fairouz.djeghim@umc.edu.dz
 - ⁵ Higher National School of Biotechnology Taoufik Khaznadar (ENSB), University Town, BP E6, Ali Mendjeli 25016, Algeria; tradkhodja.esma@univ-khenchela.dz
 - ⁶ UMR Transfrontalière BioEcoAgro-BIOPi, Université de Picardie Jules Verne, 80025 Amiens, France; katiba.mezreb@u-picardie.fr
 - ⁷ UMRT INRAE 1158 BioEcoAgro, Biologie des Plantes et Innovation (BIOPi), Avenue des Facultés, IUT d'Amiens, Université de Picardie Jules Verne, Le Bailly, 80025 Amiens, France; redouan.elboutachfai@u-picardie.fr
 - ⁸ Institut Pascal, Université Clermont Auvergne, Clermont Auvergne INP, CNRS, 63000 Clermont-Ferrand, France; cedric.delattre@uca.fr
 - ⁹ Department of Pharmacy, University of Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132, Fisciano, 84084 Salerno, Italy; mdelia@unisa.it
 - ¹⁰ National Biodiversity Future Center (NBFC), 90133 Palermo, Italy
 - ¹¹ Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare, University of Palermo, 90133 Palermo, Italy
- * Correspondence: chouana.toufik@univ-ouargla.dz (T.C.); rastrelli@unisa.it (L.R.)
† These authors contributed equally to the work.



Academic Editor: Hualin Wang

Received: 24 July 2025

Revised: 15 August 2025

Accepted: 19 August 2025

Published: 26 August 2025

Citation: Torche, A.; Chouana, T.; Sanah, I.; Djeghim, F.; Khodja, E.A.T.; Mezreb, K.; Elboutachfai, R.; Delattre, C.; D'Elia, M.; Rastrelli, L. pH-Sensitive Cassava Starch/Onion Peel Powder Films as Colorimetric Indicators for Minced Beef Freshness Monitoring. *Foods* **2025**, *14*, 2974. <https://doi.org/10.3390/foods14172974>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract

pH-sensitive intelligent films offer a novel strategy for real-time monitoring of food freshness via visible color changes. This study valorizes onion peel powder (OPP), a polyphenol-rich agro-industrial by-product, by incorporating it into cassava starch-based films at three concentrations (10, 20, 30). Increasing OPP content led to significantly higher total phenolic and flavonoid levels, enhancing the films' antioxidant properties ($p < 0.0001$). While the films exhibited selective antibacterial effects, pronounced inhibition zones were observed against *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli*, two relevant meat spoilage and pathogenic bacteria. The films displayed clear and gradual color shifts from light to dark brown across a wide pH range (1–13), confirming their suitability as pH indicators. When applied as labels in minced beef packaging stored at 4 °C, the films successfully tracked freshness over 13 days. Film color changes were strongly correlated with microbial load and pH variations, accurately flagging spoilage onset. These findings support the potential of cassava starch/OPP films as biodegradable, cost-effective intelligent packaging tools, contributing to food safety, waste reduction, and circular bioeconomy principles. The system provides a practical, non-invasive solution for meat freshness monitoring without requiring instrumentation.



Cassava starch films with green-synthesized ZnO nanoparticles from date palm pits for active packaging

Assala Torche^a, Toufik Chouana^a, Belkis Akachat^b, Fares Mohammed Laid Rekbi^{c,d},
Youssef Rahmani^c, Mohamed Didi Ould El Hadj^a, Şükran Aşgın Uzun^e, Mahmut Ekrem Parlak^e,
Maria D'Elia^{f,g,h}, Luca Rastrelli^{f,g,**}, Furkan Türker Sarıcaoglu^{e,*}

^a Laboratory of Protection of Ecosystems in Arid and Semi-Arid Zones (eco-aps), Department of Biological Sciences, Faculty of Natural and Life Sciences, Kasit Merbah University, 30000 Ouargla, Algeria

^b Laboratory of Biotechnology and Food Quality (BIOQUAL), Department of Food Biotechnology, Institute of Nutrition, Food and Agro-Food Technologies (INATAA), Princes Mentouri University 1, 25000 Constantine, Algeria

^c Scientific and Technical Research Center in Physico-Chemical Analysis (CRAPC), Algeria

^d Research Center in Industrial Technologies (CITI), P.O. Box 64, Cheraga, 16014 Algiers, Algeria

^e Department of Food Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bursa Technical University, 16310 Bursa, Türkiye

^f Department of Pharmacy, University of Salerno, 84084 Fisciano, SA, Italy

^g National Biodiversity Future Center (NBFC), 90133 Palermo, Italy

^h Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare, University of Palermo, 90 133 Palermo, Italy

ARTICLE INFO

Keywords:

Nanoparticles
Cassava starch
Biodegradable film
Antimicrobial activity
Zinc oxide
Active packaging

ABSTRACT

Cassava starch-based nanocomposite films were developed by incorporating green-synthesized zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) from date palm pits. ZnO NPs (0–4 wt%) were synthesized using a plant-mediated approach and embedded into starch matrices. XRD, UV-Vis, FTIR, and SEM confirmed successful synthesis and uniform dispersion of hexagonal ZnO NPs (~63.7 nm). The films exhibited enhanced UV-light shielding and reduced moisture content. At higher NP loadings, surface roughness and agglomeration increased, reducing tensile strength. Differential scanning calorimetry showed a decrease in glass transition temperature (92.8 °C to 85.0 °C), suggesting increased molecular mobility. Antimicrobial tests revealed strong, dose-dependent activity against *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus*, but not *Escherichia coli* or the fungi *Botrytis cinerea* and *Alternaria alternata*, likely due to limited ZnO release and bacterial cell wall differences. These results demonstrate the potential of cassava starch/ZnO films as sustainable, antimicrobial packaging materials to extend the shelf life of perishable foods.

1. Introduction

Biopolymer-based films (e.g., polysaccharides such as starch, chitosan, and cellulose, as well as protein- and lipid-based matrices) are increasingly explored as eco-friendly alternatives to petroleum-derived plastics (Dui et al., 2023; Nguyen et al., 2023). However, their application in food packaging is often limited by poor barrier properties, low mechanical strength, and a lack of inherent antimicrobial activity (Souza & Fernando, 2016).

To overcome these limitations, several strategies have been developed to produce natural polymer films with antimicrobial properties.

These include the incorporation of metal and metal oxide nanoparticles (e.g., ZnO, Ag, TiO₂), which provide strong antimicrobial and UV-shielding effects (Kammani & Rhim, 2014; Shahvalizadeh et al., 2021), essential oils and plant extracts rich in phenolic compounds for broad-spectrum antimicrobial action (Hernandez et al., 2023), and biopolymer blends or nanoclays to enhance compatibility and overall performance (Zhou et al., 2024). Among these approaches, zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) stand out due to their Generally Recognized As Safe (GRAS) status, broad antimicrobial efficacy, UV-light shielding, and reinforcing capabilities in biodegradable matrices (Kumar et al., 2019; Werapun et al., 2024). Recent studies emphasize green-synthesized ZnO

* Corresponding author at: Department of Food Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bursa Technical University, 16310 Bursa, Türkiye.

** Corresponding author at: Department of Pharmacy, University of Salerno, 84084 Fisciano, SA, Italy.

E-mail addresses: rastrelli@unisa.it (L. Rastrelli), furkan.saricaoglu@btu.edu.tr (F.T. Sarıcaoglu).

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.146392>

Received 31 May 2025; Received in revised form 26 August 2025; Accepted 11 September 2025

Available online 12 September 2025

0308-8146/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Article

Cassava Starch–Onion Peel Powder Biocomposite Films: Functional, Mechanical, and Barrier Properties for Biodegradable Packaging

Assala Torche ^{1,*}, Toufik Chouana ¹, Soufiane Bensalem ^{2,3}, Meyada Khaled ⁴, Fares Mohammed Laid Rekbi ^{5,6}, Elyes Kelai ^{5,7}, Şükran Aşgün Uzun ⁸, Furkan Türker Sarıcaoglu ⁸, Maria D’Elia ^{9,10,11} and Luca Rastrelli ^{9,10,*}

¹ Laboratory of Protection of Ecosystems in Arid and Semi-Arid Zones (eco-sys), Department of Biological Sciences, Faculty of Natural and Life Sciences, Kasdi Merbah University, Ouargla 30000, Algeria; chouana.toufik@univ-ouargla.dz

² Conservation and Valorization of Marine Resources Laboratory, National School of Marine Science and Coastal Management, Algiers 16320, Algeria; soufiane.bensalem@yahoo.fr

³ Phoeniculture Research Laboratory, Faculty of Natural and Life Sciences, University Ouargla, Ouargla 30000, Algeria

⁴ Department of Pharmacy, Faculty of Medicine, Batna 2 University, Batna 05000, Algeria; meyada.khaled@univ-batna2.dz

⁵ Scientific and Technical Research Center in Physico-Chemical Analysis (CRAPC), Boussmail 42004, Algeria; kelaielyes@gmail.com (E.K.)

⁶ Research Center in Industrial Technologies (CRTI), P.O. Box 64, Cheraga, Algiers 16014, Algeria

⁷ Laboratory for Biological Oceanography and the Marine Environment (LOBEM), Faculty of Biological Sciences, Department of Ecology and Environment, University of Sciences and Technology Houari Boumediene, Algiers 16111, Algeria

⁸ Department of Food Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bursa Technical University, 16310 Bursa, Türkiye; furkan.saricaoglu@btu.edu.tr (F.T.S.)

⁹ Department of Pharmacy, University of Salerno, Via Giovanni Paolo II, 132, 84084 Fisciano, Italy; mdelia@unisa.it

¹⁰ National Biodiversity Future Center—NBFC, 90133 Palermo, Italy

¹¹ Dipartimento di Scienze della Terra e del Mare, University of Palermo, 90133 Palermo, Italy

* Correspondence: torche.assala@univ-ouargla.dz (A.T.); rastrelli@unisa.it (L.R.)



Academic Editors: Gheorghe Martău, Monica Ioana Tosa and Dan Cristian Vodnar

Received: 28 August 2025

Revised: 28 September 2025

Accepted: 1 October 2025

Published: 4 October 2025

Citation: Torche, A.; Chouana, T.; Bensalem, S.; Khaled, M.; Laid Rekbi, F.M.; Kelai, E.; Uzun, Ş.A.; Sarıcaoglu, F.T.; D’Elia, M.; Rastrelli, L. Cassava Starch–Onion Peel Powder Biocomposite Films: Functional, Mechanical, and Barrier Properties for Biodegradable Packaging. *Polymers* **2025**, *17*, 2690. <https://doi.org/10.3390/polym17192690>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract

This study valorizes onion peel, an agro-industrial by-product rich in phenolic compounds and structural carbohydrates, for the development of cassava starch-based biodegradable films. The films were prepared using the solution casting method; a cassava starch matrix was mixed with a 2.5% glycerol solution and heated to 85 °C for 30 min. A separate solution of onion peel powder (OPP) in distilled water was prepared at 25 °C. The two solutions were then combined and stirred for an additional 2 min before 25 mL of the final mixture was cast to form the films. Onion peel powder (OPP) incorporation produced darker and more opaque films, suitable for packaging light-sensitive foods. Film thickness increased with OPP content (0.138–0.218 mm), while moisture content (19.2–32.6%) and solubility (24.0–25.2%) decreased. Conversely, water vapor permeability (WVP) significantly increased (1.69×10^{-9} – 2.77×10^{-9} g·m^{−1}·s^{−1}·Pa^{−1}; $p < 0.0001$), reflecting the hydrophilic nature of OPP. Thermal analysis (TGA/DSC) indicated stability up to 245 °C, supporting applications as food coatings. Morphological analysis (SEM) revealed OPP microparticles embedded in the starch matrix, with FTIR and XRD suggesting electrostatic and hydrogen-bond interactions. Mechanically, tensile strength improved (up to 2.71 MPa) while elongation decreased (14.1%), indicating stronger but less flexible films. Biodegradability assays showed slightly reduced degradation (29.0–31.8%) compared with the control (38.4%), likely due to antimicrobial phenolics inhibiting soil microbiota. Overall, OPP and cassava starch represent low-cost, abundant raw materials for the formulation of functional biopolymer films with potential in sustainable food packaging.

Keywords: onion peel; starch; waste; biodegradable packaging; biodegradability

ANNEXE 2 : Participation à des congrès nationaux et internationaux.

Congrès internationaux

- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2023, 10-11 décembre). *Conception et caractérisation de biomatériaux fonctionnels issus de sous-produits de l'industrie agroalimentaire* [Présentation orale]. 2e Conférence internationale sur les innovations technologiques pour une agriculture durable (SIITA), Université de Mila, Mila, Algérie.
- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2024, 15-17 octobre). Emballages verts, aliments sains : un duo gagnant [Poster]. Congrès International des Sciences Alimentaires (CISA) , Université de Constantine, Constantine, Algérie.
- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2024, 24-25 février). *Green solutions : design and characterization of biodegradable packaging* [Poster]. Conférence Internationale sur l'Ingénierie de l'Environnement et l'Ecologie (IEE-2024), Sousse, Tunisie.
- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2024, 26-27 juin). *Emballages biodégradables à base de déchets verts* [Présentation orale]. 1er Séminaire international sur l'agro-alimentaire et la biotechnologie industrielle (ISABI 2024), Université Djilali Bounaama, Khemis Miliana, Algérie.

Congrès nationaux

- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2023, 30-31 octobre). *Techniques de conception d'un emballage alimentaire biodégradable fabriqué à partir de sous-produits de l'industrie agroalimentaire* [E-poster]. 1er Séminaire National en présentiel sur la Valorisation et l'Innovation des Sous-produits de l'Industrie Agroalimentaire (SPIAVI), Université Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi, Algérie.
- **Torche, A.**, & Chouana, T.,. (2024, 25-26 septembre). Développement d'emballages biodégradables et antioxydants à base de sources végétales : une approche innovante pour un avenir durable [Présentation orale]. 2e Séminaire national sur la phytochimie, la pharmacologie et la phytothérapie (SNPPP-2), Université de Batna-1, Batna, Algérie.
- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2024, 22-23 mai). *Emballages biodégradables : vers une alternative durable pour la biodiversité* [Présentation par affiche]. 2e Séminaire National sur la Santé et l'Environnement (SENASE), Université M'Hamed Bougera, Boumerdes, Algérie.
- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2024, 25-26 septembre). *Biodegradable Packaging: A Viable Strategy to Combat Plastic Pollution* [Présentation orale]. 1er Séminaire National sur les Matériaux, Énergie et Eaux : Applications Environnementales & Développement Durable (MEEAD 2024), Université de Jijel, Jijel, Algérie.
- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2024, 5-6 juin). *Bioplastics: the future of sustainable biodegradable food packaging* [Présentation orale]. Colloque national hybride "Vers une Coexistence Durable: Stratégies intégrées pour la gestion de la pollution, la sécurité alimentaire et le développement Durable" (SIDESD), Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie.
- **Torche, A.**, & Chouana, T. (2024, 31 octobre). *Emballages bio : une révolution pour la sécurité alimentaire et la préservation de l'environnement* [Présentation par affiche]. 1ère Conférence Nationale sur le Génie des Procédés, la Sécurité et l'Environnement (FNCPSE'2024), Université de Médéa, Médéa, Algérie.

Résumé

Cette étude porte sur le développement et l'optimisation de films biodégradables composites à base de biopolymères naturels, visant des applications innovantes en emballage alimentaire écologique et intelligent. Deux types de matrices polymériques ont été étudiés : l'amidon de manioc et l'acide polylactique (PLA), enrichis par l'incorporation de charges fonctionnelles telles que la poudre de pelures d'oignon (OPP) et des nanoparticules de dioxyde de zinc (ZnO NPs) issues de déchets agricoles. Dans un premier temps, des films à base d'amidon de manioc ont été formulés avec de la poudre de pelures d'oignon, riche en composés phénoliques, afin d'améliorer les propriétés mécaniques, la résistance à l'humidité et la fonctionnalité des films. L'OPP confère une couleur sombre et une opacité adaptée à la protection des aliments sensibles à la lumière, tout en apportant une sensibilité au pH exploitable comme indicateur visuel de la stabilité des aliments, notamment pour la viande hachée. L'optimisation des formulations par une méthodologie de surface de réponse a permis d'obtenir des films biodégradables présentant une dégradation significative en 30 jours. Par ailleurs, des films nanocomposites à base d'amidon de manioc et de nanoparticules de ZnO, synthétisées à partir de noyaux de dattes, ont été développés. Ces films présentent une réduction du taux d'humidité et une excellente capacité de blocage des UV, bien que l'ajout de ZnO entraîne une légère diminution de la résistance mécanique et une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau. Les nanoparticules confèrent également une activité antimicrobienne efficace contre certaines bactéries pathogènes (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*), renforçant ainsi la sécurité alimentaire. Enfin, des films composites à base de PLA ont été élaborés par incorporation simultanée de ZnO NPs et d'un solvant eutectique profond (DES), améliorant la résistance mécanique tout en maintenant une bonne dispersion des additifs. Ces films PLA/DES/ZnO démontrent une perméabilité à la vapeur d'eau accrue et une opacité renforcée, ainsi qu'une activité antibactérienne significative contre *S. aureus* et *Escherichia coli*, ce qui les rend particulièrement adaptés aux emballages alimentaires actifs multifonctionnels. En résumé, cette recherche multidisciplinaire met en évidence le potentiel des films biodégradables composites à base d'amidon de manioc et de PLA, enrichis par des charges naturelles et nanostructurées, pour offrir des solutions durables, fonctionnelles et intelligentes en emballage alimentaire, conciliant performances mécaniques, protection antimicrobienne, indicateurs de stabilité et respect de l'environnement.

Mots clés : sensible au pH, indicateur colorimétrique, optimisation, poudre de pelures d'oignon, Solvant eutectique profond, Nanoparticules d'oxyde de zinc, PLA, film biodégradable, activité antimicrobienne, Amidon de manioc.

Abstract

This study focuses on the development and optimization of biodegradable composite films based on natural biopolymers, aimed at innovative applications in ecological and intelligent food packaging. Two types of polymeric matrices were studied: cassava starch and polylactic acid (PLA), enhanced by the incorporation of functional fillers such as onion peel powder (OPP) and zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) derived from agricultural waste. Initially, cassava starch-based films were formulated with onion peel powder, rich in phenolic compounds, to improve the mechanical properties, moisture resistance, and functionality of the films. The OPP confers a dark color and opacity suitable for protecting light-sensitive foods, while also providing pH sensitivity that can be used as a visual indicator of food freshness, particularly for ground beef. Optimization of the formulations using a response surface methodology made it possible to obtain biodegradable films exhibiting significant degradation within 30 days. Furthermore, nanocomposite films based on cassava starch and ZnO nanoparticles, synthesized from date palm pits, were developed. These films exhibit a reduction in moisture content and excellent UV-blocking capability, although the addition of ZnO leads to a slight decrease in mechanical strength and an increase in water vapor permeability. The nanoparticles also confer effective antimicrobial activity against certain pathogenic bacteria (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*), thus enhancing food safety. Finally, PLA-based composite films were produced by simultaneous incorporation of ZnO NPs and a deep eutectic solvent (DES), improving mechanical strength while maintaining good dispersion of the additives. These PLA/DES/ZnO films demonstrate increased water vapor permeability and enhanced opacity, as well as significant antibacterial activity against *S. aureus* and *Escherichia coli*, making them particularly suitable for multifunctional active food packaging. In summary, this multidisciplinary research highlights the potential of biodegradable composite films based on cassava starch and PLA, enriched with natural and nanostructured fillers, to offer sustainable, functional, and intelligent solutions in food packaging, combining mechanical performance, antimicrobial protection, freshness indicators, and environmental friendliness.

Keywords: pH-sensitive, colorimetric indicator, optimization, onion peel powder, Deep Eutectic Solvents, Zinc oxide nanoparticles, PLA, biodegradable film, antimicrobial activity, cassava starch.

ملخص

تركز هذه الدراسة على تطوير وتحسين الأفلام البيولوجية المركبة القابلة للتحلل، المصنوعة من البوليمرات الحيوية الطبيعية، بهدف استخدامها في تطبيقات تغليف الأغذية الذكية والصدقية للبيئة. تم استكشاف نوعين من المصفوفات البوليمرية: نشا الكسافا وحمض البوليلاكتيك (PLA)، وكلاهما تم إثرائهما بدمج مواد وظيفية مثل مسحوق قشور البصل (OPP) وجزيئات نانوية من ثاني أكسيد الزنك (ZnO NPs) المستخلصة من المخلفات الزراعية.

في البداية، تم تحضير أفلام أساسها نشا الكسافا ومسحوق قشور البصل الغني بالمركبات الفينولية، بهدف تحسين الخصائص الميكانيكية، ومقاومة الرطوبة، والوظائف العامة للأفلام. يمنح مسحوق قشور البصل لونًا داكنًا وعتامة مناسبة لحماية الأطعمة الحساسة للضوء، كما يوفر حساسية لدرجة الحموضة (pH) يمكن استغلالها كمؤشر بصري على نضارة الأطعمة، وخاصة اللحم المفروم. وقد سمح تحسين التركيبات باستخدام منهجية سطح الاستجابة بالحصول على أفلام قابلة للتحلل الحيوي تظهر تدهورًا كبيرًا في غضون 30 يومًا.

بالإضافة إلى ذلك، تم تطوير أفلام نانوية مركبة تعتمد على نشا الكسافا وجزيئات ZnO النانوية، والتي تم تصنيعها من نوى النمر. تتميز هذه الأفلام بانخفاض معدل الرطوبة وقدرة ممتازة على حجب الأشعة فوق البنفسجية، على الرغم من أن إضافة ZnO تؤدي إلى انخفاض طفيف في المقاومة الميكانيكية وزيادة في نفاذية بخار الماء. تمنح الجسيمات النانوية أيضًا نشاطًا مضادًا للميكروبات فعالًا ضد بعض البكتيريا المسببة للأمراض (مثل *Bacillus cereus* و *Staphylococcus aureus*)، مما يعزز سلامة الأغذية.

وأخيرًا، تم تصنيع أفلام مركبة من PLA عن طريق الدمج المتزامن لجزيئات ZnO النانوية ومذيب يوتيك عميق (DES)، مما أدى إلى تحسين المقاومة الميكانيكية مع الحفاظ على تشتت جيد للمواد المضافة. تظهر هذه الأفلام المركبة PLA/DES/ZnO زيادة في نفاذية بخار الماء وعتامة معززة، بالإضافة إلى نشاط مضاد للبكتيريا مهم ضد *S. aureus* و *Escherichia coli*، مما يجعلها مناسبة بشكل خاص لتغليف الأغذية النشطة متعددة الوظائف.

باختصار، يسلط هذا البحث متعدد التخصصات الضوء على إمكانيات الأفلام البيولوجية المركبة القابلة للتحلل والمصنوعة من نشا الكسافا و PLA، والمُثَرِّية بالمواد الطبيعية والنانوية، لتقديم حلول مستدامة، وظيفية وذكية لتغليف الأغذية، مع التوفيق بين الأداء الميكانيكي، والحماية المضادة للميكروبات، ومؤشرات النضارة، واحترام البيئة.

الكلمات المفتاحية: حساس لدرجة الحموضة، مؤشر لوني، تحسين، مسحوق قشور البصل، مذيب يوتيك عميق، جزيئات أكسيد الزنك النانوية، PLA، فيلم قابل للتحلل الحيوي، نشاط مضاد للميكروبات، نشا الكسافا.

