

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des polymères

Présenté par

M^{elle} BAICHE SYLIA et M^{elle} AMIR SANA

Thème

Développement des biofilms à base d'agents antimicrobiens naturels et chimiques destinés à l'emballage alimentaire

Soutenue le 04/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
HAMOUR Nora	M.C.A	Université de Bejaia	Président
CHIBANI Nacera	M.C.A	Université de Bejaia	Examinateur
IHAMOUCHEN Chadia	M.C.A	Université de Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciement

*Avant tout, on remercie **ALLAH** le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos profonds remerciements et notre reconnaissance à notre promotrice, Madame **IHAMOUCHEN CHADIA**, pour avoir proposé et dirigé ce travail, pour ses conseils, ses orientations et qui a été la source généreuse de l'aide tout au long de ce travail. Je la remercie vivement pour sa gentillesse.*

*On remercie également Madame **HAMOUR Nora** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance et Madame **CHIBANI NACERA** d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Un grand merci pour tous ceux qui, grâce à leur aide précieuse, ont permis la réalisation de ce travail en particulier tous les ingénieurs des laboratoires de département génie des procédés, sans oublier **Mme IDRES** enseignante à la faculté de biologie de nous avoir procurée les souches bactériennes et aussi pour son aide précieuse.*

SYLIA ET SANA



Dédicaces

Louange à Dieu par-dessus tout

Je dédie ce modeste travail

A celle qui a été comme une bougie qui fond pour m'éclairer les chemins de la vie depuis ma naissance et dont les mots sont insuffisants pour exprimer ma gratitude, ma reconnaissance et mon profond amour. A vous chère mère.

****SORAYA****

*A celui qui m'a toujours encouragée et soutenue moralement et matériellement, celui qui m'a donnée de la force pour persévérer et pour prospérer dans la vie, mon très cher père ***KAMEL****

A mon frère et mes sœurs

A ma chère grand-mère, mes oncles et tantes et mes cousins et cousines

*A ma chère binôme **SANA** et tous mes amis (e)*

A tous ceux qui m'ont fait un jour un peu de bien

***Mes enseignants** qui m'ont suivi tout au long de mon cursus universitaire.*

A tous mes collègues de la promotion 2022 génie des polymères.

BAICHE SYLIA



Dédicaces

A L'aide de Dieu tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, j'ai pu

Réaliser ce travail que je dédie :

*A mon père **Mabrouk** qui fait tout son possible pour que je puisse réussir, je*

lui témoigne mon respect, ma profonde gratitude.

*A ma mère **ZUINA** que j'aime très fort et qui a toujours espérée ma réussite. Je prie le bon Dieu de la protéger. Merci pour votre patience, votre aide et de m'avoir toujours rassurée et soutenue dans mes choix.*

*A mon cher fiancé **WALID** et sa famille*

*A ma très chère sœur **WISSAM**.*

*A mes chers frères : **WASSIM** et **RAYANE***

*A ma chère binôme **SYLIA** et tous mes amis (e)*

A tous mes camarades de la promo 2022, a toute personne qui m'a aidée de près ou de loin à réaliser ce travail, vos encouragements ont été indispensables.

AMIR SANA



Sommaire

Sommaire

Liste des abréviations.....	i
Liste des figures.....	ii
Liste des tableaux.....	iii
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etat d’art sur l’emballage.....	3
I. Introduction.....	3
I.2. Définitions.....	3
I.2.1 Emballage	3
I.2.2 Conditionner	3
I.3. Aperçu historique.....	3
I.4. Types emballages.....	4
I.4.1. Emballages perdus	4
I.4.2. Emballages récupérables.....	5
a.Emballages récupérables identifiables	5
b.Les emballages récupérables non identifiables	5
I.4.3. Emballages mixtes	5
I.5. Fonctions et rôles des emballages.....	5
I.5.1. Fonctions techniques.....	5
I.5.1.1. Contenir.....	6
I.5.1.2. Protéger	6
I.5.1.3 Transporter.....	7
I.5.2. Fonction marketing	7
I.6. L’emballage alimentaire	8
I.6.1. Définition	8
I.6.2. La filière de l’emballage alimentaire	8
I.6.2.1. Dans le monde.....	8
I.6.2.2. En Algérie	9
I.6.3. Choix de l’emballage alimentaire	9
I.6.3.1. Emballage en verre	9
I.6.3.2. L’emballage en métal.....	10

a. L'acier	10
b. L'aluminium	10
I.6.3.3. Le papier et le carton.....	11
I.6.3.4. Emballage en plastique	11
I.6.4. Les emballages plastiques.....	12
I.6.4.1. Emballages flexibles	13
I.6.4.2. Emballages rigides ou semi rigides.....	13
I.6.4.3. Emballages composites et multicouches.....	13
I.6.4.4. Emballages intelligents	14
I.6.4.5. Emballages actifs	14
I.6.5. Conception des films pour l'emballage alimentaire	15
I.6.5.1. A l'état fondu	15
I.6.5.2. En solution	15
I.6.6. Les interactions entre l'emballage et l'aliment	16
I.6.6.1. Phénomène de migration.....	16
I.6.6.2. Phénomène de perméation	16
I.6.6.3. Phénomène de sorption	17
I.6.7. Durée de conservation des aliments emballés.....	17
I.6.7.1. Facteurs contrôlant la durée de conservation.....	17
a. La lumière.....	18
b. La température.....	18
c. L'humidité	18
d. Microorganismes	18
I.6.8. Législation alimentaire de l'emballage	19
a. Limites de migration globale (LMG)	19
b. Limites de migration spécifique (LMS)	19
c. Concentration maximale par unité d'emballage (QMA).....	20
Chapitre II : Alginate de sodium et les agents antibactériens.....	21
II.1. Définition.....	21
II.2. Source d'alginate	21
II.2.1. A partir des bactéries	21
a) Voie de synthèse de l'alginate chez les bactéries.....	21

II.2.2. A partie des algues brunes	22
a). Principales familles d'algues productrices d'alginate	22
b) Voie de synthèse de l'alginate chez les algues	24
II.3.Composition chimique.....	27
II.4. Propriétés	28
II.4.1. Masse moléculaire moyenne	28
II.4.2. Le rapport M/G	28
II.4.3. Solubilité.....	28
II.4.3. Propriétés de gélification de l'alginate	29
II.4.4. viscosité	30
II.4.5. Stabilité.....	30
II.5. Applications des alginates	30
II.5.1. Domaine alimentaire.....	30
II.5.2.Application dans le domaine textile	30
II.5.3. Domaine pharmaceutique	31
II.5.4. Domaine cosmétiques.....	31
II.5.5. Domaine de moulage	31
II. 2. Microorganismes et activité antimicrobienne.....	31
II.2.1. Qu'est ce qu'une bactérie ?	31
II. 2. 2.Classification des bactéries.....	32
II.2.3. Structure de la bactérie	33
II.2.4. Les microorganismes alimentaires	33
II.2.5. Méthode d'étude	34
II.2.4.Test antibactérien.....	34
II.3. Agent antibactériens	34
II.3.1 L'ail	34
II.3.1.1. Etude botanique d' <i>Allium sativum</i>	35
II.3.1.2. Production de l'ail	35
Dans le monde.....	35
En Algérie	35
II.3.1.3. Composition chimique de l'ail	36
II.3.1.4. Principes actifs de l'ail.....	36
II.3.1.5. Différentes utilisations de l'ail.....	36
a. En alimentation	36

b.	En pharmaceutique.....	37
c.	Effet antimicrobien et antiparasitaire.....	37
d.	Effet antioxydant.....	37
	Protection cardio-vasculaire.....	37
II.3.2.	L'oxyde de titane (TiO ₂).....	37
II.3.2.1.	Caractéristiques des différentes formes cristallographiques de TiO ₂	38
II.3.2.1.	Application du TiO ₂	38
	Etat d'art :.....	39
	Article 1 :.....	39
	Article 2 :.....	39
	Article 3 :.....	40
 Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales.....		41
III.I.	Matériaux.....	41
III.1.1.	L'alginate de sodium.....	41
III.1.2.	l'extrait d'ail.....	41
III.1.3.	Dioxyde de titane (TiO ₂).....	42
III.1.4.	Chlorure de calcium(CaCl ₂) :.....	42
III.1.5.	Le glycérol.....	42
III.1.6.	Souches bactériennes.....	42
III.2.	protocoles expérimentaux.....	42
III.2.1.	Formulations.....	42
III.2.2.	Préparation des films par voie casting.....	43
III.2.3.	Réticulation des films.....	45
III.3.	Techniques de caractérisation.....	45
III.3.1.	Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF).....	45
III.3.2.	Analyse thermogravimétrique.....	46
III.3.3.	Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	46
III.3.4.	Test de gonflement.....	47
III.3.5.	Test de solubilité.....	47
III.3.5.	Test antibactérien.....	47
 Chapitre IV : Résultats et discussion.....		49
IV.1.	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	49

IV.2. Test de gonflement.....	52
IV.3. Test de solubilité	54
IV.4. Test antibactérien	57
Conclusion générale.....	59
Références bibliographiques.....	60

*Liste des
abréviations*

Liste des abréviations

CAPC : Confédération algérienne du patronat citoyen

UV : Rayonnement Ultraviolet

O₂ : Oxygène

INRA : Institut National de la Recherche Agronomique

PE : Polyéthylène

PP : Polypropylène

PET : Polyéthylène téréphtalate

CO₂ : Dioxyde de carbone

PVC : Polychlorure de vinyle

PS : Polystyrène

EVOH : Ethylène alcool vinylique

HIPS : polystyrène à fort impact

N₂ : Azote

PH : Potentiel hydrogène

LMG : Limites de migration globale

LMS : Limites de migration spécifique

QMA : Concentration maximale par unité d'emballage

DJT : Dose journalière tolérable

RMN : Résonance magnétique nucléaire.

Ca : Calcium

Mg : Magnésium

PTC : Parametric Technology corporation

FTIR : Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

XRD : Diffraction des rayons X

TiO₂ : Dioxyde de titane

CaCl₂ : Chlorure de calcium

TG : Taux de gonflement

M_s : Masse initiale de film sec

T_s : Taux de solubilité

X_c : Le taux de cristallinité

ATG : Analyse thermogravimétrique

DTG : Diagnostic technique global

DSC : Analyse enthalpique différentielle

ATD : Analyse thermique différentielle

FAO : Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture

M_w : Masse moléculaire moyenne en poids

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Pays exportateurs d'ail	35
Tableau 2 : Différentes caractéristiques de TiO ₂	38
Tableau 3 : Références des souches bactériennes testées.....	42
Tableau 4: Compositions des différentes formulations.....	43

Liste des figures

Liste des figures

Figure 01: Types d'emballages	7
Figure 02: Demande mondiale des emballages alimentaires, exprimée par secteur d'activité.	8
Figure 03 : Parts de marché mondiales des principaux matériaux d'emballage	9
Figure 04: Produits d'emballages fabriqués à base de verre	10
Figure 05: Produits d'emballages fabriqués à base de métal	10
Figure 06: Produits d'emballages fabriqués à base de carton	11
Figure 07: Produits d'emballages fabriqués à base de plastique.....	11
Figure 08 : Exemple d'emballages composites et multicouches	14
Figure 09 : Exemple d'emballage intelligent	14
Figure 10 : Exemple d'emballage actif.	15
Figure 11 : Types d'interactions entre l'emballage plastique et l'aliment.....	16
Figure 12 : Interactions physico-chimiques entre aliment/matériau/environnement	18
Figure 13 : Migration spécifique et migration globale.....	19
Figure 14 : Répartition des espèces d'algues brunes dans le monde	22
Figure 15 : <i>Laminaria digitata</i>	23
Figure 16 : Espèces <i>Fucus vesiculosus</i> et <i>Fucus serratus</i>	24
Figure 17: Voie de synthèse de l'alginate chez les algues brunes	25
Figure 18 : mécanisme d'action de la C5-épimérase	25
Figure 19: Etapes d'extraction de l'alginate de sodium et de l'acide alginique	27
Figure 20: Structure chimique du mannose et les deux monomères de l'alginate	27
Figure 21: Conformation des monomères	28
Figure 22: Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium.	29
Figure 23 : Structure de la cellule bactérienne	33
Figure 24 : Plante d' <i>Allium sativum</i> L	34
Figure 25: Changements chimiques dans la gousse d'ail.....	36
Figure 26 : Différentes formes cristallographiques de TiO_2 (a) : Rutile, (b) : anatase et (c) : brookite.....	38
Figure 27 : structure de l'alginate de sodium.....	41
Figure 28 : Extraction du jus d'ail.....	42
Figure 29 : Même procédure utilisé pour les films Alginates de sodium/ TiO_2	44
Figure 30 : Procédé de fabrication des films d'alginate de sodium et jus d'ail	44

Figure 31 : Altercation des ions Ca^{2+} dans le poly-guluronate (G).....	45
Figure 32 : Photo du spectrophotomètre infrarouge.....	46
Figure 33 : Spectre IRTF de l'alginate de sodium	49
Figure 34: Spectres IRTF des films alginates /Ail à différent taux (2,5 ; 5 et 10%).....	50
Figure 35: Conversion du principe actif « γ -glutamyl cystéines » de l'ail.....	50
Figure 36: Spectres IRTF des films alginates / TiO_2 à différent taux (1 ; 3 et 5%).....	51
Figure 37 : Spectres IRTF des films Alginates /5% Ail et alginates /5% TiO_2	52
Figure 38: Evolution du taux de gonflement des films alginates. a) : films alginates / TiO_2 , b) : Films alginates /Ail	52
Figure 39: Evolution du taux de gonflement des films alginates	
chargés avec 5% de TiO_2 et d'ail	54
Figure 40 : Evolution du taux de solubilité des films alginates.	
a) : Films alginates /Ail, b) : films alginates / TiO_2	55
Figure 41 : Evolution du taux de solubilité des films alginates	
chargés avec 5% de TiO_2 et d'ail	56
Figure 42 : Effet de la bactérie à gram positif « <i>Staphylococcus aureus</i> » sur les films : a). Alginate /Ail ; b) : Alginate / TiO_2	57

Introduction

Introduction générale

La conservation d'un aliment consiste à maintenir le plus longtemps possible ses qualités hygiéniques, nutritionnelles et organoleptiques en agissant sur les divers mécanismes d'altération pour en ralentir ou en supprimer les effets [1].

Au cours des dernières années, les emballages en matière thermoplastique ont pris un essor considérable. Ils occupent le premier rang des matériaux d'emballage (58%). Ces matériaux présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), plus légers, résistants aux chocs et faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Environ 348 millions de tonnes de plastiques ont été produits en 2017 dans le monde entier, et leur production ainsi que leur consommation continuent d'augmenter. Les déchets issus de ces plastiques provoquent des désagréments majeurs pour l'environnement. L'une des stratégies pour résoudre ce problème de pollution est le recyclage complet des déchets. Toutefois, le recyclage de ces matériaux est limité et consomme une quantité considérable d'énergie [2]. Donc l'idéal est le développement des matériaux d'emballages biodégradables en utilisant des ressources renouvelables issues de la biomasse.

Mais, d'autres éventuels problèmes surgis, en particulier les types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage.

Les emballages actifs offrent une protection active libérant en permanence des composés actifs tels que des antioxydants, des agents antimicrobiens, des enzymes, des arômes. Les emballages actifs par leur concept innovant et en raison de leurs interactions avec l'emballage, l'aliment et l'environnement, augmentent la durée de conservation des aliments, préservent les saveurs, et réduisent les teneurs en additifs et conservateurs dans des formulations alimentaires tout en préservant la qualité du produit. Ainsi, la plupart des emballages actifs en plastiques rencontrés dans la littérature permettent d'incorporer dans leurs systèmes des substances actifs synthétiques et artificielles. Cependant, ces substances sont associées à divers effets néfastes à la santé humaine et des fois cancérigène suite à leurs processus de migration à travers l'emballage alimentaire vers l'aliment emballé puis vers l'organisme du consommateur. Par conséquent, de nouvelles alternatives à partir de sources naturelles ont été étudiées telles que l'utilisation des alginates.

Les alginates sont naturellement présents sous forme de sels dans les parois cellulaires des algues brunes. Ce sont des polysaccharides complexes composés de deux unités dérivées du mannose, l'acide mannuronique et l'acide guluronique. La proportion de l'un par rapport à l'autre détermine les caractéristiques plus ou moins gélifiantes du produit. Chacun de nous les consomme ou les utilise régulièrement sans même le savoir. Le présent travail a pour objectif de développer un film destiné à l'emballage alimentaire à base d'alginate de sodium et d'agents antiviraux naturels (ail) et chimique (TiO₂).

Le manuscrit comporte quatre chapitres: Le premier chapitre est consacré à l'état d'art sur l'emballage (définition, types, fonctions, rôles et interaction contenant/contenu), le deuxième chapitre a été réservé à la matrice alginate (définition, origine, extraction, structure et composition chimique et ses applications), mais aussi quelques généralités sur les agents antibactériens en particulier l'ail et le dioxyde de titane. Présentation des matériels utilisés et les protocoles expérimentaux suivis et les techniques de caractérisation sont résumés dans le chapitre trois. Les résultats et discussion sont donnés dans le chapitre quatre et enfin on termine par une conclusion et quelques perspectives.

Chapitre I : Etat d'art
sur les Emballages

Chapitre I : Etat d'art sur les emballages

I. Introduction

A la conception un emballage est destiné à contenir et à protéger des marchandises, allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation. Suivant son utilisation, l'emballage est qualifié d'emballage de vente, de groupage ou de transport. Sa grande diversité d'utilisation fait que l'emballage peut prendre diverses formes (feuille, sac, caisse, boîte, fût, bidon, etc.) et être réalisé à partir de papier, de carton, de matières plastiques, de bois, de verre ou de métal. Il est le cas échéant complété d'accessoires (accessoires d'assemblage, de bouchage, de préhension, de protection, etc.).

L'emballage, par ses fonctions, est un partenaire incontournable de tous les secteurs industriels. Le premier secteur utilisateur d'emballages est l'industrie agroalimentaire qui absorbe plus de 60 % des emballages produits, suivie par l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques et la parfumerie (11%), puis viennent les détergents, les produits d'entretien, la chimie, les industries manufacturières, la distribution. Les emballages, à la fois protecteurs du contenu, garants de la sécurité, de la fonctionnalité, premier contact avec l'utilisateur ou le consommateur, messagers du produit vers l'utilisateur, ambassadeurs de la marque, doivent répondre à un grand nombre de fonctions, aussi bien techniques que de marketing [03].

I.2. Définitions

2.1 Emballage : Etymologiquement le mot est divisé en deux, de préfixe « en » et de « balle » lequel est lui-même dérivé de l'ancien mot allemand « balla » dont le sens était de serrer avec une idée de rétrécir ; emballer c'est donc mettre en balle et, par extension, un emballage est donc un assemblage de matériaux destinés à protéger un produit qui doit être transporté.

1.2.2 Conditionner : dérivé du latin « condere » qui veut dire établir, stabiliser. Un conditionnement permet donc une présentation définitive et stable [04].

I.3. Aperçu historique

Pendant les périodes nomades de l'histoire humaine, les gens mangeaient ce qu'ils pouvaient trouver et ramasser de la nourriture dans leur environnement, sans se soucier de protéger et de stocker cette nourriture. Cependant, lorsque l'humanité a commencé à s'installer dans les Communautés, les régions et les villes, les gens mangeaient de ce qu'ils chassaient avec des ustensiles, des armes et des outils fabriqués. A ce moment-là, la nécessité de renfermer et de stocker la nourriture est devenue essentielle. C'était la preuve de la poterie

et du verre pour le stockage des aliments qui peut être marqué à environ 3000 avant J.C, à l'époque de l'Egypte Ancienne. Les égyptiens ont également appris à sceller les récipients à l'aide de cire d'abeille ou de poix, protégeant ainsi la nourriture des insectes, des rongeurs, des bactéries et de l'air. Environ 600 avant J.C, les romains et les grecs utilisaient les bouchons en liège pour la fermeture des récipients.

Des améliorations dans la fabrication du bois, du papier, du métal, de la céramique et du verre ont facilité l'utilisation de ces matériaux dans l'emballage et la conservation des aliments. Par exemple, le fer blanc (aluminium) est inventé vers 1200 et est encore utilisé aujourd'hui pour la conservation des aliments en boîtes. En 1809, *Nicolas Appert* a mis au point un procédé de conservation des aliments dans des récipients en verre bouchés soumis à un traitement thermique dans un bain d'eau. En 1810, *Durand* a conduit à l'industrie de la conserverie, et quelques années plus tard, *Pasteur* observe que les bactéries sont la cause de la détérioration des aliments et peuvent être inactivées par un traitement à la vapeur.

Le vingtième siècle a vécu l'amélioration des matériaux d'emballage rigides et flexibles. Dans les années 1930, une méthode pour créer un vide dans les aliments renfermés par des matériaux en métal et en verre était développée. Dans les années 1950, de nouveaux matériaux plastiques Comme le polychlorure de vinyle et le nylon étaient introduits et utilisaient dans les films d'emballage. Vers la fin du vingtième siècle, il y a eu un certain nombre de développements importants dans l'emballage qui ont façonné le monde de l'emballage moderne et de la conservation des aliments. Les exemples incluent le traitement des emballages aseptiques, les matériaux micronodules et les systèmes d'emballage actifs, intelligents et recyclables [05].

I.4. Types emballages

Il s'agit d'objets destinés à contenir les produits ou marchandises livrés à la clientèle [06]. Ils comprennent :

- Les emballages perdus.
- Les emballages récupérables.
- Les emballages mixtes.

I.4.1. Emballages perdus

Ils sont destinés à être livrés avec leur contenu, sans consignation ni reprise. Leur valeur est incluse dans le prix de la marchandise. Leurs achats sont comptabilisés dans le « *compte 60261* » Achats d'emballages perdus. Exemples : bouteilles en « plastique », cartons, boites métalliques, cagettes, ...

I.4.2. Emballages récupérables

Il s'agit d'emballages susceptibles d'être provisoirement conservés par des tiers (clients) et que le livreur (fournisseur) s'engage à reprendre dans des conditions déterminées. Parmi ces emballages il est possible de distinguer deux cas :



a. Emballages récupérables identifiables

Ils sont considérés comme des immobilisations lorsqu'ils sont facilement repérables (numéro de série, date de fabrication, ...) ou lorsque leur durée d'utilisation est supérieure à un an. Ils sont comptabilisés au moment de leur acquisition dans le « *compte 2186* » Autres immobilisations corporelles - Emballages récupérables.

Exemples : Conteneurs numérotés, cuves de gaz, futs, citernes.



b. Les emballages récupérables non identifiables

Ils ne sont pas commodément identifiables et sont assimilés à des stocks. Ils sont comptabilisés au moment de leur achat dans le « *compte 60265* » Achats d'emballages récupérables non identifiables. Exemples : bouteilles de gaz, caisses, palettes, bouteilles en verre,



I.4.3. Emballages mixtes

Ils peuvent indifféremment soit être vendus en même temps que les produits ou marchandises soit consignés aux clients. Lors de leur achat, ils sont enregistrés dans le « *compte 60267* » Achats d'emballages à usage mixtes.

I.5. Fonctions et rôles des emballages

I.5.1. Fonctions techniques

Les emballages ont pour rôle de contenir, de préserver, de transporter, de distribuer, de stocker,etc [04].

I.5.1.1. Contenir

En premier lieu, l'emballage est l'enveloppe de base contenant le produit. Il revêt alors différentes formes et différentes tailles selon la nature de ce qu'il contient. Les matériaux utilisés varient eux aussi selon l'état des articles (bouteilles en verre pour les liquides, cartons pour les produits solides...) [07].

➤ Unité

L'emballage qui entoure directement le produit (*emballage primaire*) est adapté à

- Son état (solide, liquide, gazeux)
- Sa température de conditionnement (ambiante ou surgelée)



➤ Lot

Emballage supplémentaire réunissant plusieurs produits, appelé un suremballage ou *emballage secondaire*. Exemple : Un fardeau de bouteille d'eau minérale est maintenu ensemble par un suremballage en plastique.



I.5.1.2. Protéger

La protection se traduit par la conservation des produits en parfait état depuis leur emballage jusqu'au moment où ils doivent être consommés. Le risque de gaspillage lié au dommage ou à la perte du produit est ainsi minimisé tout au long de la chaîne d'approvisionnement [08]. L'emballage, grâce à sa fonction de protection, permet de préserver le produit contre toutes les agressions externes susceptibles de l'altérer telles que : chocs, chaleur, lumière, humidité ou sécheresse, perte de gaz carbonique (pour les boissons gazeuses). C'est pourquoi il importe de s'assurer que l'emballage qui leur a été choisi, soit le plus approprié possible, pour qu'il puisse assurer pleinement sa fonction de protection.



Exemple : les paquets sous vide préservent l'arôme du café, boîtes à œufs.

D'autre part, il faut dire que l'emballage est tout aussi censé protéger l'environnement externe des produits. Cette protection a une importance majeure particulièrement dans le cas des produits qui sont jugés dangereux tels que ceux qui comportent des substances chimiques.

I.5.1.3 Transporter

Un produit emballé est manipulé, empilé et déplacé de nombreuses fois, pour pouvoir faciliter son transport du lieu de production au lieu de vente sans dommages « *Emballage tertiaire* » des palettes en bois, des cartons ondulés, des cornières, des liens métalliques ou plastiques, des Films étirables ou rétractables, sont utilisés [07].



Figure 01: Types d'emballages

I.5.2. Fonction marketing

Dans un marché de plus en plus compétitif où les nouveaux produits se multiplient à un rythme accéléré, l'emballage est devenu l'outil de communication le plus stratégique pour tous les produits de consommation courante. Premier contact avec le consommateur, voire souvent le seul, le design d'emballage dépasse l'exercice esthétique : il est un véritable défi de communication. Les responsables marketing doivent penser, créer et réaliser une parfaite compréhension des différentes fonctions que remplit l'emballage [04]. Ces fonctions sont :

- a. Fonction Alerte (l'emballage doit attirer l'attention)
- b. Fonction Information (L'emballage doit informer sur le produit)
- c. Fonction service (L'emballage doit faciliter l'utilisation)
- d. Fonction positionnement (L'emballage doit distinguer le produit)
- e. Fonction attribution (L'emballage identifie le produit)



I.6. L'emballage alimentaire

I.6.1. Définition

Quelle que soit la nature des matériaux dont il est constitué, un emballage alimentaire ne doit pas présenter de danger pour la santé humaine, ne doit pas modifier les caractéristiques organoleptiques des aliments et ne doit pas altérer la composition des aliments [09].

I.6.2. La filière de l'emballage alimentaire

Les emballages alimentaires sont essentiels et omniprésents car presque tous les aliments sont emballés d'une manière ou d'une autre. Sans emballage, la sécurité et la qualité des aliments seraient compromises. L'emballage est une structure adaptée à un produit, conçu pour retarder et protéger les aliments contre la détérioration chimique, biologique et physique, prolonger la durée de conservation, maintenir, augmenter et assurer la qualité et la sécurité des produits. Certains exemples de facteurs chimiques qui peuvent affecter négativement les aliments comprennent l'exposition aux gaz, à l'humidité et à la lumière. Les emballages offrent également une protection biologique contre les micro-organismes, les insectes, les rongeurs et autres animaux nuisibles ainsi que la protection physique contre les dommages mécaniques, les chocs et les vibrations pendant le transport et la distribution [10].

I.6.2.1. Dans le monde

Mondialement, le marché de l'emballage totalise 417 milliards de dollar et emploie 5 millions de personnes dans 100 000 entreprises. L'emballage alimentaire occupe 69% de ce marché [11]. Le premier marché est les états Unis (100 milliards de dollar), suivi du Japon (80 milliards de dollar), de l'Allemagne (29 milliards de dollar) et de la France (19 milliard de dollar).

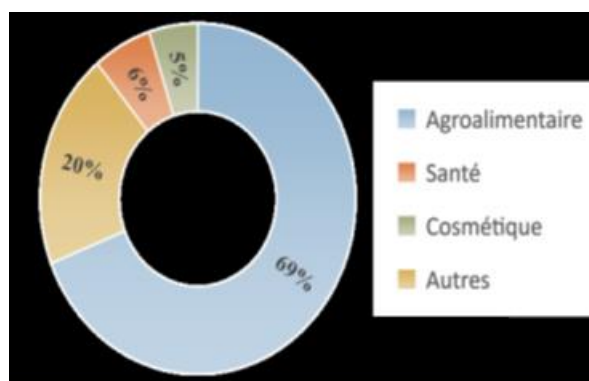


Figure 02: Demande mondiale des emballages alimentaires, exprimée par secteur d'activité [12].

I.6.2.2. En Algérie

L'industrie de l'emballage en Algérie compte 197 entreprises implantées dans 26 wilayas, selon un recensement effectué par la confédération algérienne du patronat citoyen (CAPC). Ces entreprises activent dans différentes branches du secteur, dont le papier, le carton ondulé, le plastique ou encore le métallique [13].

I.6.3. Choix de l'emballage alimentaire

Les emballages peuvent être souples ou rigides, sachant que la forme souple remplace rapidement la forme rigide, plus classique, compte tenu des avantages qu'elle procure en termes de coûts et d'adaptabilité. Les emballages souples comprennent des matériaux tels que le film, la feuille d'aluminium ou la feuille de papier. Les emballages rigides sont à base de verre, de métal rigide ou de bois, entre autres [14].

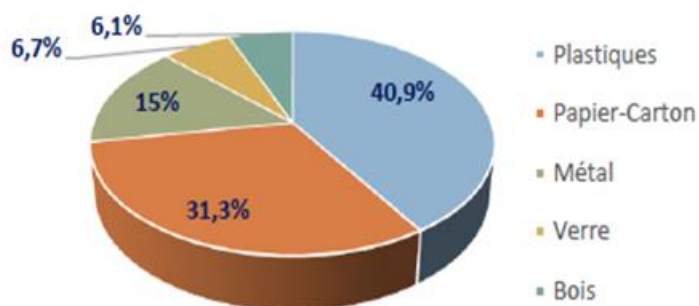


Figure 03 : Parts de marché mondiales des principaux matériaux d'emballage [15].

I.6.3.1. Emballage en verre

Le verre est un produit minéral obtenu par fusion, qui se solidifie sans cristalliser. Sa composition est la suivante : 70% de silice, 14% de soude, 10% de chaux, 1% de magnésie, 1% de potasse, des oxydes métalliques pour la couleur.

La fabrication du verre s'effectue selon un processus intégré et continu qui permet à l'intérieur d'une même usine d'obtenir directement le produit fini, ce qui n'est pas le cas pour les autres types d'emballage. Les emballages réalisés en verre sont classiquement des bouteilles, flacons, pots, bocaux, verres et gobelets.

On distingue plusieurs variétés de verres selon leur capacité à absorber les rayonnements thermiques et à faire barrage aux ultraviolets [16].

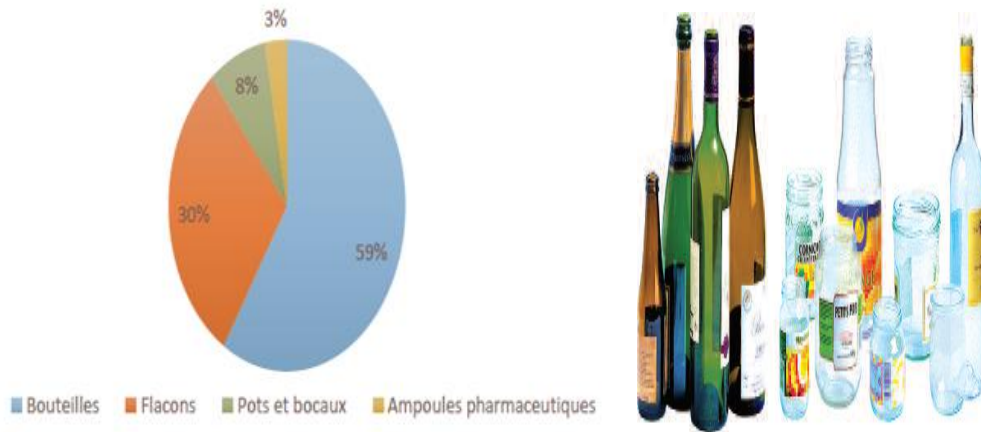


Figure 04: Produits d'emballages fabriqués à base de verre [17].

I.6.3.2. L'emballage en métal

L'utilisation des matériaux métalliques pour l'emballage des denrées alimentaires est justifiée par certaines de leurs propriétés : aptitude à la mise en forme, rigidité, solidité, imperméabilité, opacité vis-à-vis des rayons lumineux, conduction de la chaleur, etc. Ils sont essentiellement mis en œuvre dans les emballages des produits appertisés car ils sont particulièrement bien adaptés à la longue conservation. De plus, les emballages métalliques sont recyclables [16]. Des métaux se partagent le marché de l'emballage métallique :

a. L'acier : principal matériau pour boîtes de conserve.

b. L'aluminium : utilisé pour sa protection contre la lumière, les UV, l'humidité, bonne propriétés barrière contre l'O₂ et les micro-organismes, bonne diffusion de la chaleur, moins lourds que l'acier ce qui permet de réduire les coûts de transport.



Figure 05: Produits d'emballages fabriqués à base de métal [17].

I.6.3.3. Le papier et le carton

Le papier est un support, renouvelable et recyclable, donnant une rigidité à l'emballage mais n'ayant pas de propriétés barrières ou de soudabilité. Il devra donc souvent être utilisé sous forme de complexes, en association avec une feuille d'aluminium et un Polymère pour la soudure. On trouve également des papiers enduits de chlorure de Polyvinylidène offrant une bonne barrière à l'eau et à l'oxygène [16].



Figure 06: Produits d'emballages fabriqués à base de carton [18].

I.6.3.4. Emballage en plastique

L'emballage plastique est une filière au poids économique important au sein de l'industrie de l'emballage. Elle regroupe une variété de produits notamment la fabrication des sacs et sachets, des produits de bouchage, sur bouchage et de flaconnage (*figure 07*). Sur la scène mondiale, elle domine nettement le reste des filières en s'accaparant de la plus grande part du marché mondial. Il faut d'ailleurs dire que le plastique reste également « *le matériau d'emballage le plus échangé mondialement, puisqu'il concentre, à lui seul, environ 35,8% des exportations mondiales* » [15]. À coup sûr, ce matériau gagne en popularité et ce, au détriment des contenants en métal et ceux en verre.



Figure 07: Produits d'emballages fabriqués à base de plastique [18].

En ce qui touche à son empreinte écologique, il est utile de souligner qu'à l'heure actuelle, l'emballage plastique consomme près de 1,5% de la réserve pétrolière mondiale. De plus, son taux de récupération est de seulement de 33%. Il se positionne ainsi au dernier rang des matériaux d'emballage, en matière de récupération. Dans ces conditions, l'emballage plastique, particulièrement non biodégradable, fait couler beaucoup d'encre quant à ses impacts environnementaux [19]. Notons par ailleurs qu'au cours des dernières années, la concurrence entre le plastique et le papier carton s'est considérablement intensifiée et ce, justement en raison des enjeux de développement durable. Plusieurs produits, auparavant emballés dans des contenants en plastique, sont désormais emballés dans des contenants en papier carton. C'est le cas, par exemple, de l'entreprise québécoise « Fraisebec » qui opère dans l'industrie fraisière. Pour renforcer son empreinte écologique, celle-ci a procédé au remplacement de l'anse en plastique de son panier de fruits à une poignée intégrée en carton ondulé. Cette nouvelle configuration de son emballage est non seulement économique et pratique, mais aussi parfaitement recyclable.

Selon l'INRA (1998) [20], la grande majorité des emballages en plastique sont fabriqués à partir de cinq polymères, qui représentent 90% du marché :

- Le polyéthylène (PE) : qui compose environ 50% des emballages plastiques alimentaires ; il est employé à basse densité pour la fabrication des films rétractables ou étirables, à haute densité pour celle des bouteilles, bidons, conteneurs ou caisses.
- Le polypropylène (PP) : utilisé pour les films d'emballage des produits alimentaires secs.
- Le polyéthylène téréphtalate (PET) : destiné aux bouteilles de boissons gazeuses, en raison de sa très faible perméabilité au CO₂.
- Le polychlorure de vinyle (PVC) : employé pour la fabrication des bouteilles d'eau, d'huile, de vin ou de vinaigre.
- Le polystyrène (PS) : surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers (yaourts, boîte de margarine...).

I.6.4. Les emballages plastiques

Les matières plastiques présentent plusieurs avantages comparativement à d'autres matériaux, notamment leur faible coût d'élaboration, leur polyvalence et leur durabilité. Elles donnent lieu à un vaste éventail de polymères ayant des propriétés et des applications particulières et diversifiées, comparativement à d'autres matériaux [21]. Ils constituent actuellement les principaux matériaux pour les produits d'emballages. On distingue :

I.6.4.1. Emballages flexibles

Les emballages souples désignent tout type de matériau non rigide, mais le terme «film Flexible» est généralement réservé aux polymères plastiques non fibreux (de la forme grecque : Plastikos), dont l'épaisseur est inférieure à 0,25 mm. Les matériaux thermoplastiques sont capables de subir des ramollissements répétés lors du chauffage et du durcissement en refroidissant, tandis que les plastiques thermodurcissables réticulent les molécules longues lorsqu'elles sont chauffées ou traitées avec des produits chimiques et ne se résorbent pas lorsqu'elles sont chauffées.

Certains films, y compris le polyester, le polyéthylène à faible densité, le polypropylène et le polyamide sont orientés en étirant le matériau ramolli pour provoquer l'alignement des molécules et augmenter la force, la clarté et la flexibilité du film [22].

I.6.4.2. Emballages rigides ou semi rigides

Les plateaux, tasses, cuves, bouteilles et bocaux sont fabriqués à partir de polymères simples ou co-extrudés. Ils ne sont pas réutilisables, et ont une résistance thermique faibles et sont moins rigides que le verre ou le métal. Il existe sept méthodes de fabrication de conteneurs comme le thermoformage, moulage par soufflage, moulage par injection, injection soufflage, extrusion soufflage, étirement soufflage et moulage par soufflage multicouche.

Le polystyrène est également co-extrudé avec PVC pour fabriquer des récipients semi-rigides et des bouteilles moulées par soufflage. HIPS est utilisé pour fabriquer des récipients rigides / semi-rigides et des plateaux pouvant être congelés [23].

I.6.4.3. Emballages composites et multicouches

Ce sont des emballages qui permettent de combiner les avantages de différents matériaux. En raison de la diversité des avantages propres à chaque emballage, on va chercher à conjuguer les propriétés complémentaires de chaque matériau afin de concevoir un emballage efficace.

Par exemple, le manque d'étanchéité du carton pose problème, donc, on associe au carton du plastique qui lui possède des propriétés d'étanchéité intéressantes. Les développeurs de Tetra Pak ont été parmi les premiers à créer des emballages composites en combinant le carton, le plastique et d'autres matériaux pour leurs fameuses briques de boisson [24].



Figure 08 : Exemple d'emballages composites et multicouches

I.6.4.4. Emballages intelligents

Ils remplissent les fonctions d'un emballage traditionnel et contiennent des dispositifs intelligents comme des capteurs, capable de fournir des informations utiles au consommateur afin de suivre le produit, de détecter l'environnement interne / externe de l'emballage, et d'avertir des problèmes éventuels. Cela permettrait ainsi de réduire les cas d'intoxication alimentaire et le gaspillage de nourriture. Ainsi, la qualité et la sécurité du contenu sont garanties. Il y a une dizaine d'années, l'emballage intelligent n'était pas un concept commercialement viable parce que les réseaux informatiques étaient coûteux et très limités. Maintenant, la technologie de l'information plus puissante et plus abordable à créer un environnement favorable pour que cette technologie prospère [25]



Figure 09 : Exemple d'emballage intelligent.

I.6.4.5. Emballages actifs

Il s'agit d'un emballage qui, contrairement aux précédents, interagit avec les aliments pour augmenter leur durée de conservation. Des additifs (antimicrobiennes, antioxydantes, anti-humidité,...) peuvent être ajoutés à l'intérieur de l'emballage et sont libérés au moment propice, afin de générer de plus longues durées de conservation, une protection plus élevée des saveurs, ainsi que de faibles teneurs en additifs dans les formulations alimentaires tout en

préservant la qualité du produit. Exemple : un absorbeur d'humidité dans un paquet de biscuits afin de les garder croustillant plus longtemps et empêcher parallèlement le développement de bactéries. Les substances responsables de la fonction active de l'emballage peuvent être placées dans un support séparé ou être directement incorporées dans le matériau d'emballage.

Les produits d'oxydation de faible poids moléculaire donnent un mauvais goût, détruisent les éléments nutritifs essentiels, et produisent des composés toxiques. La libération contrôlée d'agents actifs dans les aliments via des films d'emballage pendant de longues périodes de stockage et de distribution limite la génération des arômes indésirables produits par l'incorporation directe d'additifs dans les aliments. L'utilisation des agents antimicrobiens dans l'emballage est une forme d'emballage actif qui vise à diminuer ou à inhiber la croissance microbienne dans l'aliment emballé ou lui-même dans l'emballage alimentaire [26].



Figure 10 : Exemple d'emballage actif.

I.6.5. Conception des films pour l'emballage alimentaire

I.6.5.1. A l'état fondu

Cette voie de transformation est permise pour les thermoplastiques, c'est à dire lorsque les transformations générées par une augmentation de la température sont réversibles. Des connaissances préliminaires du comportement thermoplastique doivent être développées afin de pouvoir maîtriser le procédé [27]. Dans ce cas, la mise en forme des matériaux peut être faite par extrusion, calandrage, extrusion - soufflage, injection, thermoformage qui sont des procédés classiquement employés pour la mise en forme de polymères synthétiques.

I.6.5.2. En solution

Beaucoup de matériaux sont produits par cette voie (méthode du casting) qui consiste à préparer une dispersion filmogène des polymères dans un solvant approprié, suivi d'une

déshydratation sur une surface lisse. Les systèmes solvants utilisés pour les films et les enrobages comestibles sont limités à l'eau et l'éthanol ou bien à la combinaison des deux [28].

I.6.6. Les interactions entre l'emballage et l'aliment

Lors de la fabrication et pendant la conservation des aliments, il existe des phénomènes d'interactions entre le matériau d'emballage, la denrée alimentaire et l'environnement. Entre ces trois phases, des interactions peuvent se produire, entraînant une énergie ou un transfert de masse [29] entre sur le produit et/ou l'emballage. Les principaux types d'interaction sont : La migration, la perméation et sorption.

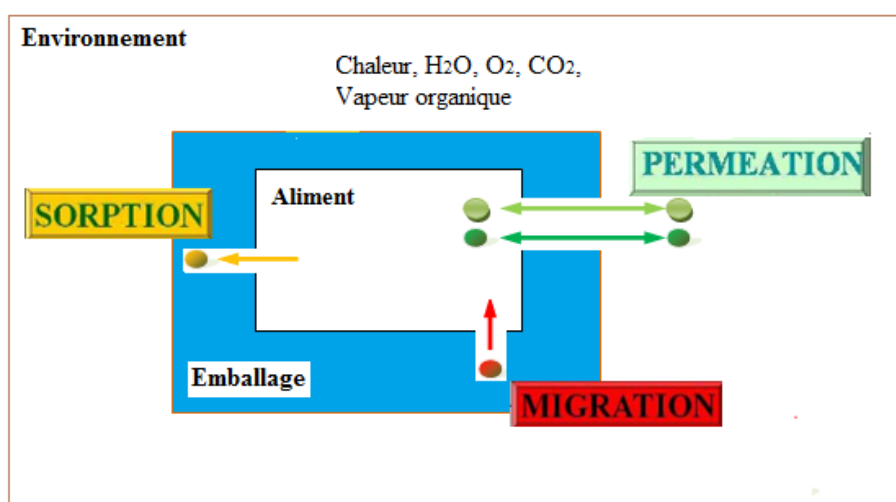


Figure 11 : Types d'interactions entre l'emballage plastique et l'aliment [30].

I.6.6.1. Phénomène de migration

La migration correspond à la diffusion des constituants de l'emballage vers l'aliment, il peut s'agir d'adjuvant technologique de monomères, d'oligomères, de pigments et solvant des encres d'impression ou de produits de dégradation, la migration peut induire, des problèmes de toxicité mais également des odeurs indésirables [31].

I.6.6.2. Phénomène de perméation

Certains emballages sont perméables à des degrés différents aux petites molécules comme :

- Les gaz (O₂, CO₂, N₂)
- La vapeur d'eau et la vapeur organique ;

- Autres composés de bas poids moléculaire comme les arômes, saveurs et les additifs présents dans les aliments.

Ainsi que le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce qui peut causer si ce phénomène n'est pas réduit la prolifération des bactéries, les pertes de carbonatation (dans les boissons gazeuses), la perte des arômes et /ou de flaveur dans le produit fini et donc des modifications des propriétés organoleptiques du produit [32].

I.6.6.3. Phénomène de sorption

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi d'emballage suivie de leur pénétration dans le polymère [32]. Elle peut causer une perte des arômes et entraîner une modification structurale du polymère qui peut induire à son vieillissement.

La composition intrinsèque de l'aliment emballé (pH, teneur en matières grasses, composé aromatique) peut avoir une influence sur les caractéristiques de sorption des matériaux d'emballage, tandis que des facteurs environnementaux comme la température, et pour certains polymères, l'humidité relative peut affecter leurs caractéristiques de barrière. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [33].

I.6.7. Durée de conservation des aliments emballés

En termes simples, la durée de conservation est le temps pendant lequel toutes les caractéristiques primaires de l'aliment restent acceptables pour la consommation. Ainsi, la durée de conservation se réfère au temps pendant lequel un aliment peut rester sur le rayon du commerçant puis sur celui du consommateur avant qu'il ne devienne inacceptable [34].

I.6.7.1. Facteurs contrôlant la durée de conservation

Qu'ils soient chimiques, physique, biochimique ou microbiologique les facteurs qui portent atteinte à la qualité d'un produit alimentaires sont nombreux et peuvent être classé selon qu'ils sont issus du produit lui-même ou de son environnement [35].

- Les facteurs intrinsèques: nature physico-chimique, PH...
- Les facteurs extrinsèques: la température, l'humidité, la lumière, les microorganismes

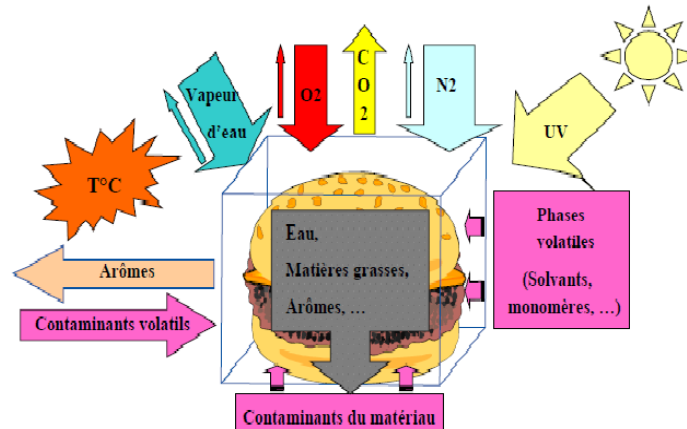


Figure 12 : Interactions physico-chimiques entre aliment/matériau/environnement

a. La lumière

La transmission de la lumière est requise dans les emballages destinés à afficher le contenu du produit emballé, mais elle est restreinte lorsque les aliments sont sensibles à la lumière (exemple l'oxydation des lipides induit une perte de valeur nutritive due à la destruction de la riboflavine (vitamine B2) ou par la perte de pigments naturels) [36].

b. La température

Dans les applications où l'emballage est chauffé (par exemple, la stérilisation dans un récipient ou plats cuisinés à la microonde), le matériau d'emballage doit pouvoir supporter les conditions de traitement sans dommage et sans interaction avec les aliments. L'emballage pour les aliments congelés doit rester flexible et ne pas se fissurer à des températures de stockage [36].

c. L'humidité

La perte d'humidité ou l'absorption est l'un des facteurs les plus importants qui contrôlent la durée de conservation des aliments. Le contrôle de l'échange d'humidité est nécessaire pour empêcher la détérioration microbologique ou enzymatique. Les aliments séchés par exemple, nécessitent un emballage ayant une faible perméabilité à l'humidité pour éviter qu'ils ne dégagent pas de l'humidité dans l'atmosphère, entraînant un ramollissement et une perte de croustillance. La diffusion dépend de la taille, la forme et la polarité des molécules de vapeur d'eau et de la structure et le degré de réticulation de la matrice polymère [36].

d. Microorganismes

Les principales causes de contamination microbienne des aliments sont : l'air, l'eau, la thermosoudure inadéquate, les déchirures ou les plis du matériau d'emballage [36].

I.6.8. Législation alimentaire de l'emballage

Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu de contact. Prenons l'exemple du polystyrène : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration est importante.

La directive 2002/72/ CE contient la liste de substances autorisées (liste positive) pouvant entrer dans la composition des matières plastiques avec leurs restrictions et/ou spécifications (LMS, LMG, QMA) évaluées au regard de leur migration ou leurs potentiel toxique [37].

a. Limites de migration globale (LMG)

La limite de migration globale (LMG) est définie comme la masse totale cédée par l'emballage à l'aliment à son contact, appelé *migrant*. La LMG est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm² de matériau pour des contenants de taille moyenne et elle est indépendante de la toxicité des migrants. Les emballages qui présentent une LMG supérieure à cette valeur ne sont pas aptes au contact alimentaire.

b. Limites de migration spécifique (LMS)

La migration spécifique est la masse totale d'un constituant connu et bien identifié qui migre de l'emballage vers l'aliment. La LMS est basée sur des critères toxicologiques et peut s'exprimer en mg de migrant / kg d'aliment ou bien en mg de migrant /dm² de matériau. Cette limite est liée à la dose journalière tolérable (DJT) calculée selon la relation:

$$\text{LMS (mg/kg aliment)} = 60 \times \text{DJT (mg/kg poids corporel/jour)}$$

$$\text{Ou : LMS (mg/kg)} = 6 \times \text{LMS (mg/dm}^2\text{)}$$

$$\text{Ou : LMS (mg/dm}^2\text{)} = 10 \text{ DJT}$$

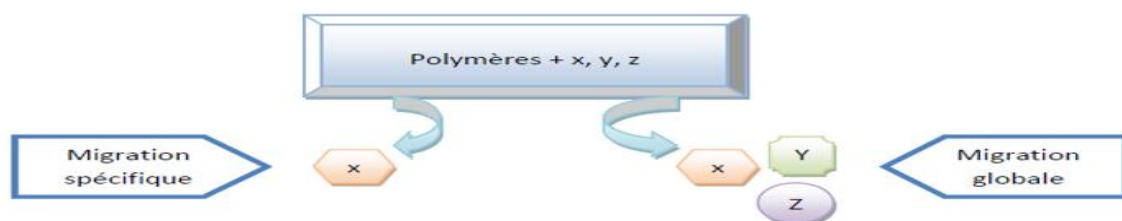


Figure 13 : Migration spécifique et migration globale [38].

c. Concentration maximale par unité d'emballage (QMA) [37].

Cette restriction est la quantité maximale par unité d'air d'emballage, employée lorsque la migration est inférieure à 0,05 mg/kg et lorsque la migration totale reste acceptable d'un point de vue toxicologique.

Chapitre II :Alginates de sodium et les agents antibactériens

Chapitre II : Les alginates de sodium et les agents antibactériens

II.1. Définition

L'alginate est un polysaccharide linéaire, anionique produit par certaines bactéries, ou dans la paroi cellulaire des algues brunes sous forme de sels de magnésium, calcium et sodium. Il a été découvert en 1881 par le pharmacien et chimiste anglais Stanford, suite à une extraction alcaline sur l'algue *Laminaria digitata*. Ce produit ayant une tendance à libérer des ions H^+ en solution aqueuse, on lui donna ensuite le nom d'acide alginique. Ce polysaccharide a été reconnu comme composant structural des algues brunes marines où il constitue jusqu'à 40% de la matière sèche. La présence de l'alginate dans les algues lui fournit la flexibilité ; de plus il agit comme réservoir d'eau empêchant la déshydratation [39].

II.2. Source d'alginate

L'alginate est un polymère linéaire de structure hétérogène biodégradable et non toxique, produite soit à partir des algues brune soit par certaines bactéries [40]. Mais à l'heure actuelle, l'extraction d'alginate algal reste beaucoup plus rentable.

II.2.1. A partir des bactéries

Certaines bactéries telles qu'*Azotobacter vinelandii* et plusieurs espèces de *Pseudomonas* sont susceptibles de produire l'alginate par des processus de fermentation microbienne suivis d'une polymérisation.

a) Voie de synthèse de l'alginate chez les bactéries

La biosynthèse de l'alginate chez *Pseudomonas aeruginosa* se réalise en deux étapes successives :

- La première étape utilise la voie [d'Enter-Doudoroff](#), voie secondaire du métabolisme du glucose : le produit d'arrivée de cette voie est le fructose-6-phosphate. La particularité de cette voie métabolique chez *P. aeruginosa* est son caractère cyclique qui permet la formation de fructose-6-phosphate alimentant la voie de biosynthèse des alginates à partir du cycle de [Krebs](#).
- La deuxième partie est identique à celle décrite pour les algues : le fructose-6-phosphate est transformé en alginate par une cascade enzymatique.

II.2.2. A partie des algues brunes

Les algues sont des organismes vivants chlorophylliens photosynthétiques à mode de vie autotrophes, que l'on trouve dans les milieux aquatiques d'eau douce ou marine. Les alginates se présentent sous forme de sels de magnésium, calcium et sodium dans la paroi cellulaire des algues brunes. Les molécules d'alginates fournissent à la plante, à la fois flexibilités et forces : conditions nécessaires à sa croissance sous-marine. L'alginiate est produit presque uniquement par les algues brunes des espèces *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Halopteris*, *Phaeophyceae*, *Durvillia*, *Cystoseira* et *Turbinaria* [41]. Ces algues sont récoltées dans quelques-unes des eaux les plus froides et les plus claires du monde : les mers arctiques au large des côtes norvégiennes et canadiennes et dans l'atlantique nord principalement : aux U.S.A, en Grande Bretagne, France et en Norvège (figure 14).

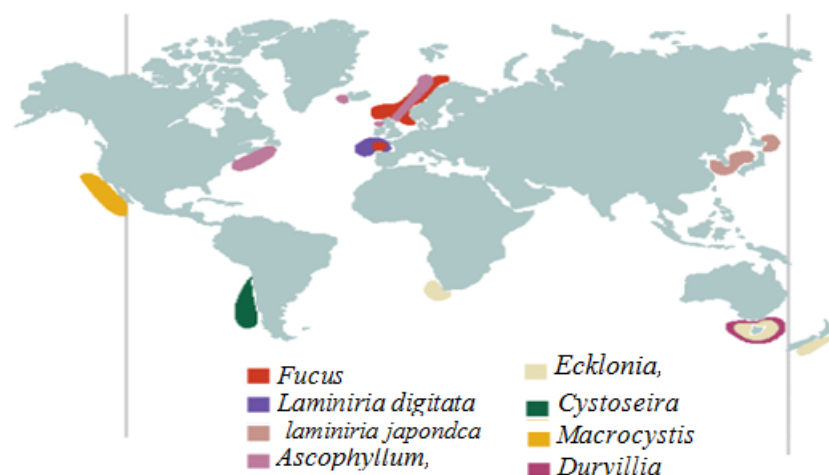


Figure 14 : Répartition des espèces d'algues brunes dans le monde [40].

a). Principales familles d'algues productrices d'alginiate [42].

L'alginiate de sodium est une substance mucilagineuse issue des algues brunes, est un polysaccharide nature, constitué plus de 40 % du poids sec de l'algue, et constitue le polysaccharide le plus abondant de ces organismes. Les principales algues dont est extrait l'alginiate par l'industrie sont celles qui appartiennent aux familles des *Laminaires*, *macrocystis* et *fucus* et des *Lessoniaceae*. D'autres *Phaeophyceae* sont également utilisables pour la production d'acide alginique : elles appartiennent aux genres *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillea*.

✓ L'espèce *Laminaires*

Les laminaires sont des algues de grande taille, de couleur brun olivâtre. Le stipe (figure15) adhère aux roches par des crampons fixateurs et le thalle peut atteindre 2 à 3 mètres de long. Dans cette catégorie on trouve principalement : *Laminaria digitata* et *Laminaria hyperborea*. Chez ces deux espèces, il est large à la base, puis divisé en lanières plus ou moins larges. Leur stipe gonfle fortement dans l'eau et son diamètre peut atteindre 10 fois celui du stipe sec. Ce sont les cellules de la zone moyenne qui gonflent en s'hydratant, mais le stipe conserve sa forme et une certaine rigidité en raison des cellules de l'assise externe à parois épaisses. La récolte de ces algues se fait sur les côtes de la mer du Nord, de la Manche et de l'Atlantique nord. Elles sont récoltées à une vingtaine de mètres de profondeur. En Bretagne, plusieurs milliers de tonnes de ces algues sont récoltées annuellement. Les laminaires séchées renferment encore environ 12% d'eau et 15% de matières minérales : chlorure, sulfates, iodures. L'iode est particulièrement abondant chez ces algues et peut atteindre 0,5% du poids sec.

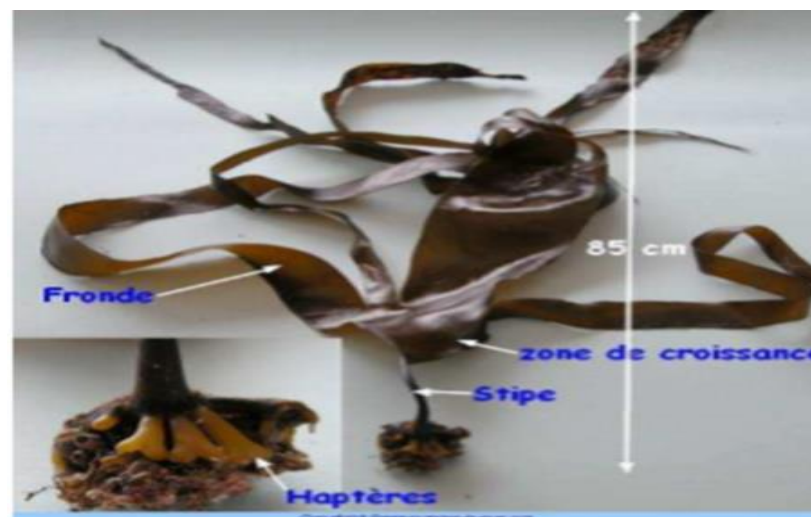


Figure 15 : *Laminaria digitata* [43].

La plante sèche renferme moins de 1% de lipides, 5% de protides et 65% au moins de glucides qui sont représentés par :

- Mannitol en quantité importante (12 à 15%)
- Glucides condensés solubles (15 à 40%)
- Algine : 15 à 40% du poids sec. Les laminaires sont parmi les plus importantes matières premières pour la préparation de l'alginate.

✓ Espèces *Fucus*

Les deux principales espèces utilisées sont *Fucus serratus* L et *Fucus vesiculosus* L (voir figure 16).

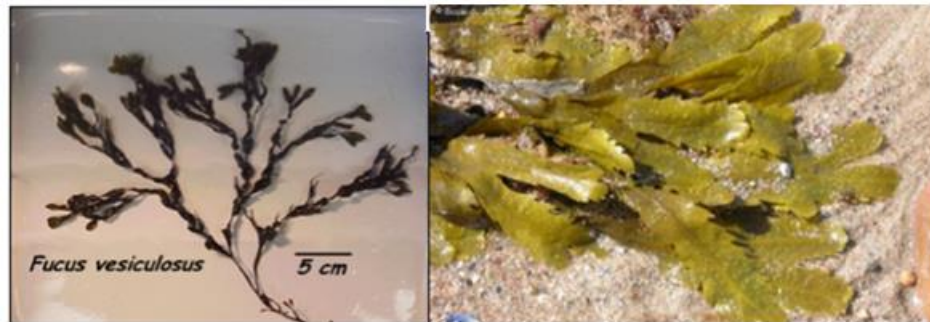


Figure 16 : Espèces *Fucus vesiculosus* et *Fucus serratus* [44].

Ces algues pérennes abondent sur les côtes des mers tempérées et froides de l'hémisphère Nord. En Manche, elles colonisent l'espace de balancement des marées. Les frondes forment des lames foliacées de 20 centimètres à 1 mètre de long, d'un brun plus ou moins olivâtre ; linéaires à la base, elles sont ramifiées dichotomiquement et parcourues par une nervure médiane. Chez *F. serratus*, la marge est découpée en dents de scie, chez *F. vesiculosus*, il y a tout le long des nervures des vésicules ovales ou circulaires.

Lors de la récolte, on ramasse le goémon de rive rejeté par les flots et/ou on l'arrache de la rive à marée basse en automne.

Le thalle séché de ces deux espèces se présente comme des lames noirâtres avec des efflorescences blanchâtres à odeur de marée et à saveur mucilagineuse. A l'état sec, ces algues renferment encore 10 à 12% d'eau, 15% de matières minérales, 1 à 2% de lipides, 4 à 5% de protides et environ 65% de glucides qui sont représentés par :

- ✓ Cellulose en petite quantité ;
- ✓ Algine qui représente 18 à 28% du poids sec ;
- ✓ Fucoïdane : glucide de réserve.
- ✓ Teneur appréciable en vitamine C et provitamine A.

b) Voie de synthèse de l'alginate chez les algues

La synthèse de l'alginate chez les algues se fait soit :

➤ **Par voie enzymatique :** Les étapes de biosynthèse débutent par la conversion de D-fructose-6 en D-mannose-6- par la phosphomannose isomérase. Suivi par l'intervention de

plusieurs types d'enzyme (phosphomannose isomérase, phosphomannomutase, GDP-mannose pyrophosphorylase, GDP-mannose déshydrogénase, mannuronane synthase et C-5-épimérase) pour donner l'alginate selon la figure suivante.

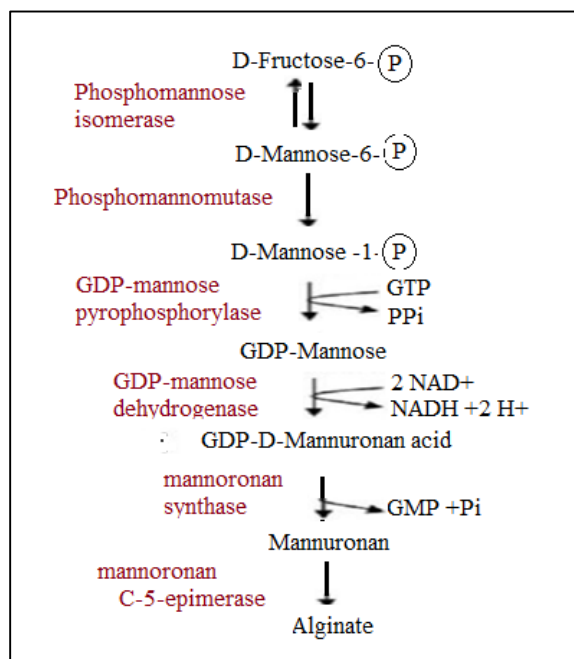


Figure 17: Voie de synthèse de l'alginate chez les algues brunes [45].

Pour former de l'alginate, une enzyme très importante entre en jeu : la mannuronane C-5-épimérase qui permet la transformation du mannuronane en alginate. Cette épimérase permet la conversion d'une conformation « M » du mannuronate en conformation « G », c'est-à-dire en guluronate (figure 18).

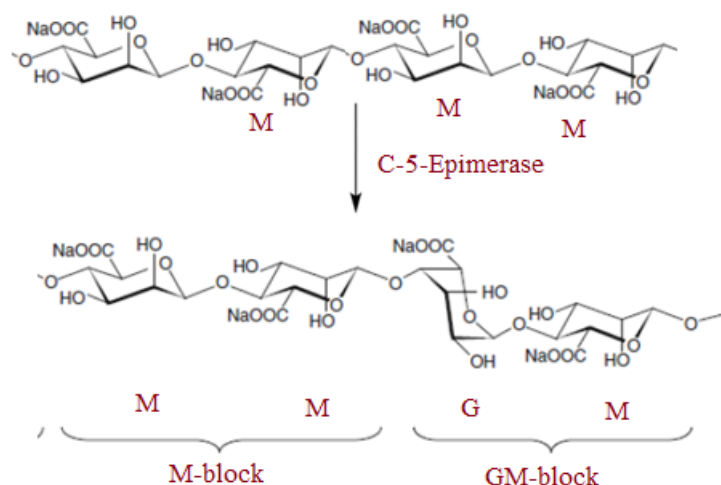
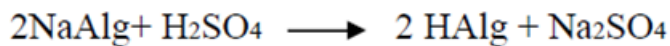
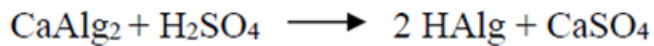


Figure 18 : mécanisme d'action de la C5-épimérase [45].

➤ **Par voie chimique** : Dans les algues brunes, les alginates sont présents sous forme de sels insolubles (principalement de calcium). Le principe de l'extraction est de convertir ces sels insolubles en sels de sodium soluble par un traitement acide puis par une solution alcaline, le processus étant alors un échange d'ions. Les différentes étapes du procédé d'extraction des alginates sont les suivantes:

a. Formolisation : (blanchissement et libération des phénols)

b. Acidification ou lixiviation : Les sels d'alginates (calcium, sodium et magnésium) insolubles situés dans les cellules de l'algue passent sous forme d'acide alginique insoluble et les ions calcium, sodium et magnésium sont libérés sous forme de sulfates avec les eaux de rinçage.



c. Carbonatation : L'acide alginique réagit avec le carbonate de sodium pour donner de l'alginate de sodium soluble, qui passe en phase aqueuse. Au terme de cette opération, on obtient un « jus de carbonatation ».



d. Filtration et précipitation : Séparer la solution d'alginate de sodium des particules de matière algale en suspension. Dans l'industrie, on utilise le plus couramment l'émulsification (injection d'air dans le jus de carbonatation dilué) puis la flottation. En laboratoire, on utilise le plus souvent une simple filtration ou une centrifugation [46].

e. Séchage et broyage : Pour obtenir une poudre

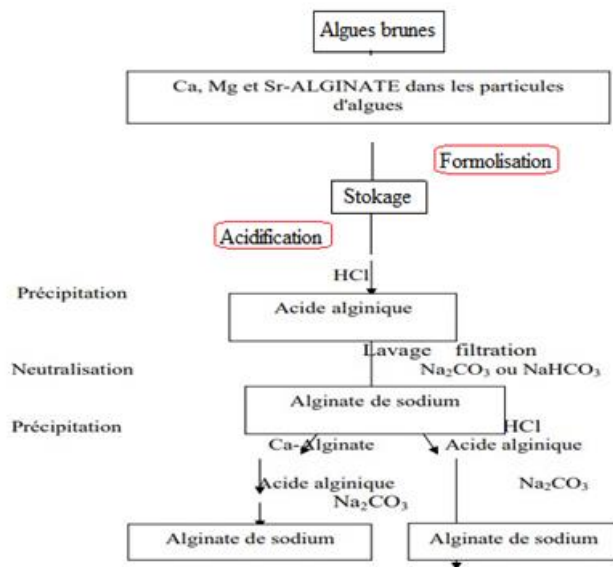


Figure 19: Etapes d'extraction de l'alginate de sodium et de l'acide alginique [47].

II.3.Composition chimique

Les alginates sont des copolymères binaires linéaires constitués des sels de deux acides uroniques dérivant du mannose, l'acide β -D-mannuronique (noté M) et l'acide α -L-guluronique (noté G), qui sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4) respectivement (figure 20).

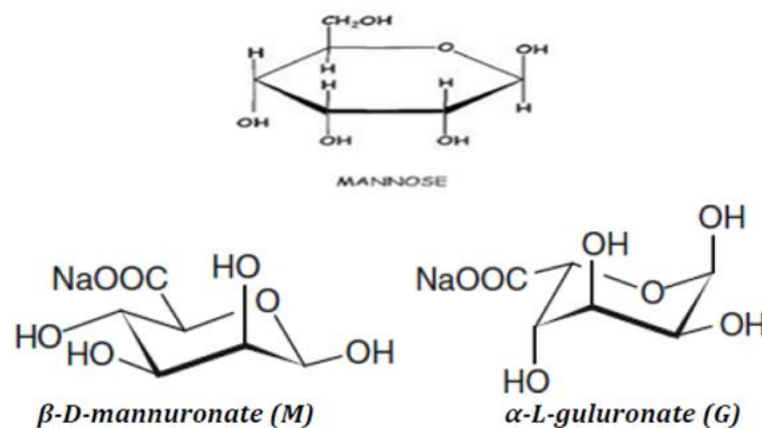


Figure 20: Structure chimique du mannose et les deux monomères de l'alginate.

La structure de la molécule est formée d'un enchaînement de fragments de 3 types: Deux d'entre elles contiennent quasi-exclusivement des ensembles homopolymères de motifs G et M respectivement (bloc M-M et bloc G-G), ces séquences forment également des blocs "durs" et difficiles à dépolymériser. Une troisième possède des fragments mixtes des 2 acides: M-G-

M-G- ; avec des régions de structure alternée (blocs MG). Ce sont des zones fragiles au niveau desquelles se fait souvent la cassure. Les alginate sont donc considérés comme de vrais copolymères à blocs composés de régions homopolymères de M, G et MG [48].

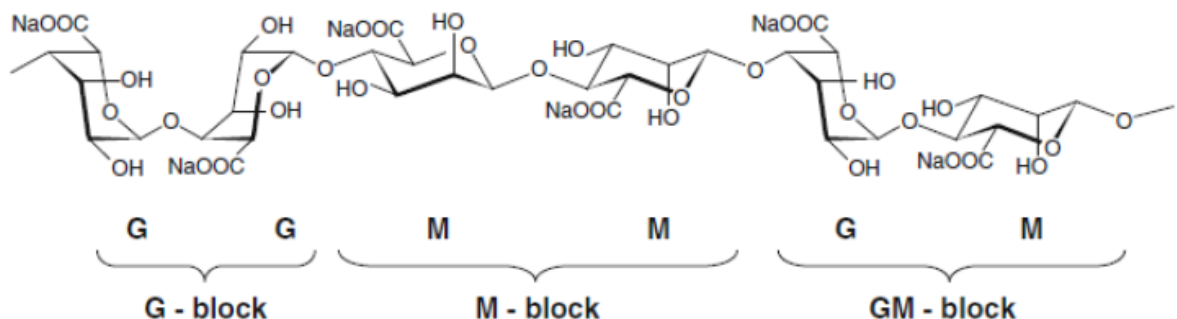


Figure 21: Conformation des monomères

II.4. Propriétés

II.4.1. Masse moléculaire moyenne

Chaque polymères est définit par sa masse moléculaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) et en poids (\overline{M}_w) [46].

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i}$$

II.4.2. Le rapport M/G

La qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G qui est définit par le rapport du nombre de monomères mannuronate (M) sur le nombre de monomères guluronate (G).. Plus il est faible, plus l'aptitude à la gélification est forte, il se situe généralement entre 0,25 et 2,25 selon l'espèce, de la variation saisonnière, de la partie et de la portion de l'algue brune en étude et de la méthode d'extraction [49]. Il peut être déterminé par RMN ou par chromatographie liquide échangeuse d'ions.

II.4.3. Solubilité

L'acide alginique pur est insoluble dans l'eau. Sa solubilité ou non dans l'eau dépend du type de sels qui lui sont associés. Les sels de sodium, d'ammonium, de potassium et d'autres Métaux alcalins se dissolvent parfaitement en solution aqueuse, en donnant des solutions à haute Viscosité. Exemple : pour une dilution de 1% d'alginate à 20°C, la viscosité est de

1.500 à 3.000 Centipoises, alors que la gomme arabique à la même dilution donne moins de 30 centipoises. Les Sels de cations polyvalents, tel le Ca^{+2} sont insolubles en solution aqueuse, à l'exception de celui de Mg^{+2} . [50]

II.4.3. Propriétés de gélification de l'alginate

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement, ayant la capacité de former un hydrogel en présence de cations divalents ou trivalents. Le calcium demeure le cation le plus couramment utilisé pour induire la formation de gel d'alginate.

Les ions calcium s'associent préférentiellement aux fragments poly-gulonate (G) plutôt qu'aux fragments poly-mannuronate (M) (voir figure 19), en raison de leur conformation spatiale, permettent une chélation plus énergétique des ions. Ces derniers sont retenus dans une « cage » et interagissent avec les fonctions carboxylates et les atomes d'oxygène des fonctions hydroxyles. Les ions calcium sont beaucoup mieux retenus que par de simples liaisons ioniques.

Dans le cas de la gélification avec les ions calcium, il existe trois états physiques différents selon la concentration de cet élément. A très faible concentration, il y a formation d'agrégats (micro-gel) qui provoquent une diminution de la viscosité de la solution d'alginate [47]. Puis à partir d'une certaine concentration à 0,3 M, les macromolécules se réarrangent pour former un réseau tridimensionnel (gel continu). Si la concentration en calcium augmente encore, on observe un phénomène de synérèse dû à une diminution du taux de gonflement des chaînes d'alginate avec expulsion d'eau hors du réseau [51].

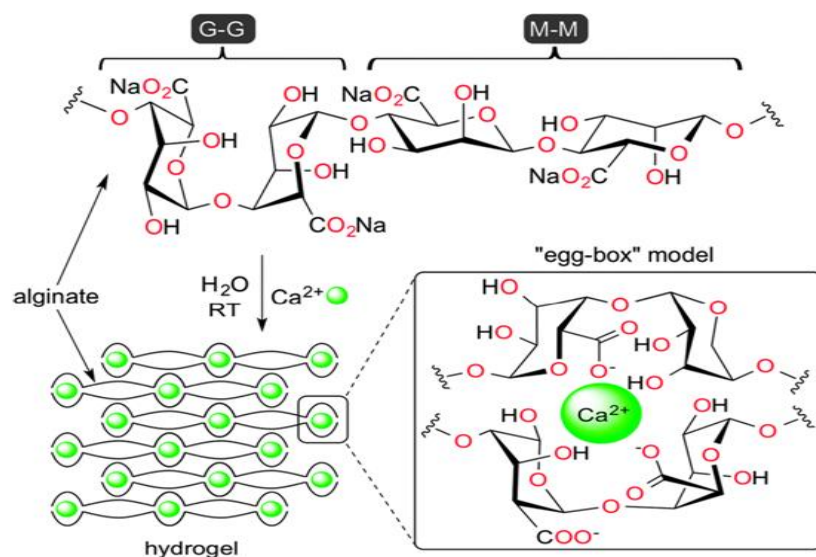


Figure 22: Réticulation ionique de l'alginate en présence du calcium.

II.4.4. viscosité

La méthode la plus classique pour caractériser le comportement rhéologique d'un alginate en solution aqueuse est l'utilisation d'un rhéomètre ou d'un viscosimètre capillaire. La viscosité relative d'une solution d'alginate peut être sévèrement réduite sur une courte période dans des conditions favorisant la dégradation. Puisque les alginates sont des produits naturels, beaucoup de micro-organismes peuvent Les digérer [47].

II.4.5. Stabilité

L'alginate de sodium en poudre sec peut avoir une stabilité de plusieurs mois et peut être stocké dans un endroit sec et frais loin de toute lumière du soleil. A basse température, L'alginate de sodium peut être gardé pendant plusieurs années sans réduction significative de son poids moléculaire. En revanche, l'acide alginique sec a une stabilité très limitée aux températures ordinaires dues à la dégradation intramoléculaire [51].

II.5. Applications des alginates

L'alginate est utilisé dans de nombreux domaines (tableau I.1). Ses propriétés colloïdales uniques font qu'il peut être utilisé en tant qu'épaississant, stabilisant, agent filmogène, gélifiant, etc [48].

II.5.1. Domaine alimentaire

Les alginates sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire comme agents émulsifiants, épaississants, gélifiants (additifs E400 à E408). Ils offrent une solubilité à froid et une stabilité à chaud pour des produits comme les crèmes glacées, crème pâtissier, confitures, gelée de fruits et de sirop, comme stabilisateurs des émulsions de type huile-eau: assaisonnements et sauces (mayonnaise, vinaigrette, ...).

II.5.2. Application dans le domaine textile

L'industrie textile a également largement recours à l'alginate pour épaissir la pâte à imprimer Et rehausser la brillance des couleurs. L'alginate de sodium, agissant comme un épaississant, Assure une meilleure suspension du colorant, facilite l'étalement et apporte une couverture Homogène. Il renforce la brillance, la netteté des dessins et la pureté des couleurs.

II.5.3. Domaine pharmaceutique

L'emploi de l'alginate à des fins médicales n'est pas nouveau, les chinois utilisés déjà les algues comme médicament, il y a 5000 ans. Aujourd'hui, utilisé dans un large éventail de produits concernant toutes les parties du corps humain, l'alginate aide à épaissir les crèmes pour la peau et joue un rôle clé pour la prévention des brûlures d'estomac et dans les additifs dentaires, le développement des nouveaux médicaments contre le cancer, l'inflammation et les infections microbiennes.

II.5.4. Domaine cosmétiques

Les extraits d'algues (vitamines et acides aminés) nourrissent, protègent, apaisent et ralentissent le vieillissement, ses propriétés anti UV, anti oxydante et émulsifiantes le font également participer à la fabrication de produits cosmétiques : crèmes, savon, shampoing, masque, gommage et crèmes antirides...

II.5.5. Domaine de moulage

Ses caractéristiques utilisées dans l'art dentaire pour la prise d'empreintes ont fait de l'alginate un matériau de moulage, à la fois, d'une grande souplesse, facile à utiliser et particulièrement efficace et performant.

De nouvelles applications émergent à l'horizon, avec la contribution potentielle de l'alginate dans des désintoxications contre la drogue, grâce à ses propriétés bio-adhésives et dans les produits antirejet lors d'une transplantation.

II. 2. Microorganismes et activité antimicrobienne

La colonisation bactérienne chez l'homme débute dès sa naissance, l'interaction durable entre la flore microbienne formée et l'organisme de l'homme est responsable de maladies infectieuses. Pour faire face à ces infections bactériennes, l'homme a recours à des substances qui sont capables d'empêcher le développement et la progression de ces bactéries pathogènes sans toutefois présenter une toxicité pour son organisme.

II.2.1. Qu'est ce qu'une bactérie ?

Les bactéries sont des micro-organismes vivants, au même titre que les virus et les champignons. Elles ont été découvertes à la fin du 17^{ème} siècle par Antoni Van Leeuwenhoek, naturaliste hollandais. Elles sont unicellulaires et autonomes, procaryotes qui ne contiennent pas des noyaux et qui se trouvent en très grand nombre parce qu'ils peuvent se

multiplier rapidement. Il y a beaucoup de types de bactéries qui sont toutes séparées dans différents groupes et chaque groupe ayant des propriétés uniques. Chaque cellule bactérienne est le siège d'un nombre considérable de réactions qui lui permettent de créer les molécules nécessaires à sa vie à partir des molécules de son environnement. Leur pouvoir peut être soit commensal, soit pathogène. Les bactéries pathogènes provoquent chez l'homme des infections dont les symptômes sont caractérisés par des éruptions cutanées, toux, écoulement nasal, fatigue, nausée, fièvres, etc. Alors que les bactéries commensales participent aux maintiens de la santé en stimulant le système de la défense et en permettant de reconstruire l'immunité. Elles occupent des places au niveau de la muqueuse accessibles, nez bouche, intestin, etc. Les bactéries représentent un groupe étonnant complexe et fascinant. Tandis que la plus part des bactéries doivent trouver des aliments (sucres, protéines et vitamines) pour vivre, certaines sont capables de faire leur propre alimentation avec des éléments trouvés dans l'environnement (lumière du soleil et CO₂). Couvrant ainsi leurs besoins énergétiques élémentaires et spécifiques. Sur le plan pratique, ces besoins sont satisfaits dans des milieux élaborés par l'homme en vue d'étudier les bactéries et sont appelés de ce fait, milieux de culture [52].

II. 2. 2. Classification des bactéries

Les bactéries peuvent se différencier, par leur forme, leur taille ou leur structure, par leurs activités chimiques, par les éléments nutritifs qui leur sont nécessaires, par la forme de l'énergie qu'elles utilisent, par des conditions physiques dans lesquelles elles peuvent croître et par leurs réactions à certains colorants. Les bactéries peuvent ainsi être classées et identifiées en fonction [53].

- ✓ De leur morphologie microscopique (bactérie de type coque, bacille, vibron ; isolés, par deux, ou en chaînettes...)
- ✓ De leur morphologie macroscopique (taille, forme, couleur... des colonies sur milieux de culture gélosés)
- ✓ De leur mobilité (mobilité ou immobilité à une température donnée)
- ✓ Du résultat de la coloration de Gram (les bactéries colorées en bleu-violet seront dites à Gram positif et celles en rose à Gram négatif).
- ✓ De la température de croissance (4° C, 20° C, 30° C, 37° C...).
- ✓ Du type respiratoire (aérobie, anaérobie.).
- ✓ Des besoins nutritionnels (nécessité de substances particulière pour le développement.
- ✓ De la capacité à utiliser certaines sources de carbone ou d'azote .

II.2.3. Structure de la bactérie

Chez toutes les bactéries, on trouve des éléments communs et constants (parois bactérienne, membrane cytoplasmique, cytoplasme et génome) et les éléments facultatifs que nous retrouvons chez certaines espèces (plasmides, capsule, flagelle, et pli). Chacun de ces éléments à un rôle particulier dans la vie de la cellule [54].

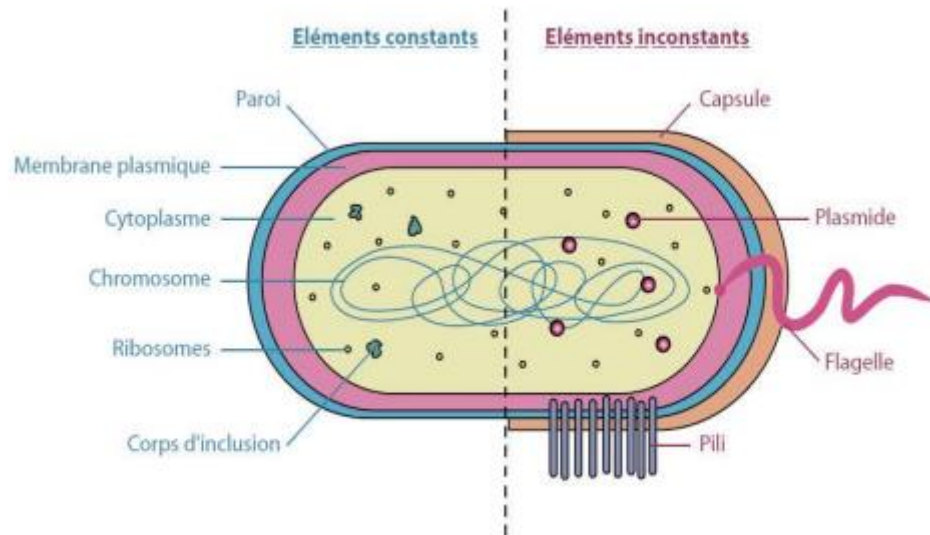


Figure 23 : Structure de la cellule bactérienne

II.2.4. Les microorganismes alimentaires

Les microorganismes impliqués dans l'alimentation peuvent être divisés en 2 catégories: ceux qui sont bénéfiques et ceux qui ne le sont pas. Les microorganismes bénéfiques favorisent la valeur nutritionnelle ou les qualités organoleptiques de l'aliment. Ils sont utilisés en industrie alimentaire pour la transformation des aliments. On rencontre par exemple les bactéries lactiques comme l'espèce *Streptococcus thermophilus* utilisée pour la fabrication de yaourt et l'espèce *Lactococcus lactis* utilisée pour la fabrication de fromage. Les bactéries lactiques qui ne présentent pas de potentiel pathogène sont largement utilisées pour la fermentation des aliments tels que les produits laitiers, la choucroute, les saucisses... Les microorganismes non bénéfiques sont ceux qui sont pathogènes. Ils peuvent également induire des effets non souhaités dans les aliments : diminution de la valeur nutritionnelle, détérioration du caractère organoleptique, production des toxines [55].

II.2.5. Méthode d'étude

La plupart des milieux de culture sont vendus dans le commerce sous forme de poudre déshydratée, alors il suffit de les dissoudre dans un volume d'eau distillée, on les stérilise et

on les répartit dans des récipients stériles adéquats. Pour des milieux à base de gélose, la solution préparée est chauffée pour dissoudre la gélose puis stérilise le tout à l'autoclave et on laisse refroidir jusqu'à 45°C environ, température à laquelle la gélose reste fluide. Ensuite quelque 15 à 20 ml de milieu gélosé fondu sont coulés dans une boîte de pétri stérile, Avant l'usage, la surface d'une boîte nouvellement préparée avec les échantillons à tester doit être séchée en les plaçant, couvercle ouvert, dans un incubateur à 37°C, pendant 20 minutes environ [56].

II.2.4. Test antibactérien

Le test biologique est l'une des techniques les plus utilisées pour tester l'activité antibactérienne ou la croissance bactériennes. En effet, les zones d'inhibition apparaissent en clairs autour des disques et signifient que la croissance des bactéries a été inhibée dans ces régions. Tandis que les sombres autour des disques ou zones de stimulation signifient que la croissance de la bactérie dans ces régions a été stimulée [57].

II.3. Agent antibactériens

Ce sont des substances dont le contact, dans des conditions définies avec les microorganismes, entraîne, soit l'arrêt de leur multiplication, soit leur mort. Chaque agent est défini par son spectre d'activité.

II.3.1 L'ail

L'ail est appelé en latin *Allium sativum* L, Une plante herbacée, vivace, bulbeuse. Le bulbe mère repose sur une structure plate appelée plateau. Il est entouré environ de 8 à 12 bulbilles (gousses) [58]. L'ail, est une plante aromatique et médicinale, utilisée aussi bien pour se nourrir que pour se soigner, en raison de ses propriétés thérapeutiques recherchées : anti-tumoraux, anti-cholestérol, antifongiques, antibactériens, antiviraux, antiparasitaires, et antioxydants.

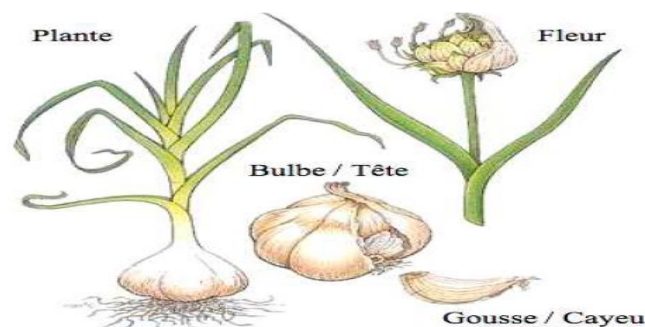


Figure 24 : Plante d'*Allium sativum* L [58].

II.3.1.1. Etude botanique d'*Allium sativum*

La classification traditionnelle de l'ail se fait en fonction de leur période de végétation et de la couleur de la taille des bulbes et des bulbilles [59]. L'étude botanique a révélé le classement suivant :

Règne	Plante
Sous règne	Trachéophyte
Embranchement	Spermatophytes ou Phanérogames
Sous embranchement	Angiospermes
Classe	Monocotyledonae
Sous classe	Liliidae
Ordre	Liliales
Famille	Liliaceae ou Liliacées
Genre	<i>Allium</i>
Espèce	<i>Allium sativum</i>
Nom commun	Ail

II.3.1.2. Production de l'ail

a. Dans le monde

Selon les statistiques de la FAO de 2007, la Chine est le principal producteur d'ail, cultivant à elle seule 76 % des produits mondiaux, estimés à 1,64 Millions de tonnes. Les principaux pays producteurs d'ail dans le monde après la chine sont : l'Argentine, l'Espagne l'Inde, la Corée, les Etats Unis, l'Egypte, la Russie ...).

Tableau 1 : Pays exportateurs d'ail [60].

Pays exportateurs	Production de l'année 2010	Pourcentages
Chine	1 365 187	82,2 %
Argentine	89 265	5,4 %
Espagne	65 802	4,0 %

a. En Algérie

Les zones de production sont multiples. On a les régions sublittorales et les hautes plaines comme : Biskra, Médéa, M'sila, Skikda, Batna, Tizi-Ouzou, Béjaia, Tlemcen, Guelma, Batna et Oum el bouaghi. Les variétés d'*Allium sativum* cultivées en Algérie sont : rouge local, rose de kabylie [61].

II.3.1.3. Composition chimique de l'ail

Une gousse d'ail contient environs [62]. :

- 65% d'eau,
- 28% de polysaccharides de stockage,
- 2% de protéines dont essentiellement des enzymes
- 12% d'acides aminés libres.
- Minéraux comme le calcium, le phosphore et le soufre, mais on y trouve aussi du potassium, du zinc, du cuivre, du magnésium et des oligo-éléments comme, le sélénium et germanium.
- Vitamines A, B1, B2, C, les acides gras essentiels (vitamine F).

II.3.1.4. Principes actifs de l'ail

L'ail frais renferme des quantités importantes de γ -glutamyl cystéines, composés de réserve, lesquels, par hydrolyse et oxydation donne l'alliine (cystéine sulfoxyde), molécule majoritaire qui représente 24% du poids total du bulbe. Cette molécule se converti en allicine par l'action d'une enzyme nommée l'alliinase. Les γ -glutamylcystéines donnent aussi des S-allyl-L-cystéine [63].

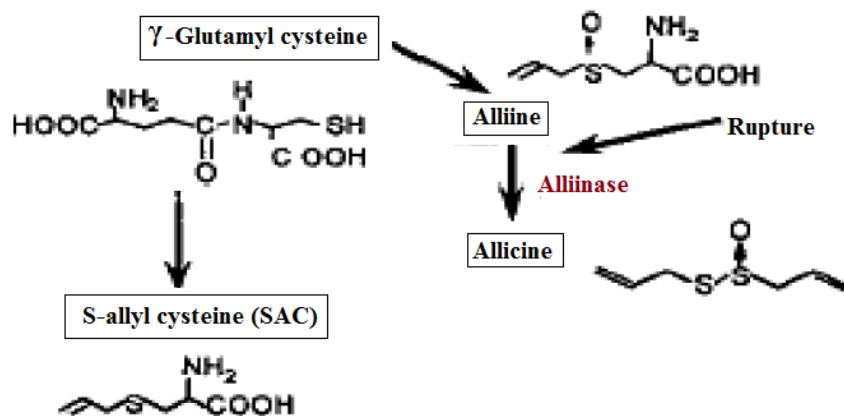


Figure 25: Changements chimiques dans la gousse d'ail.

II.3.1.5. Différentes utilisations de l'ail

a. En alimentation: Depuis la nuit des temps, l'ail est consommé dans le monde entier mais surtout chez les asiatiques et les méditerranéens. L'ail est considéré comme une épice, il apporte du goût et relève la saveur des sauces, des viandes et des plats. Il est aussi utilisé à la place des antibiotiques dans l'aliment de bétail, de volaille et de poisson, pour qu'il n'y ait pas de résidus d'antibiotiques dans la viande [62].

b. En pharmaceutique : L'usage de l'ail comme un aliment complémentaire sous forme de gélules est utilisé pour diminuer les taux de lipides dans le sang (cholestérol et triglycérides), et lors de l'hypertension artérielle modérée.

c. Effet antimicrobien et antiparasitaire : Le principe actif de l'ail L'Allicine et d'autres composés soufrés sont considérés comme les principaux composés responsables de l'effet antimicrobien de l'ail, qui est efficace contre un certain nombre de bactéries Gram négatif, Gram positif et certains champignons. Il élimine les parasites intestinaux et les larves d'insectes [64].

d. Effet antioxydant : L'allicine inhibe la formation de peroxyde d'oxygène. Cette propriété permet de réduire les peroxydes lipidiques dans le cœur, le foie et les reins. Les radicaux oxygénés libres sont connus pour leur action sur le vieillissement et sur les cellules cancéreuses. Les antioxydants sont capables de neutraliser ce type de composés [65].

e. Protection cardio-vasculaire ; Des études ont montré que l'ail a le potentiel de réduire la pression artérielle et qu'il a un rôle dans la souplesse des artères. Il fluidifie le sang, ce qui lui attribue des propriétés anticoagulation, qui aident à prévenir la formation de caillots sanguins, ce qui pourrait réduire le risque de maladies cardiaques et d'accidents cardio-vasculaires (AVC). Les composés soufrés de l'ail diminuent le cholestérol, les triglycérides et la glycémie [58].

II.3.2. L'oxyde de titane (TiO₂)

Depuis sa première commercialisation en 1923, et grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité, le dioxyde de Titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels. Le dioxyde de titane est un composé d'oxygène et de titane de formule TiO₂ présent dans la nature, et fabriqué industriellement. Le dioxyde de titane est un composé inorganique blanc, utilisé en toute sécurité depuis près de 100 ans dans un nombre incroyable de produits divers et variés. Il est valorisé pour ses propriétés non toxiques, non réactives et lumineuses, qui rehaussent en toute sécurité la blancheur et l'éclat de nombreux matériaux. Il est le plus blanc et le plus brillant des pigments connus, offrant des qualités réfléchissantes. Il est également capable de diffuser et d'absorber les rayons UV.

L'oxyde de titane est un semi-conducteur, qui existe sous différentes formes cristallographiques. Il se présente sous différentes formes dont les trois principes sont : l'anatase, le rutile et la brookite. Mais les plus courantes sont l'anatase et le rutile, la brookite est très rare. Seul l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique [66].

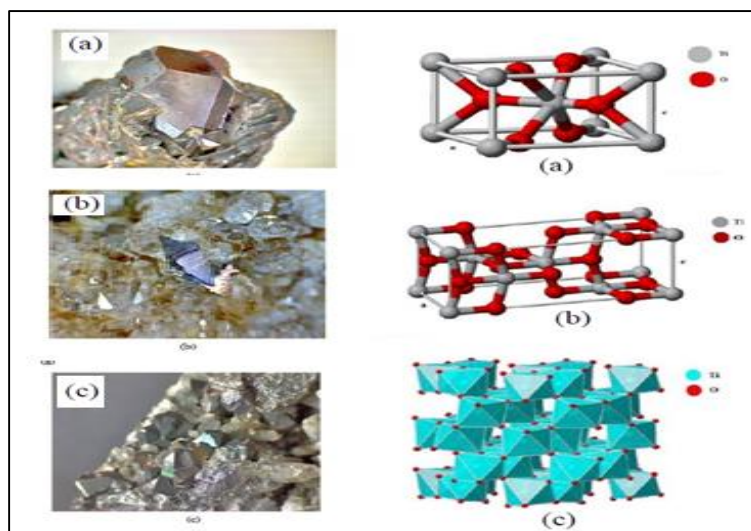


Figure 26 : Différentes formes cristallographiques de TiO_2 .

(a) : Rutile, (b) : anatase et (c) : brookite

II.3.2.1. Caractéristiques des différentes formes cristallographiques de TiO_2

Ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 2 : Différentes caractéristiques de TiO_2 .

propriétés	Rutile	Anatase	Brookite
Formule moléculaire	TiO_2	=	=
Masse moléculaire (g /mol)	79.866	=	=
Système cristallin	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombique
Réseau de Bravais	Primitif P	Centré I	
Couleur	Solide noir, rouge sombre, jaune vif	Solide brun, bleu, noir, incolore, grisâtre, verdâtre, jaune, rouge	Solide brun, brun rougeâtre, noir, brun jaune, orange
Densité (g/cm^3)	4.23~5.5	3.82~3.97	4.08~4.18
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1843	1843	1830~1850
Pourcentage de TiO_2	95%	=	=
Dureté (échelle de Mohs)	6.0~6.5	5.5~6	=

II.3.2.1. Application du TiO_2

La couleur ultra blanche, ses propriétés hautement réfractives et sa résistance aux UV font du TiO_2 un composant extrêmement populaire dans les secteurs industriels et grand public, utilisé dans des dizaines de produits du quotidien. Au-delà des peintures, revêtements

catalytiques, plastiques, papiers, produits pharmaceutiques et crèmes solaires, il est également utilisé dans des applications moins connues comme les emballages, les encres pour l'impression commerciale, les cosmétiques, les dentifrices et la nourriture (en tant que colorant alimentaire (E171)).

Eta d'art sur les films à base d'agent antiviraux destiné à l'emballage.

David Julian McClements et al (2021) [67], Se sont intéressé aux matériaux nanocomposites contenant des indicateurs colorimétriques sensibles au pH ont été préparés à partir de nano-fibres de gélatine et de chitosane. Des extraits végétaux d'épine-vinette et de safran, qui contiennent tous deux des anthocyanes, ont été utilisés comme indicateurs de pH. L'incorporation des anthocyanes dans les films de biopolymères a augmenté leurs propriétés mécaniques, barrière à l'eau et la protection contre la lumière. La spectroscopie infrarouge et l'analyse par microscopie électronique à balayage ont indiqué qu'une matrice de biopolymère uniforme s'était formée, les anthocyanes étant réparties uniformément dans celles-ci. Les anthocyanes dans les films composites ont changé de couleur en réponse aux modifications du pH ou des niveaux de gaz ammoniac, qui ont été utilisés pour surveiller les changements de la fraîcheur du poisson emballé pendant le stockage. Les anthocyanes présentaient également une activité antioxydante et antimicrobienne, ce qui signifiait qu'elles pouvaient également être utilisées pour ralentir la dégradation du poisson. Ainsi, les anthocyanes naturelles pourraient être utilisées à la fois comme indicateurs de fraîcheur et comme conservateurs dans les matériaux d'emballage nanocomposites à base de biopolymères. Ces nouveaux matériaux peuvent donc être des alternatives utiles aux plastiques synthétiques pour certaines applications d'emballage alimentaire, améliorant ainsi le respect de l'environnement et la durabilité de l'approvisionnement alimentaire.

Mohamed S et al (2021) [68], ont cherché à concevoir des films intelligents à base d'alginate pour des emballages alimentaires actifs en ajoutant de l'Aloe Vera (AV) et de l'huile d'ail (GO). Les interactions entre les composants du film ont été vérifiées par FTIR et XRD. Les propriétés thermiques et mécaniques ont été améliorées par la présence d'AV et de GO. La présence d'AV et de GO n'a pas influencé de manière significative la transparence des films d'alginate. Les films ont montré une protection UV significative dans toutes les régions UV. La perméabilité à la vapeur d'eau a été significativement réduite ($p < 0,05$) par l'incorporation d'AV ou de GO. Les propriétés antimicrobiennes des films préparés ont été

significativement améliorées par la présence d'AV et de GO. La durée de conservation des tomates (*Solanum lycopersicum* L.) a été prolongée lorsqu'elles ont été recouvertes du film d'alginate incorporant AV et GO. En raison de leurs remarquables propriétés de protection UV, mécanique, thermique et antimicrobienne, les revêtements d'alginate actif/AV/GO pourraient être utilisés dans l'industrie de l'emballage alimentaire.

Hend E. Salama et al (2020) [69], ont préparé un enrobage comestible multifonctionnel à base d'alginate et d'Aloe vera (AV) optimisé pour une perméabilité minimale à la vapeur d'eau (WVP) en utilisant la méthode de Box-Behnken. Des nanoparticules d'oxyde de titane (nTiO₂) ont été incorporées dans le film optimisé à différentes teneurs. La FTIR a confirmé les structures, tandis que la XRD a confirmé l'incorporation de nTiO₂ avec une taille allant de 20,38 à 28,81 nm. La protection UV a été améliorée en présence d'AV ou de nTiO₂. La stabilité thermique par TGA a été améliorée en augmentant la teneur en nTiO₂. La PVW a été significativement réduite de 21,53 g mm/m² jour kPa pour l'alginate de calcium à 7,18 g mm/m² jour kPa en présence d'AV et de nTiO₂ (5 % en poids). Les mesures de couleur ont montré des changements non significatifs dans la transparence du film après l'incorporation de l'AV et du nTiO₂. Les propriétés mécaniques et antimicrobiennes ont été améliorées en présence d'AV et de nTiO₂. Des études sur la durée de conservation des tomates ont montré une résistance significative à la perte de masse et à l'altération lorsqu'elles étaient recouvertes d'un film de (alginate/AV) contenant 5 % en poids de nTiO₂.

***Chapitre III ; Matériaux et
techniques expérimentales***

Chapitre III ; Matériaux et techniques expérimentales

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique N°5, bloc 11 de la faculté de technologie, de l'Université Abderrahmane Mira de Bejaia. L'objectif de ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés, les différents protocoles expérimentaux suivis, ainsi que les différentes techniques de caractérisation.

III.I. Matériaux

III.1.1. L'alginate de sodium

L'alginate de sodium utilisé dans cette étude a été fourni par Sigma-Aldrich (USA), extrait d'algue brune sous forme de poudre de couleur entre un blanc et le beige claire. Il est sans saveur ni odeur et très soluble dans l'eau avec un rapport M/G = 1,2 et une température de fusion $T_f > 300$ °C.

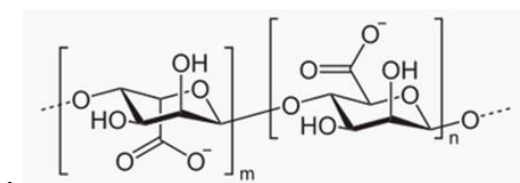


Figure 27 : Structure de l'alginate de sodium

III.1.2. l'extrait d'ail

Premièrement les bulbes d'ail ont été nettoyés et débarrassés de toutes leurs enveloppes ensuite, les gousses sont misent dans un extracteur de jus, ce qui nous a permet d'obtenir un jus d'ail de couleur jaunâtre qu'on a met dans des flacons en verre stériles, fermés hermétiquement pour éviter tout contact avec l'air et empêcher la perte du composé volatiles. Les flacons en verre sont couverts avec du papier aluminium, pour mettre le jus d'ail à l'abri de la lumière ; ces flacons sont ensuite stockés au réfrigérateur à 4°C avant les analyses pour que le jus conserve le maximum de ses propriétés biologiques et chimiques (figure 26).



Figure 28 : Extraction du jus d'ail.

III.1.3. Dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane utilisé est de type rutile de chez Prolabo, ayant une densité de $4,17g/cm^3$, une masse molaire de $79,90 g/Mol$, une pureté de $99,94\%$ et une taille moyenne des particules inférieures à $50 \mu m$.

III.1.4. Chlorure de calcium ($CaCl_2$) : Utilisé comme agent de réticulation

III.1.5. Le glycérol : Utilisé pour plastifier les films, dont le nom est propane-1, 2,3-triol, de formule chimique : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$ est un composé organique naturel, liquide sans couleur, inodore, non-toxique, visqueux et très hygroscopique [70].

III.1.6. Souches bactériennes

Deux souches bactériennes ont été utilisées, l'une à gram positif (*Staphylococcus aureus*) et l'autre à gram négatif (*pseudomonas*). Ces souches ont été fournies par le laboratoire de microbiologie de l'université se Bejaia. Les références des souches bactériennes testées sont numérotées sur le **tableau 3**.

Tableau 3 : Références des souches bactériennes testées :

Souches	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Pseudomonas</i>
Références	6726TSB	ATCC29522

III.2. protocoles expérimentaux

III.2.1. Formulations

Différentes formulation ont été élaborés à base d'alginate de sodium, de l'ai et du dioxyde de titane à différents pourcentages. Les proportions de chaque formulation sont représentées dans le tableau 4 ci-dessous :

Tableau 4: Compositions des différentes formulations :

Produits(%) Formulations	Alginate de sodium	Jus d'ail	TiO₂
F0	100	0	0
F2,5A	97.5	2.5	0
F5A	95	5	0
F10A	90	10	0
F1T	99	0	1
F3T	97	0	3
F5T	95	0	5

III.2.2. Préparation des films par voie casting

La préparation des films par voie casting (en solution) est effectuée selon le mode opératoire suivant : On pèse 1g d'alginate de sodium pour chaque formulation indiqué sur le tableau 4 (masse totale du mélange). On fait dissoudre l'alginate de sodium dans 50 ml de l'eau distillé, sous agitation constante à température ambiante jusqu'à la dissolution complète dans un petit bécher. Une fois dissout on ajoute 4% de glycérol pour plastifié les films et on laisse agité encore 15 minutes, après on couvre le bécher avec du papier aluminium et on chauffe le mélange jusqu'à ébullition avec formation de mousse. Une fois la mousse formée, on arrête le chauffage, l'agitation et on enlève le papier aluminium pour permettre aux gaz formé de s'échapper. Ensuite on rajoute le jus d'ail pur et on continue l'agitation à froid pendant 30 min. le mélange est versé dans des boites pétries (20ml dans chaque boîte pour avoir des films de même épaisseur) et laissé sécher pendant 24 h à température ambiante, puis les films sont récupérés et stocké dans des sachets hermétiquement fermés.

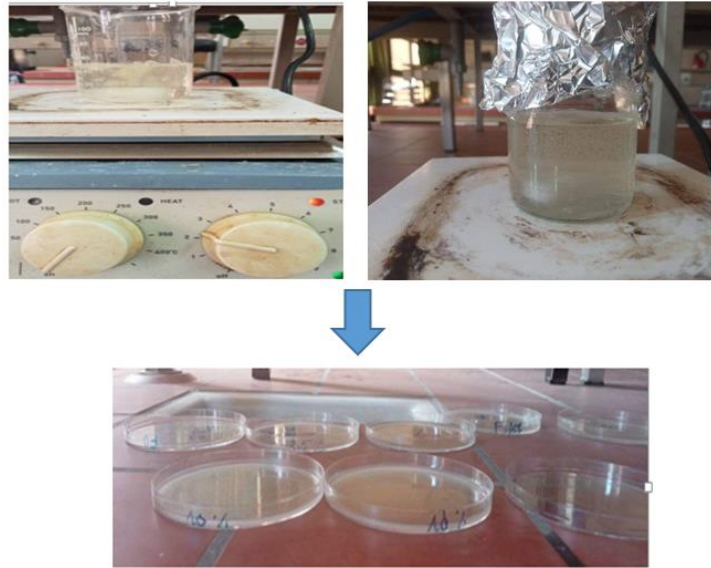


Figure 29 : Même procédure utilisé pour les films Alginates de sodium/ TiO_2 .

Sauf qu'ici le TiO_2 est dissout à part dans 20ml d'eau distillé sous agitation à froid pendant 30min, ensuite homogénéisé dans un bain d'ultrason pendant 30 min. Puis la solution de TiO_2 est ajoutée au mélange (alginate + glycérol), toujours sous agitation constante et à température ambiante pendant 30 min. A la fin le mélange est verse dans des boîtes pétries (20 ml), et laissé sécher pendant 24h à température ambiante et on récupère les films.



Figure 30 : Procédé de fabrication des films d'alginate de sodium et jus d'ail

III.2.3. Réticulation des films

L'alginate est un polysaccharide chargé négativement, ayant la capacité de former un hydrogel en présence de cations divalents ou trivalents. Le calcium demeure le cation le plus couramment utilisé pour induire la formation de gel d'alginate (réticulation). Les ions calcium sont retenus dans une « cage » et interagissent avec les fonctions carboxylates et les atomes d'oxygène des fonctions hydroxyles, et ils sont beaucoup mieux retenus que par de simples liaisons ioniques et par conséquent formation du réseau tridimensionnel.

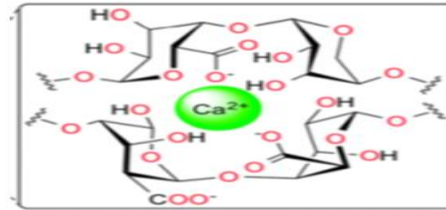


Figure 31 : Altercation des ions Ca^{2+} dans le poly-guluronate (G).

Les films Alg/Ail et Alg/TiO₂ préparés ont été immergés dans 45 ml d'une solution de CaCl₂ à 1 % pendant deux heures, puis retirés avec précaution, lavés avec de l'eau distillé et séchés dans une étuve.

III.3. Techniques de caractérisation

Dans cette partie on s'intéressera à la description des différentes méthodes de caractérisation de nos films.

III.3.1. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

L'obtention d'un spectre infrarouge (IRTF) peut se faire selon deux modes : par transmission, pour les échantillons transparents ou par la réflectance totale atténuée (ATR en l'anglais : *Attenuated Total Reflectance*)) pour les échantillons opaques ou épais. La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de type *SHIMADZU FTIR -8400 S*, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm⁻¹ dans l'intervalle 400-4000 cm⁻¹ avec un nombre de scans de 32. L'analyse est réalisée sur les films réticulés et non réticulés.



Figure 32 : Photo du spectrophotomètre infrarouge.

III.3.2. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique, en fonction de la température et du temps. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type *SETERAM TG/DTA92*, constitué d'un ATG/DTG/ATD couplé et piloté par un micro-ordinateur. Les mesures sont faites sous atmosphère inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de 10C°/min dans une gamme de température de 25 à 600°C.

III.3.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

La DSC est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet de déterminer les transitions de phase, la température de transition vitreuse (T_g), les températures de fusion et de cristallisation et les enthalpies de réaction.

Les thermogrammes DSC ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type *SETERAM TG/DTA92*, sur des différents échantillons sous atmosphère inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de 10C°/min dans une gamme de température de 25 à 250°C. L'analyse a été effectuée en deux cycles. Le degré de cristallinité (X_c) des films d'alginate a été calculé selon la relation suivante :

$$X_c \% = \frac{\Delta H_f^\circ}{\Delta H_{thé}^\circ} \times \frac{100}{W}$$

Où : ΔH_f° : Enthalpie de fusion de l'échantillon.

$\Delta H_{Thé}^\circ$: Enthalpie de fusion théorique de l'alginate de sodium à 100% (..... J / g).

W : Masse de la fraction du l'alginate dans le mélange [71].

III.3.4. Test de gonflement

Le test de gonflement a été déterminé gravimétriquement en séchant de petits morceaux carré (2x2cm) de films dans une étuve à 110 °C pendant 6 h pour déterminer la masse initiale de films (M_0). Ensuite, ils sont placés dans des béchers contenant d'eau distillée. Après 24 h, ils ont été retirés des béchers, rincés avec de l'eau distillée et pesés à nouveau et la masse (M_1) a été déterminée. Le taux de gonflement (TG) des films a été déterminé à partir de la relation suivante :

$$TG (\%) = \frac{M_1 - M_0}{M_0} .100$$

III.3.5. Test de solubilité

La solubilité dans l'eau de chaque film a été déterminée selon la méthode décrite par Rhim et al [72]. Trois échantillons sélectionnés de manière aléatoire à partir de chaque film ont d'abord été séchés dans une étuve à 110 °C pendant 6 h pour déterminer la masse initiale de film sec (M_S). Ensuite, chaque échantillon est placé dans un bécher contenant 40 mL d'eau distillée. Les béchers ont été recouverts de parafilm et conservés à température ambiante pendant 24 h avec de temps en temps une agitation douce. La masse du film non dissous a été déterminée en retirant les morceaux de films des béchers, en les rinçant avec de l'eau distillée et en les séchant dans une étuve (110 °C, 6 h) puis pesé à nouveau (M_{ND}). Le taux de solubilité (TS) du film dans l'eau a été déterminé à partir de la relation :

$$TS (\%) = \frac{M_S - M_{ND}}{M_S} .100$$

III.3.5. Test antibactérien

Avant l'usage, les échantillons à tester en forme de disque ($\phi=5\text{mm}$) ont été stérilisés dans un autoclave à 120°C, pendant 20 minutes environ. Les milieux de culture préparée auparavant sont chauffés à 100°C dans un bain pour dissoudre la gélose puis et on laisse refroidir jusqu'à 60°C environ, température à laquelle la gélose reste fluide. Ensuite quelque 15 à 20 ml de milieu gélosé fondu sont coulés sur les boîtes pétris stériles, laisser les entrouvertes, jusqu'à ce qu'elles soient solidifiées. *Staphylococcus aureus* à Gram positif (6726TSB) et *Pseudomonas* à Gram négatif (ATCC 29522) ont été utilisés [73]. Il est important d'inscrire (type de gélose, de souche, date de préparation....) sur les boîtes pétris renfermant la gélose et non sur leur couvercle.

Les boîtes pétries ont ensuite été incubés à 37 °C pendant 24 h et les comptes bactériens ont été effectués après incubation. Les zones d'inhibition apparaissent en clairs

autour des disques et signifient que la croissance des bactéries a été inhibée dans ces régions. Tandis que les zones sombres autour des disques ou zones de stimulation signifient que la croissance de la bactérie dans ces régions a été stimulée [74].

Chapitre IV : Résultats et discussion

Chapitre IV : Résultat et discussion

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

Le spectre IRTF de l'alginate de sodium est représenté sur la figure 33.

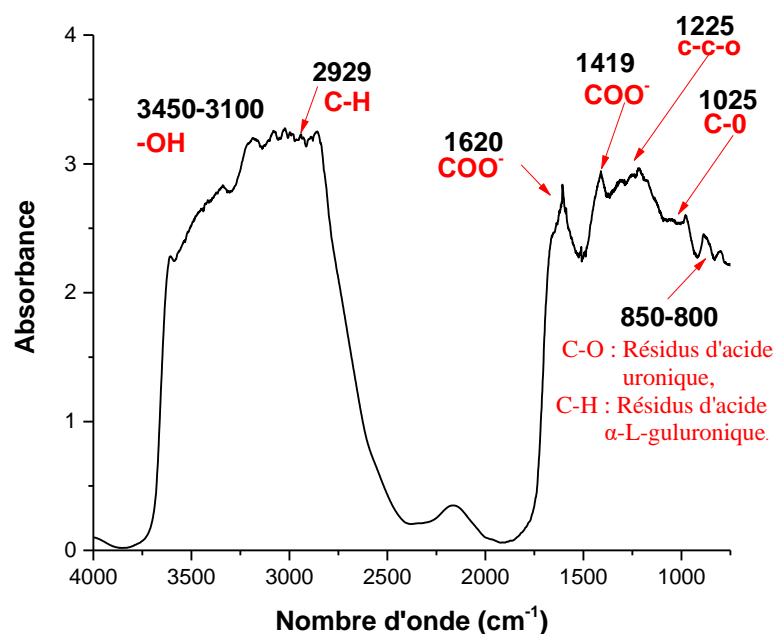


Figure 33 : Spectre IRTF de l'alginate de sodium

On remarque que l'alginate de sodium présente des bandes caractéristiques déjà identifiées auparavant dans la bibliographie [75] et qui correspondent :

- ✓ Une large bande entre 3100 et 3550 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations de valence de la liaison O-H des groupements hydroxyles caractéristiques des polysaccharides naturels et une bande à 2929 cm^{-1} qui peut être attribuée à l'élongation du groupement C-H.

- ✓ Une autre bande caractéristique à 1620 cm^{-1} relative à l'élongation asymétrique du carboxylate (COO^-) ce qui confirme la haute teneur en acide uronique de ce biopolymère [76].

- ✓ Une bande située vers 1419 cm^{-1} est attribuée à une vibration de déformation C-OH avec la contribution de l'étirement symétrique du groupement carboxylate COO^- [77].

- ✓ Une bande située vers 1225 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongations C-C-O.

- ✓ Une bande située vers 1022 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence -CO.

✓ la bande très faible située à 850 cm^{-1} , caractéristique d'un composé cyclique qui a été affecté à l'étirement C-O vibration des résidus d'acide uronique, et un à 800 cm^{-1} affecté à la vibration de déformation C-H des résidus d'acide α -L-gulonique.

La figure 34 représente les spectres IRTF des films Alginate /Ail à différents taux (2,5 ; 5 et 10%).

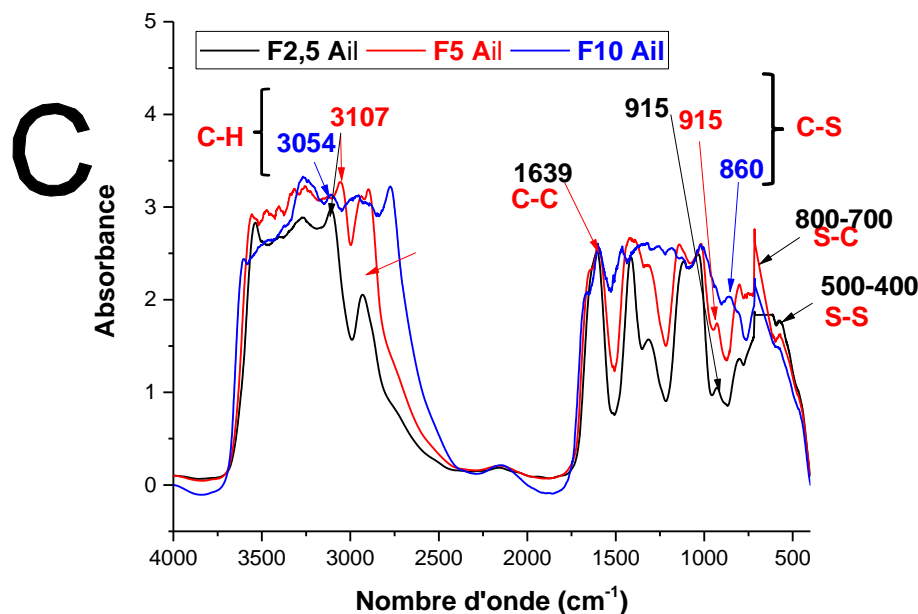


Figure 34: Spectres IRTF des films alginate /ail à différents taux (2,5 ; 5 et 10%)

Sachant que le principe actif principal de l'ail est « γ -glutamyl cystéines », qui représente 24% du poids total du bulbe. Cette molécule se convertit en S-allyl -cystéine et en alliline qui elle-même se convertit en allicine en présence des enzymes, selon la figure suivante (tous composés sulfurés) [78].

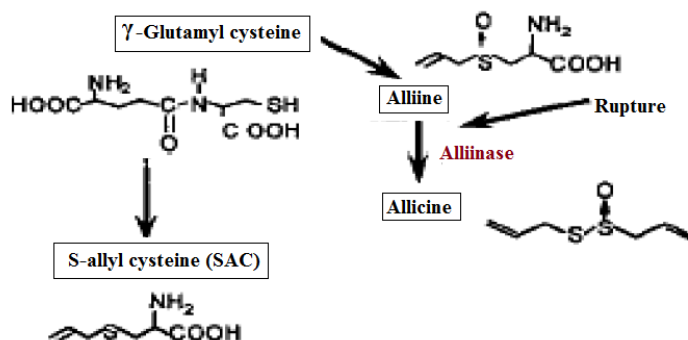


Figure 35: Conversion du principe actif « γ -glutamyl cystéines » de l'ail

Le spectre des films alginates / Ail montre à 3078 cm^{-1} des bandes caractéristiques des groupements C-H en Sp^2 . Un pic à 1639 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de déformation de C-C du groupe allyl. D'autres bandes spécifiques attribuées aux composés contenant du soufre ont également été vers 915 cm^{-1} , dû à la vibration de déformation des groupements C-S-C du composé alliline. Deux pics de faible intensité entre les deux gammes $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ et $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent aux vibrations des groupements S-C et des groupements S-S respectivement dans le composé allicine [79]. Selon Gomes [80], les groupes OH facilitent l'adsorption des substances organiques sur les surfaces métalliques en tendant à former des liaisons hydrogène avec les radicaux libres des composés de carbone, d'azote et de soufre normalement présents dans ces molécules.

La figure 36 représente les spectres IRTF des films Alginates / TiO_2 à différents taux (1 ; 3 et 5%). Les spectres des films Alginate / TiO_2 , montre une forte série de bande à $730\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ due à la vibration d'étirement des liaisons Ti-O [81] confirmant la présence de TiO_2 dans les films préparés. Les vibrations d'étirement et de flexion des groupes -OH du TiO_2 ont été observées entre 3450 et 3100 cm^{-1} [82]. La bande de vibration autour de 1419 cm^{-1} est caractéristique des vibrations d'élongation des groupements -COO. Ces observations confirment la réussite de la préparation de nos films.

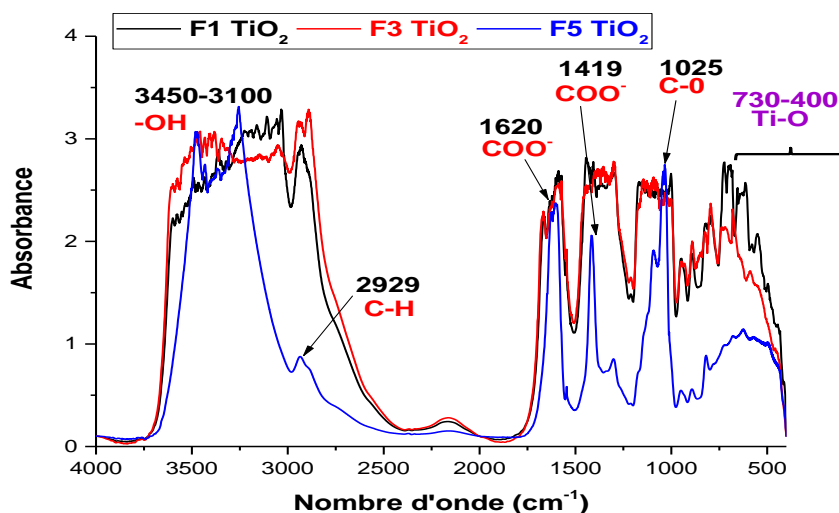


Figure 36: Spectres IRTF des films alginates / TiO_2 à différent taux (1 ; 3 et 5%).

La comparaison entre les spectres IRTF des films alginates chargés avec 5% d'ail et 5% de TiO_2 sont représentés sur la figure 36, On remarque que :

- Certaines bandes apparaissent sur les trois types de films F0, F5 Ail et F5 TiO_2 telles que les groupements hydroxyles O-H entre 3450 et 3100 cm^{-1} et les vibrations de déformation

asymétrique et symétrique groupements carboxylates COO^- à 1620 et 1419 cm^{-1} respectivement.

- L'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de l'ail (pics à 915 cm^{-1} (C-S), 710 cm^{-1} (S-C) et à 570 cm^{-1} (S-S)) et d'autres bandes qui sont caractéristique de TiO_2 (bande entre $730\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond au groupement Ti-O).

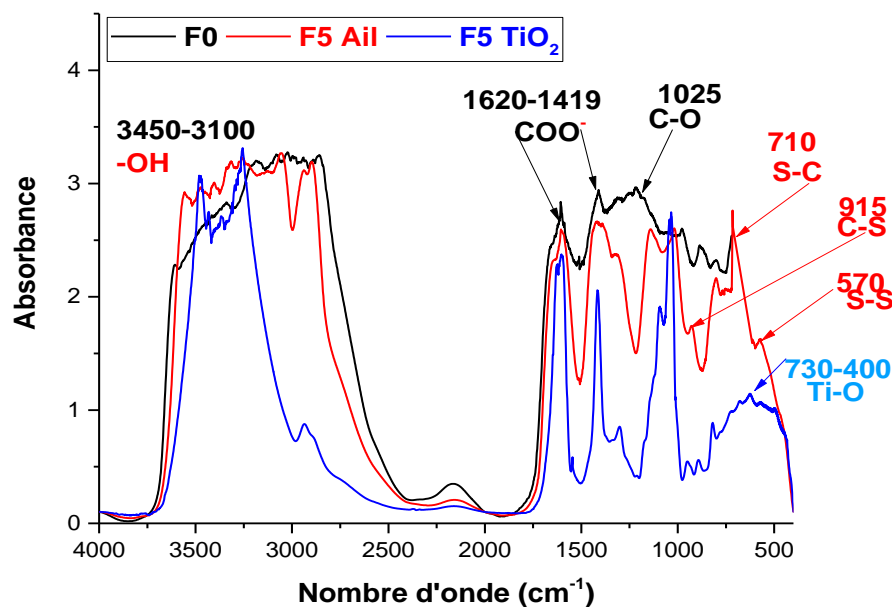


Figure 37 : Spectres IRTF des films Alginate /5% Ail et alginate /5% TiO_2

IV.2. Test de gonflement

L'évolution du taux de gonflement des films alginate / TiO_2 , et alginate /Ail est représenté sur la figure 38.

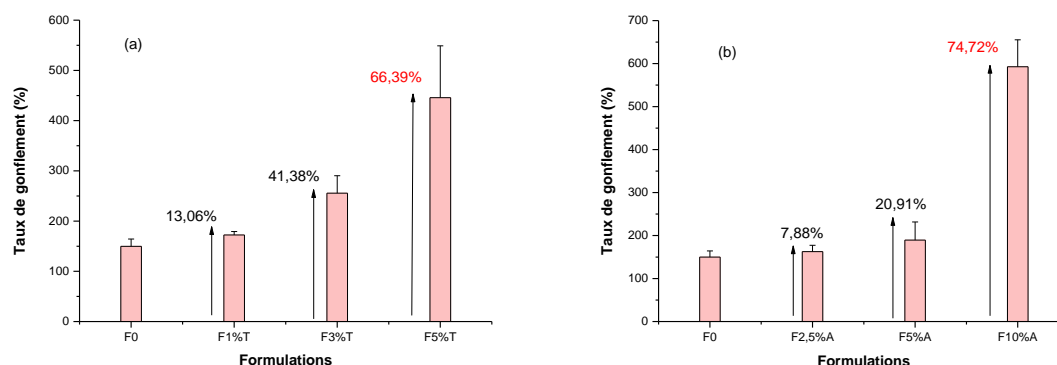


Figure 38: Evolution du taux de gonflement des films alginate. a) : films alginate / TiO_2 , b) : Films alginate /Ail

D'après cette figure on remarque le taux de gonflement des films augmente avec l'incorporation des deux types d'agent antibactériens Ail et Oxyde de titane. Cette augmentation est plus prononcée avec l'augmentation des concentrations des deux agents. A titre d'exemple pour les films alginates /ail on enregistre une augmentation du taux de gonflement par rapport à la matrice d'alginate de 7,88 ; 20,91 et 74,72% pour des concentrations de 2,5 ; 5 et 10 % d'ail respectivement. Même constatation pour les films alginates /TiO₂, pour une concentration maximale de 10% de TiO₂, on trouve un taux de 66,39%.

Cette hausse est attribuée d'une part à la présence de glycérol dans les films à base d'ail et de TiO₂ car ce dernier est hydrophile, donc sa capacité à absorber de l'eau est plus élevée. D'autre part à la nature elle-même des deux agents antibactériens. Vejdani et al. (2016) [83] ont rapporté que le l'ajout de TiO₂ a considérablement augmenté la teneur en humidité et ils ont expliqué que cela était attribué au nombre croissant de groupes hydrophile disponibles dans le TiO₂ qui interagissent avec les molécules d'eau.

En ce qui concerne le deuxième agent antibactérien qui l'ail, il est aussi de nature très hydrophile, constitué principalement de « γ -glutamyl cystéines » contenant des groupements fortement hydrophiles tels que de -COOH, NH₂ et S-H qui réagissent avec les molécules d'eau par la formation des liaisons hydrogènes.

La figure 39 illustre l'évolution du taux de gonflement des films alginates chargés avec 5% de TiO₂, et d'Ail. En comparant les deux types d'agent antibactériens, on constate que la teneur en eau absorbée est plus prononcée pour les films à base de TiO₂ comparé aux films à base d'ail pour la même concentration. Cette différence peut s'expliquer par le fait que lors de la lyophilisation des nanocristaux de TiO₂, quelques agrégats irréversibles de particules se forment [84]. Ces agrégats présentent des espaces inter-particulaires qui peuvent être utilisés comme zone de stockage et/ou comme chemin préférentiel de diffusion des molécules d'eau à travers ces films. Ces vides contenus dans ces agrégats de particules sont utilisés comme des voies de passage d'eau, d'où l'augmentation de la teneur en eau des films alginates/TiO₂.

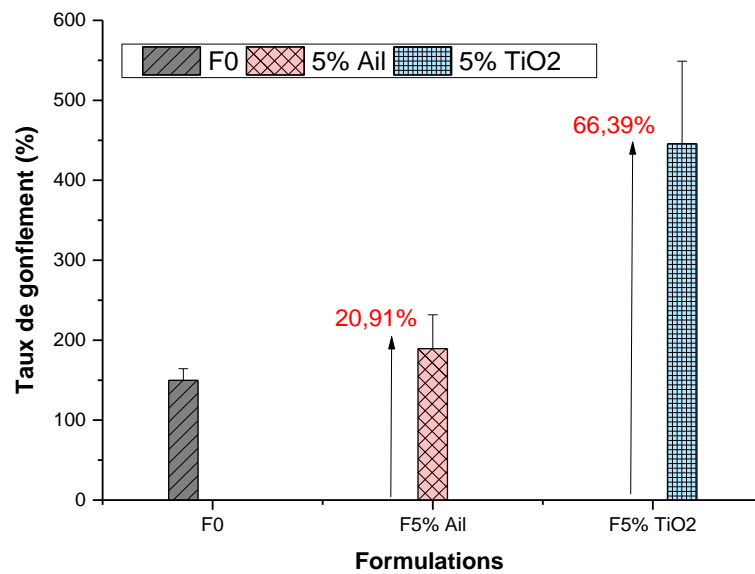


Figure 39: Evolution du taux de gonflement des films alginate chargés avec 5% de TiO₂ et d'ail

IV.3. Test de solubilité

La solubilité dans l'eau est une propriété importante des films comestibles parce que certaines applications potentielles alimentaires peuvent exiger une bonne insolubilité dans l'eau afin d'améliorer l'intégrité du produit et sa résistance à l'eau [85]. Toutefois, dans certains cas tels que l'encapsulation des produits alimentaires ou des additifs, il peut être bénéfique pour un film d'être soluble dans l'eau avant la consommation du produit (Gontard et *al.*, 1992) [86]. En règle générale, une solubilité plus élevée indiquerait une résistance à l'eau plus faible [87].

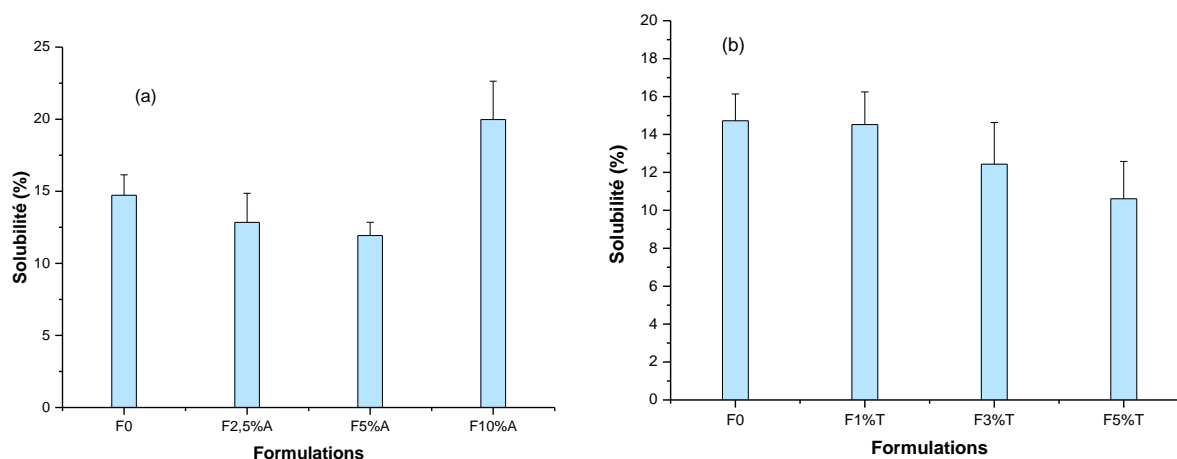


Figure 40 : Evolution du taux de solubilité des films alginate.

a) : Films alginate /ail, b) : films alginate /TiO₂

Pour information les films à base d'alginate sont solubles à 100% dans l'eau. Donc afin d'effectuer le test de solubilité nos échantillons ont été réticulé dans une solution de Chlorure de calcium(CaCl₂). On remarque d'après la figure 40 que la solubilité des films préparés avec le TiO₂ (b) a été significativement réduite en fonction de la concentration de ce dernier. La diminution de la solubilité dans l'eau d'alginate par l'ajout de TiO₂ est principalement due à l'interaction de la liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle à la surface du TiO₂ et les molécules d'alginate, dans lesquelles les nanoparticules de TiO₂ pourraient améliorer la cohésion entre les structures d'alginate et réduire la solubilité. De même, Dash et Mohanta (2019) [88] ont rapporté que l'ajout de 4 % de TiO₂ réduisait la solubilité dans l'eau des films comestibles à base d'amidon de patate douce/de pectine de déchets de citron de 28,62 % à 20,92 %. Une telle diminution de la solubilité dans l'eau par l'ajout de TiO₂ a également été observée avec divers autres films à base de biopolymère (Arezoo et al. 2020) [89], (Salama & Aziz, 2020a) [90].

Pour les films à base d'ail, On remarque une diminution de la solubilité avec l'ajout de 2.5 et 5% d'ail dans la matrice alginate. Car on enregistre 14.72% pour l'alginate, puis 12.84 ; 11.93 et 10.97% pour les formulations F2.5, F5 et F10% respectivement. Les interactions de liaison hydrogène entre les groupes hydroxyle sur la surface de l'ai et les molécules de l'alginate peuvent remplacer une partie de l'interaction de liaison hydrogène d'origine entre la matrice et les molécules d'eau, réduisant ainsi le nombre de molécules d'eau. Mais pour une concentration de 10% d'ail, on remarque que la solubilité a légèrement augmenté.

La diminution de la solubilité dans les deux cas peut être attribuée d'une part à la présence de l'agent de réticulation (CaCl_2) indiquant que les ions Ca^{+2} ont effectivement favorisé la réticulation des chaînes polymères, ce qui rend les liaisons intermoléculaires plus cohésives et ordonnées entraîne ainsi une diminution significative de la solubilité des biofilms.

La comparaison entre les deux agents est représentée sur la figure 41.

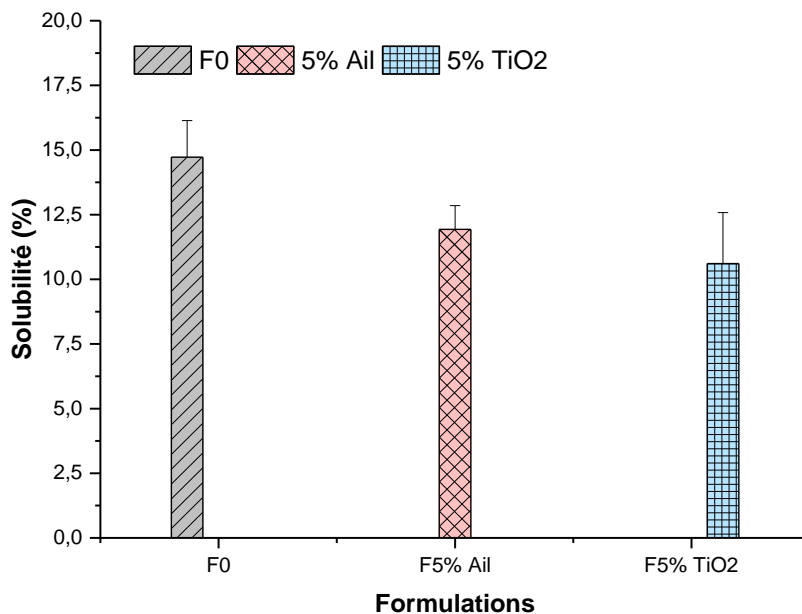


Figure 41 : Evolution du taux de solubilité des films alginates chargés avec 5% de TiO_2 et d'ail

D'après les histogrammes on peut dire que le film de l'alginate/ail présente une solubilité moindre que celle du film alginate / TiO_2 , donc sa résistance à l'eau diminue. Selon les résultats, on remarque que les films alginates / TiO_2 ont une résistance à l'eau plus grande par rapport aux films alginates /Ail.

IV.4. Test antibactérien

L'ensemble de nos films ont été testés sur deux souches bactériennes l'une à gram positif (*Staphylococcus aureus*) et l'autre à gram négatif (*Pseudomonas*). Mais malheureusement grâce à une mauvaise conservation des boîtes pétries de la souche bactérienne à gram négatif (*Pseudomonas*), le test est devenu défectueux. Seuls les résultats du test sur la bactérie à gram positif (*Staphylococcus aureus*) ont été exploités et dont les photos d'aromatogramme sont illustrés sur la figure 42.

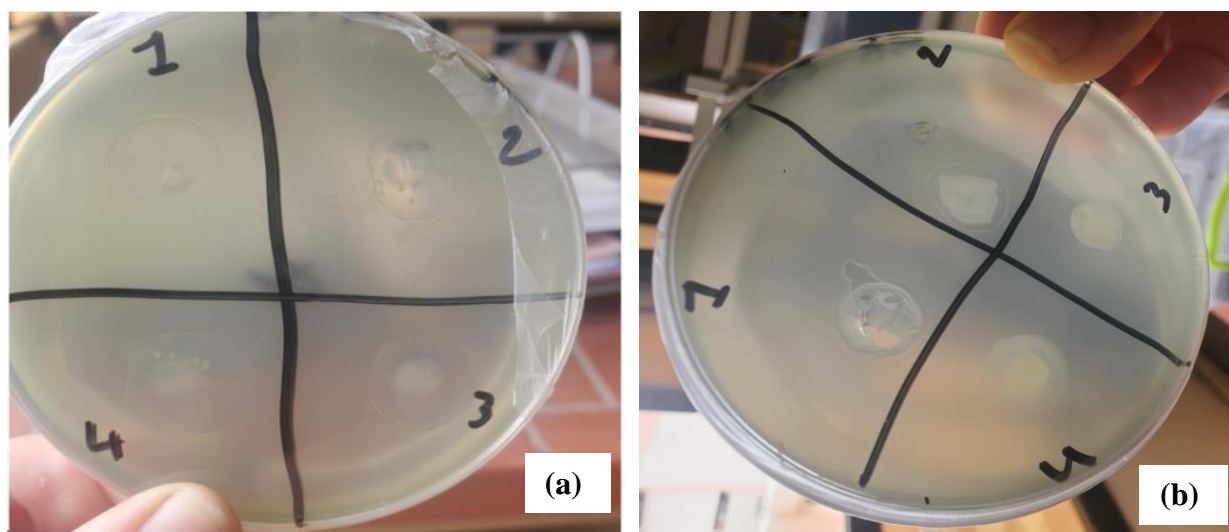


Figure 42 : Effet de la bactérie à gram positif « *Staphylococcus aureus* » sur les films :

a). Alginate /Ail ; b) : Alginate /TiO₂

Les notations utilisées sur les boîtes pétries correspondent à :

	Ail	TiO₂
1	Alginate seule	Alginate seule
2	2.5% d'ail	1% TiO ₂
3	5% d'ail	3% TiO ₂
4	10% d'ail	5% TiO ₂

D'après la figure 42 (a) , on remarque que les films préparés avec l'extrait d'ail montrent des zones claires d'inhibition qui marquent la sensibilité de la bactérie à gram positif (*Staphylococcus aureus*) vis-à-vis de l'extrait d'ail représentés par les échantillons 2, 3 et 4. Les diamètres des zones d'inhibition augmentent avec les concentrations utilisées à savoir 2.5, 5 et 10%.

Les principes actifs de l'ail sont très nombreux, on a l'allicine, l'allyl méthyl trisulfure, Diallyl sulfure, dissulfure, trisulfure, et tétrasulfure en plus des acides phénoliques et les flavonoïdes. l'allicine avec son pouvoir à traverser la paroi bactérienne, semble être la base de son activité biologique [91].

Même observation concernant l'alginate seule représenté par l'échantillon N° 1 figure (a et b), qui met aussi en évidence un effet inhibiteur sur la souche testée. Cette activité est due aux composants antimicrobiens actifs que contient l'alginate tels que les acides aminés.

Concernant les échantillons N° 2, 3 et 4 préparés avec 1, 3 et 5% respectivement de TiO₂, représenté par la figure 42 (b), on remarque que les concentration 3 et 5% de TiO₂ sont inactifs à l'égard de « *Staphylococcus aureus* », qui se traduit par l'absence des zones d'inhibition. Par contre pour de faible concentration de 1% de TiO₂, on enregistre une activité, légère mais bien réelle et évidente

En générale l'action des agents antibactériens se déroule en trois phases [91]:

- Attaque de la paroi bactérienne, provoquant une augmentation de la perméabilité puis la perte des constituants cellulaires ;
- Acidification de l'intérieur de la cellule, bloquant la production de l'énergie cellulaire et la synthèse des composants de structure ;
- Destruction du matériel génétique, conduisant à la mort cellulaire

On déduit que les réactions de sensibilité ou de résistance dépendent de la structure de la paroi bactérienne et de la composition de l'extrait ou de l'agent lui-même [93].

Conclusion générale

Conclusion

Notre travail a porté sur l'élaboration et le développement d'un biofilm à base d'alginate de sodium, et d'agents antiviraux naturelles qui est l'ail et chimique qui est le dioxyde de titane. Les résultats ont révélé que:

- ✚ L'analyse par spectroscopie IRTF de l'alginate de sodium isolé confirme bien la haute teneur en acide uronique du polysaccharide et la présence des résidus d'acide α -L-guluronique. On a enregistré des bandes caractéristiques, à 915 et 710 570 cm^{-1} correspondant aux groupements (ν C-S) et (ν S-S) pour l'ail et entre 730-400 cm^{-1} (ν Ti-O) Pour le TiO_2
- ✚ Le taux de gonflement augmente pour les deux agents utilisés et s'accroît avec la concentration. par contre la solubilité de nos films a tendance à diminuer en fonction de taux et de type de l'agent.
- ✚ Pour la même concentration de 5% les films à base de TiO_2 enregistre une teneur en eau absorbée plus prononcée donc une solubilité moindre comparée aux films à base d'ail qui exhibe un taux de gonflement faible et une solubilité accrue.
- ✚ On remarque que l'effet inhibiteur sur la souche testée a été confirmé pour l'alginate seul et les films d'ail par la présence des zones d'inhibition qui marquent la sensibilité de la bactérie à gram positif (*Staphylococcus aureus*) et les diamètres des zones augmentent avec les concentrations d'ail. Concernant les films TiO_2 , on enregistre une activité, légère mais bien réelle et évidente pour de faible concentration de 1% de TiO_2 .

Les deux objectifs principaux ont été atteints lors de ce travail car :

- ✓ Tous les films développés avaient une bonne structure et apparence.
- ✓ Le pouvoir antibactérien des deux agents a été confirmé et les résultats sont satisfaisants et concluants. Par comparaison l'extrait d'ail présente une activité biologique élevée comparé au TiO_2 .

En fin, on peut conclure que l'extrait d'ail comme agent antiviral, a un avenir prometteur dans le secteur l'agroalimentaire ; ils présentent ainsi, une alternative intéressante aux produits chimiques de synthèse, chers et nocifs.

Références

bibliographiques

Références bibliographique

- [01] Gontard N, Guillard V., Gaucel S., Guillaume C. (2017). L'emballage alimentaire et l'innovation écologique dans toutes leurs dimensions. *Innovations Agronomiques*, INRA, 2017, 58, pp.1-9.
- [02] Simon, N., Schulte, ML. (2017). *En Finir avec la Pollution Plastique Mondiale : Les Arguments en Faveur d'une Convention Internationale*. Édité par la Fondation Heinrich Böll, volume 43.
- [03] Tafitason Mahefanjaka Sandrio ; 08 juin 2017 ; mémoire de Master ; « contribution a la Valorisation des déchets emballages films plastique de la société jB- essai de fabrication de pave En plastique » ; université d'Antananarivo ; Madagascar.
- [04] Benslimane N ; 2013-2014 ; mémoire de Master ; « contribution à l'élaboration d'un Plan de Contrôle des emballages plastique en contact avec les denrées alimentaires » ; université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- [05] Cutter, C. N. (2002). Microbial control by packaging : a review. *Critical reviews in food Science and nutrition*, 42(2), 151-161.
- [06] IUT Brive GEA S1 – 712-Activités courantes : Les emballages – Daniel Antraigue – Page n° 4 -5/ 31.
- [07] Benslimane Naziha. Contribution à l'élaboration d'un Plan de Contrôle des emballages plastiques en contact avec les denrées alimentaires. Mémoire de Master Université Tlemcen, 2014 .
- [08] Wright, R. (1999). « Marketing : Origins, Concepts, Environment », Business Press, Thomson Learning.
- [09] LNE., 2013. Exigences réglementaires européennes des matériaux et objets destiné au contact avec les aliments pour les emballages, articles culinaires, équipements de l'agroalimentaire et tout objet destiné au contact avec les aliments. Laboratoire National de métrologie et d'Essais. 29, Avenue Roger Hennequin 78197 TRAPPES codex (France). P16.
- [10] Ciechomski, W. (2008). Opakowanie jako instrument promocji. *LogForum*, 4(4), 1-8.
- [11] Cyrek, P. (2015). Opakowanie jako źródło informacji o produktach Żywnościowych. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego. Problemy Zarządzania, Finansów i Marketingu, (Marketing przyszłości. Trendy. Strategie. Instrumenty. Komunikacja Marketingowa przedsiębiorstwa z otoczeniem)*, 39 ; 9-21.
- [12] Pira International (2009). « Lucrative Packaging Opportunities to be found in the Middle East and North Africa ».

- [13] La filière de l'emballage alimentaire en Algérie Mercredi 11 Mai 2022 (Quotidien d'information indépendant - n° 7358).
- [14] Manalili N.M., Dorado M.A., Van Otterdijk R., 2014. Solutions d'emballage alimentaire adaptées aux pays en développement. SAVE FOOD. Nouvelle édition FAO. Allemagne. P4.
- [15] Centréco (2012). « La filière Emballage - Conditionnement en Région Centre ».
- [16] Jeant R., Groguenec T., Schuch P., Brule G., 2007. Science des aliments ; biochimie, microbiologie, procédés produits. Lavoisier. Volume 2 technologie des produits alimentaires. Paris. P 407- 436.
- [17] Service des Études et des Statistiques Industrielles - SESSI - (2008). « L'industrie française de l'emballage en chiffres », Institut National de la Statistique et des Études Économiques, Production industrielle (hors-série).
- [18] Confédération Française de l'industrie des Papiers, Cartons et Celluloses (2011). « Les statistiques de l'industrie papetière française ».
- [19] Oséo (2011). « Synthèse sectorielle de la filière Emballage - Conditionnement », PME - Innovation technologique et secteurs d'application, France
- [20] INRA., 1998. Emballages plastiques alimentaires et sécurité de consommateur. Direction de l'information et de communication- 147, rue de l'université- 75338. Paris codex 07.
- [21] Gélinas L., 2013. Plastique biosourcés : étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques. Grade de maître en environnement (M. Env). Université de Sherbooke. P1.
- [22] Kirwan, M.J., 2011. Paper and paperboard packaging. In : Coles, R., Kirwan, M.J. (Eds.), Food and Beverage Packaging Technology, 2nd ed. Wiley-Blackwell, Chichester, pp. 13_250.
- [23] Soroka, W., 2010. Shaping plastics, Fundamentals of Packaging Technology. 4th ed. Institute of Packaging Professionals, Naperville, IL, pp. 241_280.
- [24] Lee, D.S., Yam, K.L., Piergiovanni, L., 2008. Food packaging polymers. Food Packaging Science and Technology. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 141_176.
- [25] Yam, K. L., Takhistov, P. T., & Miltz, J. (2005). Intelligent packaging : concepts and Applications. Journal of food science, 70(1), R1-R10.
- [26] Jamshidian, M. (2011). Inclusion et libération de molécules antioxydantes dans un Emballage à base d'Acide Poly Lactique en contact alimentaire (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [27] Savary, C., Colonna, P. et Della Valle, G. 1993. Matériaux d'emballage à base d'amidons et de leurs dérivés. Industrie des céréales. 17-29.
- [28] Banker, G.S. 1966. Film coating, theory and practice. J. Pharm. Sei. 55 :81-89.

- [29] Hernandez R J et Gavara R. (1999). Plastic packaging. Methods for studying mass Transfer interactions, a literature review. Pira International, Leatherhead, 53p.
- [30] Girard F., (2007), “Transfert de matière à travers les matériaux d’emballage“, Club emballage - journée : matériaux barrière, 28 mars, Centre Technique du Papier, Grenoble, France.
- [31] Simoneau, C., 2008. (26) Chapter 21 Food Contact Materials, pp. 733-773.
- [32] Messadi D., Gheid A. (1994). Etude des transferts de matiere entre un plastifiant de pvc et des liquides alimentaire. Eur. Polym. J. Vol. 30, No. 2, pp. 167-173.
- [33] Feigenbaum A., Riquet A-M., Ducruet V et Scholler D. (1993). Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials : A structural approach. Journal of Chemical Education 70(11), 883- null.
- [34] Anonymous. 1993. Shelf Life of Foods : Guidelines for Its Determination and Prediction. London, England : Institute of Food Science and Technology, Inc.
- [35] Robertson, G. L. (2009). Food packaging and shelf life : a practical guide. CRC Press.
- [36] Robertson, G.L., 2013g. Shelf-life of foods, Food Packaging : Principles and Practice. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 329_366.
- [37] Severain et al.,2011. (23) Evaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire. Cahiers de Nutrition et de Diététique 46(2), 59-66
- [38] Ducruet V., Riquet A-M., Feigenbaum A. (1992). Les liquides simulants le contact d’aliments gras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigide avec des esters d’acide gras. Ann, Fals, Exp, N°936, Paris.
- [39] Donati I, (2009) ; « Material Properties of Alginates », In Alginates : Biology and Applications,éd Bernd H. A. Rehm, (pp. 2–24)
- [40] : Bastide T A. (2006). Savoir-faire ancien et exploitation des algues en Bretagne.Ed :FRCIVAM.Bretagne.P17
- [41] Vicent Rocher 2008 << synthèse et caractérisation de billes d’alginate magnétiques pour L’élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique >> thèse de Doctorat de l’université PIERRE et MARIE CURIE.
- [42] : Bruneton J.,1999 Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales, 3ème édition, Tec et Doc, Paris, pp. 45-52.
- [43] : Garond Lardiere,(2004).Etude structural des polysaccharides pariétaux de l’algue rouge *Asparagopsis armata* .université de Bretagne occidentale.
- [44]: Dabouineau L. (2004).un autre regard sur les algues marines. Le rôle d’eau. Vol 118.
- [45] Jouanneau D., consulté le 6 avril 2010.Les phycocolloïdes, www.sb.roscoff.fr/Phyto,

- [46] V. Rocher, 2008 « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique », université pierre et marie curie, chap. II. 49-52.
- [47] M. S. Alistair, « food polysaccharides and their applications », department of Chemistry, University of Cape Town Rondebosch, South Africa.
- [48] J. P. Delpéch, M. A. Figueres, N. Mari, Août 2000 Technique du moulage « Alginate et Bandes Plâtrées », Editions Eyrolles, Paris.16, 23, 15,17.
- [49] M.H.C.J. Minghou, W. Yujun, X. Zuhong and G. Yucai. 1984 « Studies on the M/G ratios in Alginate ». Hydrobiology, 116, N°7. 554-556.
- [50] J. Bruneton. 1987 « Les polysaccharides des algues. Eléments de Phytochimie et de Pharmacognosie ». Technique Et Documentation, Lavoisier, pp. 23-30.
- [51] D. Kuhbeck, J. Mayr, M. Haring, M. Hofmann, F. Quignard, D.D. Diaz, New J Chem., 2015,2306–2315.
- [52] Paşcalău, et al, 2012, Paşcalău, V., Popescu, V., Popescu, G. L., Dudescu, M. C., Borodi, G., Dinescu, A., Perhaița, I., & Paul, 434 M. (2012). The alginate/k-carrageenan ratio's influence on the properties of the cross- linked 435 composite films. Journal of Alloys
- [53] Heart T. Shears P. Atlas de poche de microbiologie. Médecine-Sciences-Fla Evans L.R. & A. Linker., 1973. Production and characterisation of the slime polysaccharide of *Pseudomonas aeruginosa*. Journal of Bacteriology, 116, 915-924.
- [54] T. Beveridge, 2006, J.TOURNAL Bacteriology, 181, p 4725-4753, 1999.
- [55] Yanzhi Xia, Xihui Zhao, Qun Li, Xiaomei Ma, Fengyu Quan , Jianping Wang (2015).The preparation of alginate–AgNPs composite fiber with green approach and its antibacterial activity. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 24 188–195
- [56] Bacteria in Biology, 1999.Biotechnology and Medecine, 6th edition.
- [57] Guo Tong, Ma Yulong, Guo Peng, Xu Zirong, 2005. Veterinary Microbiology 105, 113-122.
- [58] DETHIER B. (2010). Contribution à l'étude de la synthèse de l'alliine de l'ail. Mémoire de Master, Université de Liege. Belgique.
- [59] TOUIL A., LITAIEM J. ET ZAGROUBA F. (2015). Isothermes de sorption et propriétés thermodynamique de l'*Allium sativum*. Journal of the Tunisian Chemical Society, 17, 105-114.
- [60] FAO (Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture) (2014). Viande et produits carnés : source de viande.

- [61] ITCMI (Institut technique des cultures maraichères et industrielles) (2010). Fiche technique valorisées des cultures maraichères et industrielles : la culture de l'ail. Alger. Algérie.
- [62] SALEH N.E., MICHAEL F.R., TOUTOU M.M. (2015). Evaluation of garlic and onion powder as phyto-additives in the diet of sea bass (*Dicentrarchus labrax*). *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 41, 211–217.
- [63] XU X., MIAO Y., CHEN J.Y., ZHANG Q. et WANG J. (2015). Effective production of S-allyl-L-cysteine through a homogeneous reaction with activated endogenous γ -glutamyltranspeptidase in garlic (*Allium Sativum*). *J. food sci. technol*, 52(3), 1724-1729.
- [64] GOVINDAN V.P., PANDURANGA A.N., MURTHY P.K. (2016). Assessment of in vivo antimalarial activity of arteether and garlic oil combination therapy. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 5, 359–364.
- [65] ZAIDI S.K., ANSARI S.A., ASHRAF G.M-D., JAFRI M.A., TABREZ S., BANU N. (2015). Reno-protective effect of garlic extract against immobilization stress induced changes in rats. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5(5), 364-369.
- [66] Zoë TEBBY, (2008). Cellules solaires hybrides organiques inorganiques sur support souple, thèse doctorat l'université Bordeaux I
- [67]: David Julian McClements, Arezou Khezerlou, Milad Tavassoli, Mahmood Alizadeh Sani, Keyhan Mohammadi, Ali Ehsani. (2021). Application of Nanotechnology to Improve the Performance of Biodegradable Biopolymer-Based Packaging Materials. *Polymers*, 13(24), 4399
- [68]: Mahmood Alizadeh Sani, Mohammad Maleki, Hadi Eghbaljoo-Gharehgheshlaghi, Arezou Khezerlou, Esmail Mohammadian, Qi Liu, Seid Mahdi Jafari. (2022). Titanium dioxide nanoparticles as multifunctional surface-active materials for smart/active nanocomposite packaging films. *Advances in Colloid and Interface Science* 300, 102593.
- [69]: Hend E. Salama, Mohamed S. Abdel Aziz (2020). Optimized alginate and Aloe vera gel edible coating reinforced with nTiO₂ for the shelf-life extension of tomatoes. *International Journal of Biological Macromolecules* 165, 2693–2701
- [70] L.M.Palma, T.S. Almeida, A.R. De Andrade, (2013). High Catalytic Activity for Glycerol Electrooxidation by Binary Pd-based Nanoparticles in Alkaline Media, *The Electrochemical Society*, 58 (1) 651-661
- [71] Gordobil, O., Egüés, I., Llano-Ponte, R., & Labidi, J. (2014). Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 330-338.

- [72] Rhim, J.W. et Perry, K.W. (2007). Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47(4), 411-433.
- [73] Bacteria in Biology, 1999. Biotechnology and Medicine, 6th edition.
- [74] Guo Tong, Ma Yulong, Guo Peng, Xu Zirong, 2005. Veterinary Microbiology 105, 113-122.
- [75] Fenoradosoa T. A., Ali G., Delattre C., Laroche C., Petit E., Wadouachi A., Michaud P. (2010). *J. App. Phycol.* 22 131
- [76] Y. Pranoto, S.K. Rakshit, V.M. Salokhe, (2005) Mechanical, physical and antimicrobial characterization of edible films based on alginate and chitosan containing garlic oil, *Dev. Chem. Eng. Miner. Process.* 13 (5-6) 617-626
- [77] Ivana Lourenço de Mello Ferreira, Marcia Parente Melo da Costa, Marcia Cerqueira Delpech. (2017). Evaluation of single-point equations to determine intrinsic viscosity of sodium alginate and chitosan with high deacetylation degree. *Polymer Testing* 63 427-433
- [78] XU X., MIAO Y., CHEN J.Y., ZHANG Q. et WANG J. (2015) Effective production of S-allyl-L-cysteine through a homogeneous reaction with activated endogenous γ -glutamyltranspeptidase in garlic (*Allium Sativum*). *J. food sci. technol.*, 52(3), 1724-1729.
- [79] RAJAM, K., RAJENDRAN, S., SARANYA, R., 2013 "Allium Sativum (Garlic) Extract as Nontoxic Corrosion Inhibitor", *Journal of Chemistry*, pp. 743-807, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/743807>.
- [80] GOMES, A.W.M., 1999 *Inibidores naturais de corrosão extraídos em vegetais*, Tese de D.Sc., UNICAMP Campinas, SP, Brasil,
- [81] Manivannan K, Thirumaran G, Devi GK, Hemalatha A, Anantharaman P et Balasubramanian T, 2009. Proximate composition of different group of seaweeds from Vedalai coastal waters (Gulf of Mannar): Southeast coast of India. *Middle-East Journal of Scientific Research.* 4 Suppl 2: 72-77.
- [82] Rajasulochana P, Dhamotharan R, Krishnamoorthy P et Murugesan S, 2009. Antibacterial Activity of the extracts of marine red and brown algae. *Journal of American Science.* 5 Suppl 3: 20-25.
- [83] Vejdani, 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-Food Science and Technology*, 71, 88-95.
- [84] Hao, Y. Q., Wang, Y. F., & Weng, Y. X. (2008). Particle-size-dependent hydrophilicity of TiO₂ nanoparticles characterized by Marcus reorganization energy of interfacial charge recombination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24), 8995-9000.

- [85] Perez-Gago, M. B. et Krochta, J. M. (1999). Water vapor permeability, solubility and tensile properties of heat-denatured versus native whey protein films. *Journal of Food Science*, 64, 1034–1037.
- [86] Gontard, N., Guilbert, S. et Cuq, J.-L. (1992). Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57(1), 190 – 195.
- [87] Bourtoom, T et Chinnan M.S. (2008). Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. *LWT - Food Science and Technology*, 41, 1633-1641.
- [88] Dash, K. K., Ali, N. A., Das, D., & Mohanta, D. (2019). Thorough evaluation of sweet potato starch and lemon-waste pectin-based edible films with nano-titania inclusions for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 449–458.
- [89] Arezoo, E., Mohammadreza, E., Maryam, M., & Abdorreza, M. N. (2020). The synergistic effects of cinnamon essential oil and nano TiO₂ on antimicrobial and functional properties of sago starch films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 157, 743–751.
- [90] Salama, H. E., & Aziz, M. S. A. (2020). Optimized carboxymethyl cellulose and guanidinylated chitosan enriched with titanium oxide nanoparticles of improved UV-barrier properties for the active packaging of green bell pepper. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 1187–1197.
- [91] : Meddeb V. (2008). Etude des effets des rayonnements ionisants sur les propriétés biochimiques et biologiques de l'ail (*Allium sativum*). Mémoire de Master, université 7 novembre. Carthage
- [92] Chao S.C, Young D.G. et Oberg G.J. (2000). Screening for inhibitory activity of essential oils on selected Bacteria, Fungi and viruses. *Journal of Essential oil Research*, 12, 639- 649.
- [93] S. Mallakpour, V. Ramezanzade, (2020), Green fabrication of chitosan/tragacanth gum bionanocomposite films having TiO₂/Ag hybrid for bioactivity and antibacterial applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 162 ,512–522.

