



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou

Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques

Département de BIOLOGIE

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Ecologie et Environnement

Option : Biodiversité et Environnement

Thème

Elaboration des films biodégradables et bioactifs à base de substances naturelles.

Présenté par :

LALDJI Souhila & OUALMI Lina

Devant le jury composé de :

Président : M^{me} CHAOUCHI-TALMAT N.

MCA à l'UMMTO

Promotrice : M^{me} LARDJANE N.

Professeur à l'UMMTO

Co-promotrice : M^{lle} DERMECHE S.

MCB à l'UMMTO

Examineur I : M^{me} BRAHMI F.

MCB à l'UMMTO

Examineur II : M^{me} YAKOUBI S.

MAB à l'UMMTO

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

*Nous tenons à remercier sincèrement Mme **LARDJANE N.**, professeure au département de Biologie à l'UMMTO qui, en tant qu'encadreur, et notre co-promotrice et encadreur de la pratique Melle **DERMECHE S.**, MCB au département de Biologie à l'UMMTO qui sont toujours montrées à l'écoute et très disponibles tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour l'inspiration, l'aide, les conseils et le temps qu'elles ont bien voulu nous consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury, pour l'intérêt qu'elles ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nos remerciements s'adressent aussi aux ingénieurs de laboratoire « Physico-chimiques » de département de Biochimie-Microbiologie de l'UMMTO pour leurs aides dans la réalisation de la partie pratique de ce mémoire.

Nous tenons à remercier les enseignants qu'on a eu durant notre parcours universitaire et enfin à nos camarades de la promotion à qui nous souhaitons beaucoup de réussite.

Dédicace

Avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail à l'être le plus cher de ma vie, ma mère.

A celui qui a fait de moi une femme, mon père.

A mes chers frères et à ma sœur.

A mes grands pères et mes grandes mères

A tous les membres de ma famille

A tous mes amis.

SOUHILA.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail en signe de profonde et sincère reconnaissance à ceux qui m'ont donné la vie, mes chers parents : HAMID et NASSIMA, que Dieu vous procure une bonne santé et une longue vie.

A mes chers frères et à ma sœur.

A mon binôme SOUHILA.

Et à tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'accomplissement de ce travail, je vous dis merci.

LINA.

Remerciements

Dédicace

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction

Première partie : synthèse bibliographique

1. Généralités sur les matières plastiques	02
1.1. Définition.....	02
1.2. Polymérisation.....	02
1.2.1. Définition d'un monomère	03
1.2.2. Définition d'un polymère.....	03
1.2.3. Structure des polymères	04
a. Les polymères linéaires.....	04
b. Les polymères artificiels.....	04
c. Les polymères synthétiques.....	04
1.2.4. Les différents types des matières plastiques.....	04
A. Elastomères	04
B. Les thermodurcissables.....	04
C. Les thermoplastiques	05
1.3. Les matières plastiques dans l'environnement.....	07
2. Emballages et biodégradation.....	09
2.1. Biodégradation	09
2.1.1. Différents types de dégradation.....	09
2.1.2. Facteurs pouvant influencer la biodégradation.....	09
2.1.2.1. Paramètres microbiologiques du milieu de biodégradation.....	09
2.1.2.2. Structure et propriétés des polymères constituant le matériau.....	09
2.1.2.3. Facteurs environnementaux	10

Table des matières

2.1.3. Etapes de la biodégradation.....	10
2.2. Emballages, environnement et santé.....	11
2.2.1. Définition d'un emballage.....	11
2.2.2. Structure des emballages.....	11
2.2.3. Impact des emballages sur l'environnement.....	12
2.2.4. Impact sur la santé humaine.....	12
2.2.5. Effets potentiellement toxiques sur de nombreux organismes.....	13
2.3. Les différents types d'emballages.....	13
2.3.1. Emballages non comestibles.....	13
2.3.2. Emballages comestibles.....	13
2.3.3. Qualités et fonctionnement des emballages comestibles	14
2.3.4. Films et enrobages bioactifs.....	14
2.3.4.1. Structure des films et enrobages bioactifs.....	15
2.3.4.2. Effet de l'ajout des substances bioactifs.....	15
2.4. Bio polymères utilisés dans les emballage comestibles, cas de l'alginate.....	15
2.4.1. Les alginates.....	16
2.4.1.1. Extraction des alginates.....	16
2.4.1.2. Caractéristiques de l'alginate.....	18
3. Valorisation des bio-ressources végétales et animales.....	18
3.1 Filières de valorisation des polyphénols des margines.....	18
3.1.1 Caractéristiques.....	19
3.1.2 Composition.....	19
3.1.3 Valorisation.....	19
3.2 Valorisation de la propolis et ses applications.....	19
3.2.1 Caractéristiques.....	19
3.2.2 Composition.....	19
3.2.3 Valorisation et intérêt thérapeutique.....	20
3.2.3.1. Intérêt thérapeutique.....	20
3.3 Huile de tournesol et ses applications.....	20
3.3.1 Composition de l'huile de tournesol.....	21
3.3.2 Caractéristiques de l'huile de tournesol.....	21
3.3.2.1 Modification chimique de l'huile de tournesol(Epoxydation).....	21
3.3.3 Valorisation de l'huile de tournesol.....	22

Deuxième partie : Partie expérimentale

I. Matériel et méthodes	
1. Matériel.....	23
1.1. Matériel biologique.....	23
1.1.1. Les margines.....	23
1.1.2. La propolis.....	23
1.2. Appareils, verrerie, et produits utilisés	24
1.2.1. Appareillage.....	24
1.2.2. Verrerie, consommable et milieux de culture.....	24
1.2.3. Produits chimiques, solvants et réactifs.....	24
2. Méthodes.....	24
2.1. Préparation de l'extrait de propolis.....	24
2.2. Préparation de l'extrait de margines.....	25
2.2.1. Extraction des polyphénols à partir des margines brutes.....	25
2.2.2. Extraction des polyphénols à partir des margines acidifiées au laboratoire.....	25
2.3 Préparation de l'huile de tournesol époxydée.....	26
2.4 Préparation des films biologiques.....	26
2.4.1 Mode opératoire.....	26
2.5 Evaluation de l'activité antibactérienne (l'aromatogramme).....	27
2.5.1. Mode opératoire.....	27
2.5.1.1. Standardisation et préparation de l'inoculum.....	27
2.5.1.2. Arommatogramme.....	27
2.6 L'évaluation de l'activité antioxydante.....	28
2.6.1 Mode opératoire.....	28
3. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge.....	28

II. Résultats et discussions

2.1. Les films élaborés et leurs caractéristiques.....	29
2.2. Evaluation de l'activité antimicrobienne des films à base d'extraits de substances naturelles	30
2.3. Evaluation de l'activité antioxydante des films à base d'extraits de substances naturelles	31
2.4. Résultats d'analyse par Spectrophotométrie Infrarouge	34
A. Extrait de margines	34
B. Extrait de margines acidifiées.....	35
C. Film à base d'extrait de margines.....	36
D. Film à base d'extrait de margines acidifiées.....	37
E. L'huile de tournesol epoxydée.....	38
F. Film à base de l'huile de tournesol epoxydée.....	40
G. Film à base de glycérol	41
H. Film à base d'extrait de propolis.....	42
I. Film à base d'extrait de propolis et de glycérol.....	44
J. Film à base de l'huile de l'extrait de margines.....	45
K. Film à base de l'huile de l'extrait de margines acidifiées.....	46
L. Film à base de surnageant de l'extrait de margines acidifiées.....	48

Conclusion

Références bibliographiques

ANNEXES

Résumé

Table des matières

Liste des figures

Figure 1. Schéma de la dégradation du polymère dans des conditions aérobies et anaérobies.....	11
Figure 2. Les voies d'extraction des alginates.....	17
Figure 3. L'époxydation est l'addition d'un oxygène à partir d'un peracide sur double liaison.....	21
Figure 4. Méthodes d'époxydation des huiles végétales.....	22
Figure 5. Aspect des différents échantillons utilisés dans cette étude.....	23
Figure 6. Diagramme représentant les différentes étapes de préparation de l'extrait de propolis.....	24
Figure 7. Diagramme des différentes étapes de l'extraction des composés phénoliques des margines.....	25
Figure 8. Photographie des extraits de margines.....	26
Figure 9. Evaluation de l'activité antimicrobienne des films contre <i>Bacillus cereus</i> ATCC 14579.....	31
Figure 10. Evaluation de l'activité antimicrobienne des films <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923.....	31
Figure 11. Changement de couleur de DPPH présentant l'activité antioxydante des films.....	32
Figure 12. Activité antioxydante des films biodégradables exprimée en pourcentage d'inhibition du DPPH.....	33
Figure 13. Le spectre infrarouge d'extrait de margines.....	34
Figure 14. Spectre infrarouge d'extrait de margines acidifiées.....	35
Figure 15. Spectre infrarouge du film à base d'extrait de margines.....	36
Figure 16. Spectre infrarouge du film à base d'extrait de margines acidifiées.....	37
Figure 17. Spectres infrarouges des extraits et des films de margines.....	38
Figure 18. Spectre infrarouge de l'huile de tournesol epoxydée.....	39
Figure 19. Spectre infrarouge du film à base d'huile de tournesol epoxydée.....	40
Figure 20. Spectres infrarouge de l'huile de tournesol epoxydée et du film à base d'huile de tournesol epoxydée.....	41
Figure 21. Spectre infrarouge du film à base de glycérol.....	42

Liste des figures

Figure 22. Spectre infrarouge du film à base d'extrait de propolis.....43

Figure 23. Spectre infrarouge du film à base d'extrait de propolis et de glycérol.....44

Figure 24. Spectres infrarouges à base d'extrait de propolis et de glycérol.....45

Figure 25. Spectre infrarouge du film à base d'huile de l'extrait de margines.....46

Figure 26. Spectre infrarouge du film à base d'huile de l'extrait de margines acidifiées.....47

Figure 27. Spectre infrarouge du film à base de surnageant d'extrait de margines acidifiées.....48

Figure 28. Spectre infrarouge des films à base du surnageant et l'huile de l'extrait de margines.....49

Liste des tableaux

Tableau 1. Quelques types de polymères et monomères.....	03
Tableau 2. Les différences entre les thermoplastiques et les thermo durs.....	07
Tableau 3. Les différents appareils utilisés dans cette étude.....	24
Tableau 4. La verrerie et le petit matériel consommable utilisé dans cette étude.....	24
Tableau 5. Les différents produits chimiques, solvants et réactifs utilisés.....	24
Tableau 6. Les différentes formulations des films préparés.....	27
Tableau 7. Les différentes photographies des films élaborés et leurs caractéristiques.....	29
Tableau 8. Les résultats des tests de l'activité antibactérienne des films à base de divers extraits par différentes souches testées.....	30
Tableau 9. Fréquences caractéristiques des groupements organiques de l'extrait de margines.....	34
Tableau 10. Fréquences caractéristiques des groupements organiques de l'extrait de margines acidifiées.....	35
Tableau 11. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base d'extrait de margines.....	36
Tableau 12. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de l'extrait de margines acidifiées.....	37
Tableau 13. Fréquences caractéristiques des groupements organiques de l'huile de tournesol epoxydée.....	39
Tableau 14. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de l'huile de tournesol epoxydée.....	40
Tableau 15. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de glycérol.....	42
Tableau 16. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base d'extrait de propolis.....	43
Tableau 17. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de glycérol et d'extrait de propolis.....	44
Tableau 18. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base d'huile de l'extrait de margines.....	46
Tableau 19. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base d'huile de l'extrait de margines acidifiées.....	47
Tableau 20. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de surnageant d'extrait de margines acidifiées.....	48

Liste des abréviations

DO : Densité optique

EM : Extrait de margines

EMA : Extrait de margines acidifiées

EP : Extrait de propolis

GLY : Glycérol

HEM : Huile de l'extrait de margines

HEMA : Huile de l'extrait de margines acidifiées

HT : Huile de tournesol

HTE : Huile de tournesol epoxydée

IR : Infra rouge

MF : Aminoplastes

PA : Polyamides

PC : Polycarbonate

PE : Polyéthylène

PET : Polyesters et le polyéthylène téréphtalate

PF : Phénoplastes

POM : Poly acétals ou polyoxyméthylène

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PUR : Polyuréthanes

PVC : Polychlorure de vinyle

SA : Alginate de sodium

SN EMA : Surnageant de l'extrait de margines acidifiées

Les matières plastiques présentent plusieurs avantages comparativement à d'autres matériaux notamment leur faible cout 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 (**Tolinsky ; 2010**). Cependant, les matières plastiques soulèvent des problèmes liés à l'environnement, à la santé ainsi qu'à la gestion des matières résiduelles. Au cours des dernières années, les problèmes environnementaux sont de plus en plus préoccupants. La fabrication de polymères s'est accélérée, et devrait doubler au cours des 20 prochaines années.

Dans l'environnement, les plastiques sont vulnérables à l'altération et à la dégradation, causés par des facteurs environnementaux tels que la lumière, la chaleur, l'humidité, l'oxydation chimique et l'activité biologique, qui sont responsables de changements physiques et chimiques dans la structure du polymère (**Sarah-Jeanne et al., 2018**). Le problème de la pollution par les plastiques a connu une prise de conscience croissante ces dernières années, et de nombreuses études révèlent les effets néfastes du plastique sur nos économies, la santé humaine et la faune sauvage, en particulier dans les océans (**Bergmann et al., 2015**). Des articles en plastique comme des sacs provisions ou les emballages alimentaires qui ne sont pas correctement éliminés finissent souvent dans les rivières ou sur les rives avant d'atteindre l'océan, ou ils deviennent un problème environnemental mondial pour la santé et l'économie.

Pour préserver l'environnement, la qualité de la nourriture et la fraîcheur des produits, il est nécessaire d'identifier les matériaux optimaux, les conservateurs actifs et les technologies d'emballages innovantes. D'où l'émergence de l'emballage alimentaire comme solutions aux problèmes mentionnés (**Belay et al., 2016**). Une alternative très intéressante consiste à apporter de nouveaux changements dans l'industrie de l'emballage alimentaire en minimisant et en protégeant l'environnement des dégâts provoqués par les emballages plastiques afin d'élaborer de nouveaux emballages biodégradables à usage alimentaire constitue une alternative très intéressante (**Simon et Schulte, 2017**).

Le manuscrit suivant est organisé en quatre chapitres : le premier abordera les généralités sur les matières plastiques, le deuxième citera les emballages et la biodégradation, le troisième sera consacré au matériel et la méthode du travail, le quatrième représentera et discutera les résultats obtenus au laboratoire. Et à la fin une conclusion avec des perspectives futures seront données.

1. Généralités sur les matières plastiques

1.1. Définition

Les plastiques sont des matériaux déformables organiques constitués de macro molécules obtenues par polymérisation de monomères. Dire d'une matière qu'elle est plastique signifie qu'elle peut être moulée ou modelée à volonté dans des formes déterminées (**Boudet, 2003**).

Ces macro molécules sont produites par transformation des substances naturelles. Les matières plastiques proviennent essentiellement de pétrole, de charbon et du gaz naturel (**Anonyme, 2014**).

-Historique

- La matière plastique est apparue sur le marché au début du XX^{ème} siècle.
- Quelques dates importantes concernant l'histoire du développement des polymères (**Etienne et David, 2012**) :

1869 : Celluloïd ;

1880 : Polychlorure de vinyle(PVC) ;

1889 : La galalithe ;

1890 : La viscose ;

1907 : Bakélite ;

1908 : Cellophane ;

1927 : Poly méthacrylate de méthyle commercialisé sous le nom plexiglas ;

1930 : Polystyrène et polyamide ;

1933 : Polyéthylène ;

1938 : Téflon ;

1940 : Polyuréthane ;

1941 : -Mélamine, Silicone

-Caoutchoucs synthétiques ;

1954 : Polypropylène ;

1990 : Kevlar.

1.2. Polymérisation

La polymérisation est une réaction dont à partir des monomères on obtient des polymères ou macromolécules en les liants avec des composés de masse moléculaire plus élevée.

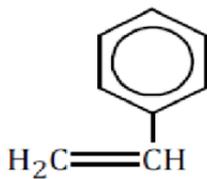
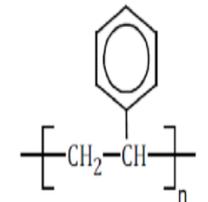
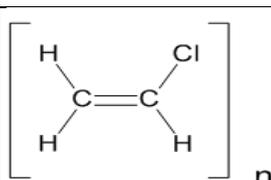
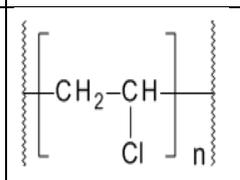
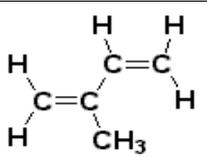
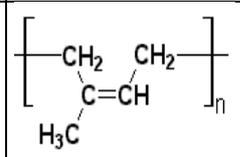
1.2.1. Définition d'un monomère

Un monomère est un composé plus souvent organique constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère au cours d'une réaction de polymérisation. Ce sont des molécules très réactives, puisque cette réactivité est mise à profit pour fabriquer des polymères (Duval, 2009). Un monomère est une suite d'atomes de carbone reliés entre eux combinés à d'autres éléments (Hydrogène, Azote, Fluor, Silicium, Chlore, Oxygène, etc.) Le nombre d'unités monomère constitutives d'une chaîne de polymère est appelé degré de polymérisation (Fontanille et Gnanou, 2010).

1.2.2. Définition d'un polymère

On appelle polymère un matériau composé de longues chaînes macromoléculaires formées d'un enchainement covalent de nombreuses unités répétitives dérivés d'un ou plusieurs monomères, ces chaînes sont principalement composées d'atomes de carbone auxquels sont reliés à d'autres éléments (Fontanille et Gnanou, 2010) comme sont représentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1. Quelques types de monomères et polymères (Saury, 2012)

Monomère		Polymère	
$C_2H=CH_2$	Ethylène	$-H_2C-CH_2-$	Polyéthylène
 $H_2C=CH$	Phényléthylène Vinylbenzène Styrène		Polystyrène
 n	Chloroéthylène ou Chlorure de vinyle	 n	Polychlorure vinyle
	Isoprène	 n	Poly isoprène

1.2.3. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés.

a. Les polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliées entre eux par des liaisons covalentes, issus du règne animal, végétal ou minéral.

Leur importance est considérable. On peut mentionner dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), le caoutchouc naturel, etc (**Fontanille et Gnanou, 2010**).

b. Les polymères artificiels

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique des polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés (**Fontanille et Gnanou, 2010**).

c. Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels (**Fontanille et Gnanou, 2010**).

1.2.4. Les différents types des matières plastiques

Les utilisations des polymères sont extrêmement nombreuses. Il existe plusieurs façons de classer les matériaux polymères suivant leur structure, leur origine, leurs propriétés, leur domaine d'application, et leur comportement mécanique.

A. Élastomères

Les élastomères sont obtenus à partir des polymères linéaires ou ramifiés. Ils se caractérisent par la présence des liaisons extrêmement faibles et leur grande déformabilité. Ils peuvent être d'origine naturelle (comme caoutchoucs) ou synthétique. Ils peuvent donc être recyclés, à la différence des autres matériaux de cette famille (**Smithers, 2011**). Ils présentent des propriétés remarquables en élasticité, ils sont thermoplastiques et deviennent thermodurcissables par vulcanisation.

B. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont constitués de macromolécules uniques représentées par un réseau tridimensionnel géant infusible dont la rigidité augmente avec la densité du réseau. Ils sont généralement obtenus par une réaction irréversible entre deux composants liquides (résine et durcisseur), qui est accélérée par chauffage. Ils prennent une forme définitive au premier refroidissement (**Etienne et David, 2012**). Les duroplast supportent la chaleur sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation).

Les plus connus sont :

- **Les polyuréthanes (PUR)**

Les polyuréthanes sont des matériaux dont les caractéristiques sont très variées avec une grande diversité de textures et de duretés (Saunders et al., 1962).

- **Les polyesters insaturés**

Les polyesters insaturés sont obtenus par réaction de condensation entre différents polyacides et des glycols. Ils sont les plus produits au monde car ils sont les plus utilisés essentiellement dans l'habillement.

- **Les phénoplastes (PF)**

Les résines des phénoplastes sont de très bonnes résistantes aux produits chimiques et à la chaleur.

- **Les aminoplastes (MF)**

Les aminoplastes sont des produits résineux, utilisés en stratification sur des textiles plastifiés.

C. Les thermoplastiques

Les polymères composés de chaînes macromoléculaires linéaires dans ce cas le polymère sera rigide. Les chaînes peuvent être :

- Linéaires et denses : dans ce cas le polymère sera rigide, comme le PEHD (polyéthylène haute densité) ;
- Ramifiées : dans ce cas le polymère sera plus souple comme le PEBD (polyéthylène basse densité) (Smithers, 2011).

- **Le polyéthylène (PE)**

Cette matière plastique représente à elle seule environ un tiers de la production totale des matières synthétiques et constitue la moitié des emballages plastiques. Plusieurs millions de tonnes de polyéthylène sont produites chaque année car c'est un matériau extrêmement polyvalent et important sur le plan économique et écologique. Grâce à sa structure chimique simple, le polyéthylène prime sur la plupart des autres matériaux car il peut être réutilisé.

- **Le polypropylène (PP)**

Le polypropylène est très facile à colorer et n'absorbe pas l'eau. On en trouve beaucoup sous forme de pièces moulées dans les équipements automobiles (pare-chocs). Ce matériau sert à fabriquer des boîtes à aliments qui résistent au lave-vaisselle parce qu'il ne fond pas en dessous de 160°C. Le polypropylène est aussi utilisé dans la fabrication de fibres synthétiques (tapis, moquettes) mais aussi pour les emballages alimentaires en raison de son aspect brillant et de sa résistance (flacons, films). Cependant, le PP film est un des plastiques usuels les plus difficiles à recycler surtout s'il est imprimé (Anonyme, 2006).

- **Polystyrène (PS)**

Le polystyrène est un produit industriel courant largement diffusé, offrant de très nombreux usages. On l'utilise pour fabriquer du mobilier, des emballages, des grilles de ventilation, des jouets, des verres plastiques.

- **Le polycarbonate (PC)**

Le polycarbonate est un matériau qui présente d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance thermique jusqu'à 120°C. On l'utilise pour la fabrication des casques de moto ou des boucliers de police.

- **Les polyesters et le polyéthylène téréphtalate (PET)**

Le polyéthylène téréphtalate est un polymère obtenu par la polycondensation de deux composants : le diméthyltéréphtalate et l'éthylène glycol. Les chaînes vont s'arranger et former des fibres résistantes. Le PET est surtout employé pour la fabrication de fils textiles, de films et de bouteilles.

- **Les poly acétals ou polyoxyméthylène (POM)**

Les poly acétals sont solides, présentent les qualités de métaux tels que l'acier, l'aluminium ou le zinc. Ils résistent à la plupart des agents chimiques et ont un faible coefficient de frottement. Par contre, ils ont une densité élevée et une assez faible résistance à la température.

- **Le polychlorure de vinyle (PVC)**

Le polychlorure de vinyle est obtenu par la polymérisation des monomères de chlorure de vinyle $CH=CH-Cl$. Ce polymère de formule $-(CH-CH-Cl)_{2n}-$ est issu d'une réaction chimique entre de l'éthylène et de l'acide chlorhydrique, en présence d'oxygène, Il peut être soit rigide soit souple selon les ingrédients qu'on lui incorpore. Le PVC rigide qui a un aspect lisse et dur est utilisé pour les tuyaux de canalisation. Le PVC souple qui recouvre certaines pièces comme les manches de pinces à un aspect brillant. C'est après le PE, le plastique le plus utilisé au monde. Il est largement employé dans l'industrie de l'ameublement et dans le bâtiment ou le génie civil (Anonyme, 2006).

- **Les polyamides (PA)**

Les polyamides sont des polymères qui offrent un bon compromis entre des qualités mécaniques, thermiques et chimiques. Les polyamides sont utilisés pour réaliser des pièces moulées dans l'appareillage ménager et automobile, des tapis et des moquettes, de la robinetterie, de la serrurerie, des engrenages, des textiles (lingerie et voilages) ... L'inconvénient

principal de tous les polyamides est qu'ils sont hydrophiles ce qui limite leur usage pour certaines pièces mécaniques.

Le tableau ci-dessous représente les différences entre les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Tableau 2. Les différences entre les thermoplastiques et thermo durs (thermodurcissables) (Jérémié, 2009).

Thermoplastiques	Thermo durs (thermodurcissable)
<ul style="list-style-type: none"> ● Liaisons faibles entre les chaînes - Fusibles (ramollissement en température) - Réversible (peut être ramolli plusieurs fois) - Facilement mis en forme - Recyclables - Mauvaise tenue à chaud (70°C ~100°C) - Module faible - Solubles 	<ul style="list-style-type: none"> ● Liaisons covalentes entre les chaînes - Infusible (se dégradent) - Irréversible (impossible d'inverser la réticulation) - Mise en forme unique - Non recyclables - Bonne tenue à chaud - Module un peu supérieure - Insolubles
<ul style="list-style-type: none"> ● Arrangement des chaînes polymères - Amorphe - Semi cristalline 	<ul style="list-style-type: none"> ● Arrangement des chaînes polymères - Réseau 3D. - Amorphe et réticulé.

1.3. Les matières plastiques dans l'environnement

Le plastique est considéré comme source de pollution environnementale. Il affecte la planète entière jusqu'aux zones les plus reculées, telles que les calottes glaciaires tranchées polaires ou les plus profondes. Aujourd'hui, plus de 5 300 formulations de polymères sont disponibles dans le commerce et plus de 4 000 produits chimiques connus sont associés aux seuls emballages en plastique (Groh et al., 2019). Cette quantité des emballages à l'atmosphère modifiée dans lesquels les films plastiques constituent une barrière sélective à l'oxygène, au gaz carbonique et à l'humidité, pour permettre de conserver plus longtemps des aliments frais (Belay et al., 2016).

Tous les plastiques se dégradent dès leur fabrication. Leur composition chimique est donc théoriquement choisie pour que la dégradation ne se produise qu'après leur durée d'usage prévue. Celle-ci est cependant souvent très inférieure à la durée de vie des déchets rejetés dans l'environnement. Là, ils continuent par conséquent à se détériorer sous l'influence du rayonnement solaire, mais aussi des micro-organismes. Les produits de dégradation des plastiques et de leurs ingrédients passent dans l'environnement et ils sont loin d'être tous biodégradables (Sapea, 2020). La dégradation des plastiques en macro débris, puis en micro- et nano plastiques, entraîne une préoccupation croissante pour leur impact toxicologique. Une fois dans l'environnement sous forme de macro- ou de micro plastique, le plastique contamine

et s'accumule dans les sols agricoles, les chaînes alimentaires terrestres et aquatiques, et les sources d'approvisionnement en eau. Les additifs toxiques présents dans ce plastique peuvent facilement s'introduire dans l'environnement par lessivage ou concentrer les substances toxiques déjà présentes dans l'environnement.

Bien que le plastique soit omniprésent dans le monde, son impact On sait encore peu de choses sur la santé. Le plastique continue à se développer dans de nouveaux domaines environnementaux et dans la chaîne alimentaire, car les produits en plastique existants se décomposent en particules plus petites et se concentrent en produits chimiques toxiques. Cependant, ces plastiques, dits « oxo dégradables », sont seulement susceptibles de se désintégrer en petits fragments, eux-mêmes incapables de se dégrader en espèces chimiques biocompatibles rentrant dans les cycles naturels (**Prasun et al., 2011**).

Les recherches menées à ce jour sur les effets des plastiques mis sur la santé porte sur des étapes spécifiques du cycle de vie. Cette approche ne tient pas compte du fait des impacts importants, complexes et croisés sur la santé humaine se produit à toutes les étapes du cycle de vie du plastique, Du forage pétrolier ou gazier aux raffineries, des étalages de magasins au corps humain, de l'élimination des déchets aux impacts continus sur l'air, l'eau. Ils constituent un vecteur pour des espèces envahissantes (**Gregory, 2009 ; Carlton et al., 2017**).

2. Emballages et biodégradation

2.1. Biodégradation

La dégradation d'un matériau signifie la perte de ses propriétés physico-chimiques (**Vert et al., 1992**). La biodégradation peut être décrite comme un phénomène de dégradation par voie biologique. Les matières organiques se décomposent en raison de la perte de propriétés mécaniques, modification chimique (photo dégradation, oxydation, hydrolyse, dégradation thermique) et seule l'action de micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons et algues) peut dégrader des matériaux par conversion en dioxyde de carbone (CO₂), eau (H₂O) ou méthane (CH₄). La biodégradation peut être testée par des tests standardisés pendant une durée définie, dans des conditions simulant l'environnement final, (**Swift, 1992 ; Yabannavar et Bartha, 1994 ; Calmon-Déciaud et al., 1998**).

2.1.1. Différents types de dégradation

De nombreux travaux montrent que les polymères plastiques peuvent être dégradés selon différents mécanismes tels que la photo-dégradation par les rayonnements UV ou la lumière solaire (**Shang et al., 2003**), l'oxo-dégradation par oxydation chimique ou enzymatique (**Enoki et al., 2003**), la thermo-dégradation par la chaleur (**Lacoste et Carlsson, 1992**), la dégradation mécanique sous l'effet de contraintes mécaniques (**Faré et al., 1999**) et la biodégradation induite par l'action de micro-organismes (**Bode et al., 2001**).

2.1.2. Facteurs pouvant influencer la biodégradation

2.1.2.1. Paramètres microbiologiques du milieu de biodégradation

De manière générale, dans tous les milieux, la biodégradation se produit en présence de micro-organismes capables de dégrader le polymère considéré. En fait, la vitesse de la dégradation dépend de la colonisation microbienne de la surface du matériau. Seules les cellules vivantes sont capables d'adhérer à la matrice du polymère. Ce phénomène « L'adhérence » dépend également des propriétés physiques du matériau (hydrophile, Porosité) (**Saadi, 2008**).

2.1.2.2. Structure et propriétés des polymères constituant le matériau

Le degré de polymérisation (la disposition des unités monomères) peut fortement affecter la biodégradation. Il est généralement admis que les polymères de faible poids moléculaire sont facilement biodégradables sous l'action des enzymes (**GU, 2003**).

D'autres facteurs incluent les propriétés hydrophiles ou hydrophobes d'un matériau ; sa porosité qui peuvent déterminer la diffusion des enzymes. Le niveau de colonisation microbienne est ainsi affecté par la qualité du polymère et sa cristallinité dont l'importance peut ralentir la

biodégradation ; enfin la présence de liaisons faibles ou hydrophobes dans les polymères, tels que les liaisons ester ou les doubles liaisons qui favorise sa biodégradation (**Saadi, 2008**).

2.1.2.3. Facteurs environnementaux

Les facteurs environnementaux ont une influence importante sur la dégradation des polymères, le développement et ainsi l'activité biologique de divers micro-organismes présents dans les écosystèmes. Les paramètres abiotiques tels que l'humidité, la température, le pH, la salinité, la présence ou l'absence d'oxygène et la disponibilité de différents nutriments ont un effet significatif sur la dégradation microbienne des polymères. Ces conditions doivent être considérées lors de l'analyse de la biodégradabilité des plastiques.

2.1.3. Etapes de la biodégradation

La biodégradation des polymères synthétiques et/ou naturels dépend donc de la présence de bactéries et/ou de champignons pouvant les décomposer dans l'écosystème (sols, sédiments, eaux douces ou milieu marin) ou dans le milieu artificiel utilisé pour biodégrader ces polymères (**Webb et al., 2000 ; Bode et al., 2001 ; Eriksson et al., 2003 ; Kim et Rhee, 2003 ; Lefaux, 2005 ; Dussud et Ghiglione, 2014**).

La biodégradation de matières plastiques par différentes souches de bactéries sous diverses conditions, les différents microorganismes susceptibles de dégrader les plastiques ainsi que les facteurs affectant le processus de biodégradation ont été examinés par plusieurs auteurs.

Le processus de biodégradation peut être divisé en deux catégories selon la nature du processus de décomposition : aérobie et anaérobie (**Leja, Lewandowicz, 2010**).

La biodégradation aérobie a lieu en présence d'une grande quantité d'oxygène. Au cours de ce processus, les microorganismes aérobies décomposent la matière organique ou le polymère et produisent entre autres du gaz carbonique (CO₂) et de l'eau.

Lors de la biodégradation anaérobie, la décomposition se produit quand l'oxygène est absent ou présent en quantité limitée. Dans ce processus, il y a formation de CO₂ et de méthane (**Leja, Lewandowicz, 2010**).

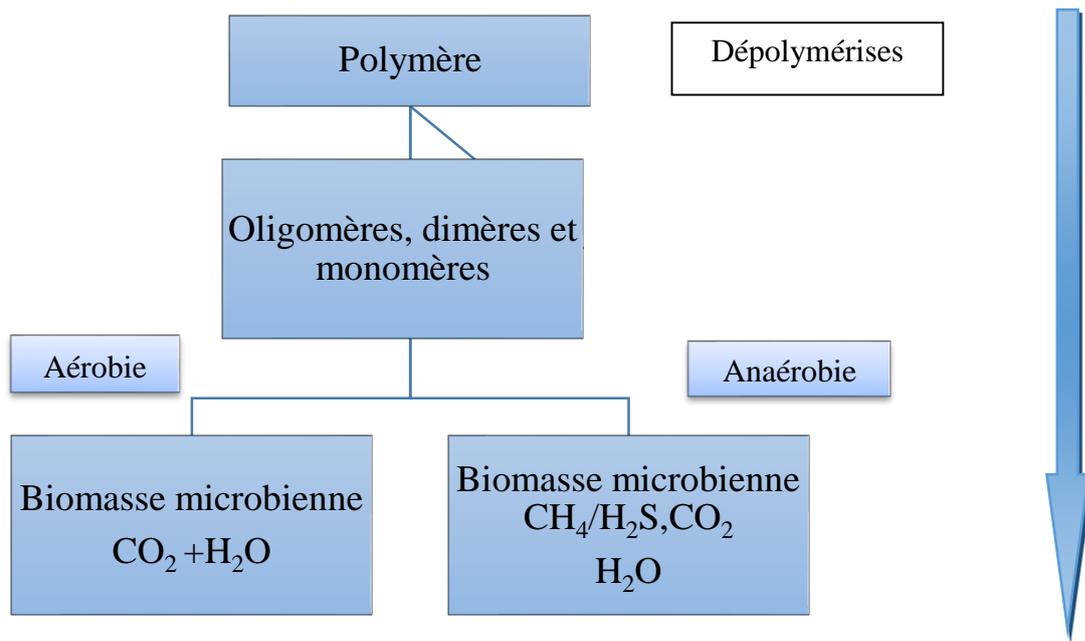


Figure 1. Schéma de la dégradation du polymère dans des conditions aérobies et anaérobies (GU, 2003)

2.2. Emballages, environnement et santé

2.2.1. Définition d'un emballage

Un emballage est souvent formé de multiples composantes et de formes, constitué de matériaux différents afin d'assurer la protection, la sécurité, le transport, et répondre à des besoins complémentaires pour un produit déterminé. Un emballage est donc un assemblage de matériaux destinés à protéger un produit qui doit être transporté (Pothet, 1998).

2.2.2. Structure des emballages

Les emballages se sont des matériaux caractérisés par une très faible perméabilité à l'oxygène et au gaz carbonique, mais également à des molécules plus lourdes comme les arômes des aliments.

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

- Le poly téréphtalate d'éthylène (PET) : caractérisé par leur très faible perméabilité au CO₂ ;
- Le polyéthylène haute densité (PEHD), le polyéthylène basse densité (PEBD) : qui compose environ 50% des emballages ;
- Le polystyrène cristal (PS) : surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers ;
- Le polychlorure de vinyle (PVC) : employé pour la fabrication des bouteilles d'eau, d'huile, de vin ou de vinaigre ; -Le polypropylène (PP) : utilisé pour les films d'emballage des produits alimentaires secs.

2.2.3. Impact des emballages sur l'environnement

Réduire l'impact environnemental des activités industrielles est devenu un enjeu social et politique considérable. L'avenir de l'emballage passe par une écoconception intégrant les effets environnementaux sur toute la chaîne logistique et sur toute la durée de vie des produits. Cela nécessite des outils d'analyse beaucoup plus élaborés, qui sont aujourd'hui en cours de développement (**Tissandié et Knapp, 2008**). Tous les indicateurs démontrent que les impacts environnementaux des emballages sont significativement inférieurs à ceux de la bouteille en plastique. Les écarts concernant le réchauffement climatique, les consommations d'énergies et de ressources non renouvelables demeurent les plus importants puisque les émissions de CO₂ sont 42 % moins importantes que celles de la bouteille en plastique qui nécessite près du double d'énergie et de ressources non renouvelables par rapport à un emballage en carton (ACV Bio Intelligence Service (2008)).

2.2.4. Impact sur la santé humaine

Il est estimé qu'un tiers des déchets plastiques mondiaux se retrouve dans les sols ou dans l'eau douce. La plupart de ces déchets se désintègre en micro plastiques qui se retrouvent dans l'eau que nous buvons. Ils peuvent aussi absorber des produits chimiques toxiques et finir par entrer dans la chaîne alimentaire et être ingérés par les humains (ex : les fruits de mer). Ainsi, même si les conséquences des micro plastiques sur la santé sont encore peu connues, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) appelle à réduire la pollution par le plastique (OMS, 2019).

Les emballages contiennent aussi des produits chimiques préoccupants pour la santé. Le polystyrène, beaucoup utilisé dans l'alimentation comme emballage, est composé de styrène. Cette substance a été qualifiée de « cancérigène probable » par un groupe de scientifiques et des agences gouvernementales.

Il se pourrait que l'accumulation de plastiques dans les organismes terrestres soit déjà courante partout, spéculent les chercheurs, même parmi ceux qui n'ingèrent pas leur nourriture. Par exemple, de minuscules fragments de plastique peuvent être accumulés dans les levures et les champignons filamenteux. Les minuscules particules de plastique représentent également une menace pour les créatures terrestres et pourraient avoir des effets néfastes similaires, voire plus problématiques, que dans nos océans (**Cefrepade, 2012**).

Les chercheurs mettent en garde : l'impact des micro plastiques dans les sols, les sédiments et les eaux douces où ils pourraient avoir un effet négatif à long terme sur les écosystèmes terrestres du monde entier (**Anderson et al., 2018**).

2.2.5. Effets potentiellement toxiques sur de nombreux organismes

Certains des microplastiques présents dans les emballages ont des propriétés qui pourraient avoir des effets néfastes directs sur l'écosystème, ils peuvent également interagir avec la faune du sol, en affectant sa santé et ses fonctions. Les vers de terre, par exemple, creusent leurs terriers différemment lorsque des micro plastiques sont présents dans le sol, ce qui affecte la santé des vers de terre et l'état du sol (**Kole et al., 2017**).

D'une manière générale, lorsque les particules de plastique se décomposent, elles acquièrent de nouvelles propriétés physiques et chimiques, ce qui augmente le risque qu'elles aient un effet toxique sur les organismes. Plus les effets toxiques sont probables, plus le nombre d'espèces et de fonctions écologiques potentiellement affectées est important (**Anderson et al., 2018**). A cet effet, l'ingestion et l'absorption de petits micro plastiques pourraient s'avérer être le nouveau facteur de stress à long terme pour l'environnement.

2.3. Les différents types d'emballages

2.3.1. Emballages non comestibles

- Verre d'emballage

Le verre est un produit minéral obtenu par fusion, qui se solidifie sans cristalliser. Sa composition est comme suit : 70 % de silice, 14 % de soude, 10 % de chaux, 1 % d'oxyde de magnésium, 1 % de potasse, oxyde métallique pour la couleur.

- Polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère très omniprésent dans notre vie quotidienne, couvrant tous les domaines de l'activité économique : construction, emballage, électronique, santé, transport.

2.3.2. Emballages comestibles

Il s'agit d'une très fine couche de matériau comestible (moins de 0,3 mm) appliquée à la surface d'un aliment, pour prolonger sa durée de vie, le protéger de la moisissure, de l'oxygène (éviter son oxydation), des UV... etc. Ils permettent au produit et à son environnement d'interagir, tout en assurant la stabilité et la sécurité du produit, grâce à l'introduction d'un ou plusieurs composants actifs (**Fang et al., 2017**).

2.3.3. Qualités et fonctionnement des emballages comestibles

Les emballages comestibles ne doivent présenter aucune toxicité, ils doivent avoir une meilleure stabilité biochimique, microbiologique et physicochimique qui est supérieures à celle du produit destiné à être protégé. Ils sont composés de polymères naturels (protéines, polysaccharides, lipides), d'ingrédients et d'additifs alimentaires, il n'y a donc pas ou peu de contamination et ils se dégradent facilement.

Les fonctions des emballages comestibles sont diverses. Ils sont capables de ralentir le transfert et la migration de diverses substances (eau, gaz, lipides, arômes, pigments, etc.) entre un aliment et son environnement ou entre divers composants d'un aliment hétérogène pour prolonger la durée de conservation de ce dernier (**Debeaufort et al., 1998**).

2.3.4. Films et enrobages bioactifs

L'emballage comestible joue un rôle essentiel dans la protection de la qualité et de la sécurité des aliments dans la chaîne d'approvisionnement alimentaire. Il contribue à protéger les aliments contre les contaminants physiques, chimiques, biologiques et environnementaux. Le choix des matériaux d'emballage et la fabrication jouent également un rôle essentiel dans la durée de conservation du produit à conserver (**Theagarajan et al., 2019**).

Afin de résoudre le problème des matériaux d'emballage à base de pétrole et de matières résistantes à la décomposition des bio polymères ont été utilisés comme matériaux d'emballage des aliments. Plusieurs bio polymères sont utilisés pour la réalisation des emballages alimentaires dont le chitosane, le carraghénane, la pectine, la cellulose, l'alginate etc, dont les alginates sont les plus favorisées.

De nombreux films actuellement utilisés sont obtenus par des réseaux d'alginates gélifier en présence ou non d'agents de pontage (Ca^{2+}) en solution (**Nisperos-Carriedo, 1994**), par séchage et par précipitation d'alcool (**Wong et al., 1994**). Ils ont une bonne propriété filmogène et aident à retenir l'humidité, réduire le retrait et améliorer les caractéristiques sensorielles des produits alimentaires. Les enrobages d'alginate peuvent réduire le dénombrement microbien et retarder les mauvaises saveurs oxydatives ; ils permettent de lutter contre l'oxydation et la déshydratation superficielle des produits carnés ou des poissons frais (**Theagarajan et al., 2019**).

Les alginates permettent la fabrication d'emballages transparents et inodores ils permettent d'améliorer l'aspect et de limiter le collant des différents produits alimentaires. Ainsi ils

peuvent les protéger contre l'altération des aliments caractérisé par l'apparition de gout et d'odeur désagréables et parfois de couleur (Al Mahdi., 2006).

2.3.4.1. Structure des films et enrobages bioactifs

Selon Al Mahdi (2006), plusieurs substances sont également utilisées soit comme additifs dans la formulation de films et enrobages barrière pour optimiser leurs propriétés fonctionnelles, soit comme agents technologiques pour faciliter la préparation des solutions, suspensions et émulsions filmogènes ou encore pour faciliter l'adhésion ou limiter l'écoulement de l'enrobage sur le produit support. On peut ainsi citer :

- Les émulsifiants et agents texturants pour stabiliser les émulsions et les suspensions ;
- Les acides ou les bases utilisés pour faciliter la solubilisation des protéines ;
- Des agents pontant pour augmenter la réticulation des systèmes protéiques (sulfites, aldéhydes) ;
- Des antioxydants (acide ascorbique) ou encore des antimicrobiens ;
- Des enzymes qui peuvent favoriser la création de liaisons intra-ou inter caténares, telles que les trans glutamines, ou la solubilisation de bio polymères par une action d'hydrolyse.

2.3.4.2. Effet de l'ajout des substances bioactifs

Aujourd'hui, les films comestibles fabriqués à partir de biopolymères constituent une alternative aux emballages alimentaires synthétiques, en raison de leur comestibilité, de leur biodégradabilité et de leur compo stabilité, ainsi que de leur utilisation comme emballages actifs. Les composés actifs incorporés dans les films comestibles pourraient protéger les aliments contre la dégradation pendant le stockage et donc prolonger leur durée de conservation. Ces films actifs ont été principalement étudiés pour leur bio activité, en tant qu'antimicrobiens ou antioxydants. Cependant, ils pourraient également améliorer la structure et les propriétés physico-chimiques des films par l'intermédiaire de liaisons chimiques. De plus, la modification de la structure du film par une réaction de réticulation peut augmenter l'homogénéité entre les chaînes de polymères et les composés actifs, et donc leur conservation dans le réseau de polymères afin de mieux contrôler leur libération (Benbettaïeb et al., 2017).

2.4. Bio polymères utilisés dans les emballage comestibles, cas de l'alginate

Un biopolymère est un matériau biodégradable issu de sources renouvelables (végétales, animales et bactériennes) et du pétrole, capable d'être décomposé sous l'action de microorganismes. Les biomatériaux utilisés pour les emballages comestibles sont

habituellement : les polysaccharides, protéines, lipides et les cires. Les avantages des films à base de bio- polymères naturels sur les matériaux plastiques conventionnels sont nombreux. On peut citer entre autres leur comestibilité et leur biodégradabilité ; leur amélioration des propriétés organoleptiques des aliments (**Rhim et Perry, 2007**).

Les bio-polymères poly osidiques utilisés pour la formulation de films et d'enrobages comestibles sont utilisés pour limiter l'oxydation de certains aliments ou pour améliorer la conservation.

Les protéines les plus utilisées pour élaborer des films et enrobages comestibles peuvent être d'origine :

- Animale : collagène, gélatine protéines lactières, caséines et de calcium et de sodium protéines du lactosérum ovalbumine protéines myofibrillaires (actine, myosine), élastine de poisson kératine).

-Végétale : zéine de maïs, gluten de blé, gliadines, glutamines, protéines de soja, conarachine (protéines d'arachide), protéines de pistaches protéines de coton, protéines des pois et de féveroles, protéines des végétaux protéoléagineux (colza, tournesol) (**Al Mahdi, 2006**).

2.4.1. Les alginates

Les alginates sont des polysaccharides linéaires hétéros structurés issu d'une source marine naturelle (**Govan et al., 1986**), produits par les algues brunes. Cependant, certaines bactéries, comme *Pseudomonas* sont capables de produire de l'alginate par un processus de fermentation microbienne suivi d'une polymérisation (**Vicent, 2008**).

2.4.1.1. Extraction des alginates

Dans les algues brunes, les alginates existent sous forme de sels insolubles (calcium). Le principe de l'extraction est de transformer ces sels insolubles en sels de sodium solubles. Les algues peuvent être traitées avec une solution alcaline, puis le processus est l'échange d'ions (**Draget et al., 1994**).

L'extraction de l'alginate des algues est basée sur la solubilité dans l'eau de ce polymère : l'acide alginique est insoluble dans l'eau, mais les sels de cations monovalents tels que le sodium (Na^+) ou le potassium (K^+) sont solubles. Par conséquent, les changements de pH permettent sa purification et sa séparation des autres composants., les principales étapes du procédé d'extraction sont décrites dans la figure ci-dessous (**Hamimed, 2016**).

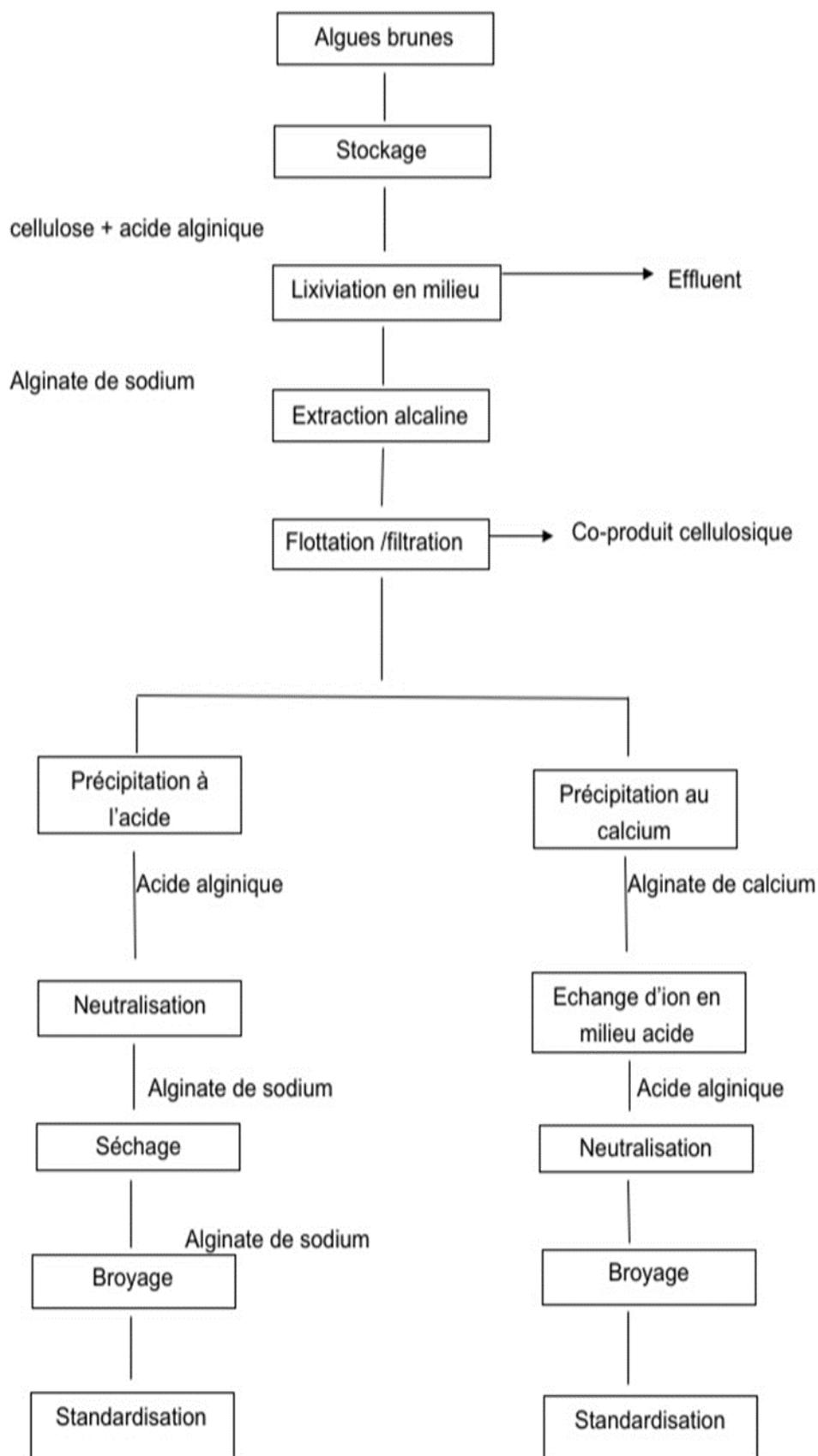


Figure 2. Les voies d'extraction des alginates (Hamimed, 2016).

- **Etapas d'extraction**

- **Prétraitement**

Le traitement débute par le lavage des algues à l'eau plusieurs fois puis à l'eau distillée afin d'éliminer les éventuelles impuretés. Les algues sont ensuite séchées et finement broyées.

- **Purification**

La poudre d'algues est traitée avec une solution acide diluée, qui peut dissoudre les sucres autres que l'alginate ;

- **Extraction**

L'acide alginique est remis en solution dans une solution légèrement alcaline de NaHCO_3 sous forme d'alginate de sodium, et les protéines encore présentes dans la solution sont hydrolysées ;

- **Récupération**

La solution est ensuite filtrée puis additionnée d'éthanol afin de précipiter spécifiquement l'alginate. Contrairement aux acides aminés issus de protéines préalablement hydrolysées, ces dernières ne sont pas solubles dans ce solvant possible pour l'extraction de l'alginate.

2.4.1.2. Caractéristiques de l'alginate

Selon (GOUJON, 2004) Comme tous les polymères, les alginates ont des paramètres physico-chimiques différents tels que :

- A l'état pur le sont sous forme d'une poudre blanche, inodore et sans saveur ;
- Degré de polymérisation : se fait à partir des masses molaires moyennes ; est défini par la masse molaire du polymère sur la masse molaire des monomères. Dans le cas des alginates varie entre 100 à 1000 ;
- Un rapport M/G : la teneur en acide guluronique et en acide mannuronique est variable varie de 0.5 à 2.5.

3. Valorisation des bio-ressources végétales et animales

3.1. Filières de valorisation des polyphénols des margines

Les margines sont riches en éléments nutritifs, minéraux et organiques. Ce critère a amené les chercheurs à mettre au point de nombreux procédés de valorisation et d'exploitation des margines aussi bien à l'échelle de laboratoire qu'à l'échelle pilote (Fiestas Ros de Ursinos, 1981). Il s'agit en particulier de la récupération des composés aromatiques et phénoliques, et des polysaccharides (Levis-Menzi et al., 1992). Les polyphénols des margines sont des flavonoïdes. Ce sont des substances naturelles qui ont un pouvoir antioxydant, anti inflammatoire, antiallergiques, antivirales et anti cancers (El Abbassi. 2013).

3.1.1. Caractéristiques

Les margines sont des déchets liquide de l'extraction de l'huile d'olive, de couleur brune rougeâtre à noire due à la présence de polyphénols peu dégradables, sont riches en matières organiques. Elles ont une forte charge saline, une conductivité de 10 ms/cm due aux ions de potassium, chlorures, calcium et magnésium et sont très acides (**Abeer et al., 2013**).

3.1.2. Composition

D'après (**Aggoun-Arhab, 2016**) la composition pondérale et spécifique des margines varie en fonction de nombreux facteurs tels que la variété et la maturité des olives, les conditions climatiques et les caractéristiques du sol, mais en général sont composés :

- D'eau : 83-94% ;
- De substances organiques :4-16% ;
- Des minéraux :0.4-2.5%, et 170Kg de déchets secs par 1m³ margine (**Aggoun-Arhab, 2016**).

3.1.3. Valorisation

Les margines peuvent être utilisées pour avoir un compost fertilisant pour les sols à cause de leurs richesses en phosphore et en potassium et l'absence de micro-organismes pathogènes. Elles sont aussi utilisées dans la fabrication des produits pharmaceutiques et cosmétiques (savon Marseille) car ce sont des antioxydants naturels purs (**Dermeche, 2013**).

3.2. Valorisation de la propolis et ses applications

3.2.1. Caractéristiques

La propolis est une matière résineuse secrétée par les abeilles. Elle est moelleuse, souple avec une odeur aromatique caractéristique. On peut la trouver d'une couleur jaune ambre à brun foncé dont il y a d'autres variétés qualifiés qui se diffèrent selon plusieurs facteurs :la zone géographique, la nourriture (les végétaux) disponible et l'espèce de l'abeille (**Bankova et al., 2000**).

3.2.2. Composition

La propolis est un mélange de composés dérivés de végétaux et composés libérées par les abeilles (**Marucci, 1995**). Elle est composée principalement de cinq groupes d'éléments :

Résines et les baumes : (55%) ;

- Cires : (30 à 40%) ;
- Mélanges d'huiles essentielles (aldéhydes aromatiques, acides phénoliques...) : (5 à 10%) ;

- Pollens : (5%) ;
- Des matières organiques (5%) (**Marucci,1995**).

3.2.3. Valorisation et intérêt thérapeutique

La propolis est utilisée dans plusieurs domaines, tels que la pharmacologie et la dermatologie. En dermatologie, la propolis a un effet régénérateur de tissus, car elle facilite et accélère la cicatrisation des plaies (**Boisard, 2017**).

En pharmacologie, elle est utilisée contre les problèmes buccodentaires, troubles gastro intestinaux et problèmes respiratoires... (**Florence, 2021**).

3.2.3.1 Intérêt thérapeutique

- **Activité antioxydante**

L'activité antioxydante correspond à sa capacité à diminuer ou empêcher les réactions d'oxydation. Le pouvoir antioxydant de la propolis est dû aux composés phénoliques, ces derniers peuvent agir avec divers mécanismes tels que l'inhibition des peroxydes lipidiques. (**Boisard, 2017**).

- **Activité anti bactérienne**

Une étude *in-vitro* réalisée sur une souche de *Staphylococcus aureus* possède une sensibilité à l'extrait de propolis (**Blanc, 2010**). Cette activité a été effectuée sur des bactéries en aérobie et anaérobie à Gram positif (+) et Gram négatif (-) mais avec cependant une plus grande efficacité sur les souches Gram (+) (**Boisard, 2017**).

- **Activité anti-inflammatoire**

Il a été prouvé que la propolis possède une activité anti inflammatoire. Le pouvoir anti inflammatoire permet d'éliminer les agents pathogènes et réparer les tissus (**Florence, 2021**).

3.3. Huile de tournesol et ses applications

Les huiles végétales sont dérivées de la substance ligneuse dure des graines ou des noix, qui sont enfermées dans des cellules huileuses sous forme de gouttelettes. On les trouve dans plusieurs plantes, fruits, fleurs comme celles de soja, de tournesol, de colza ou du coton. Les huiles végétales et animales sont des triesters du glycérol HOCH-CHOH-CHOH et d'acides gras R-COOH. Ils sont utilisés dans divers domaines industriels tels que les domaines alimentaire (huiles de table, les margarines) cosmétique et pharmaceutique (glycérine) et chimique (acides gras) (**Lambert, 2005**). La graine de tournesol se décompose en moyenne de 44% d'huile, 18% de protéines, 15% de cellulose, 9% d'eau et 14% d'autres matières (**Narayan, 1992**).

L'huile de tournesol qui est extraite est constituée à 98% de triesters d'acides gras. Cette huile est classée dans les huiles hautement polyinsaturées (**Khelili ; Hannou, 2016**).

3.3.1. Composition de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol est principalement composée de triglycérides et de composés connus sous le nom d'oligo-composés, car ils représentent moins de 1 % de l'huile raffinée.

L'huile de tournesol est classée comme une huile hautement polyinsaturée (**Raimbault, Pilorgé, Berthelemy, 2007**). Elle comprend les éléments suivants :

- 12 % d'acides gras saturés ;
- 21 % d'acides gras mono insaturés, dont 19,7 % d'acide oléique ;
- 67 % d'acides gras polyinsaturés, dont principalement l'acide linoléique.

3.3.2. Caractéristiques de l'huile de tournesol

a) Caractéristiques physiques

L'huile de tournesol à une densité de 0,925 à 20°C ; et une viscosité (CST) de 55 ~ 61 à 20°C et un point de fusion entre -16°C / 18°C (**Khelili ; Hannou, 2016**).

b) Caractéristiques chimiques

L'huile de tournesol est un mélange de 95% de triglycérides (formule $C_x H_y O_z$) et 5% d'acides gras libres, stérols, cires et impuretés diverses, (**Sarl, 2001**).

3.3.2.1 Modification chimique de l'huile de tournesol (Epoxydation)

Dans les réactions impliquant des huiles végétales insaturées, les études ont porté sur l'utilisation de peracides pour l'époxydation (réactions d'addition sur les doubles liaisons des acides gras insaturés). L'utilisation de peracides est la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie. La réaction d'époxydation doit être réalisée en solution pour éviter les réactions secondaires. De plus, pour atteindre le bon rendement, un bon contrôle des paramètres est nécessaire pour le contrôle du pH et de la température (**Guthrie et al., 2010**). L'époxydation est l'addition d'un oxygène à partir d'un peracide sur la double liaison comme il est dans la figure ci-dessous.

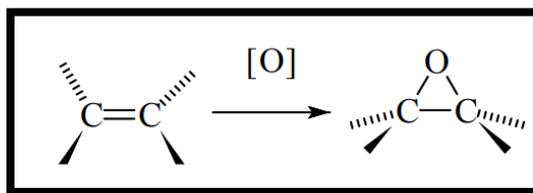


Figure 3. L'époxydation et l'addition d'un oxygène à partir d'un peracide sur double liaison (**Bouchareb, 2018**)

Plusieurs méthodes permettent cette réaction, comme illustré sur la figure ci-dessous, il s'agit d'utiliser l'une des molécules suivantes :

- L'oxygène moléculaire ;
- L'eau oxygénée ;
- L'hydro peroxydes ;
- Un peracide.

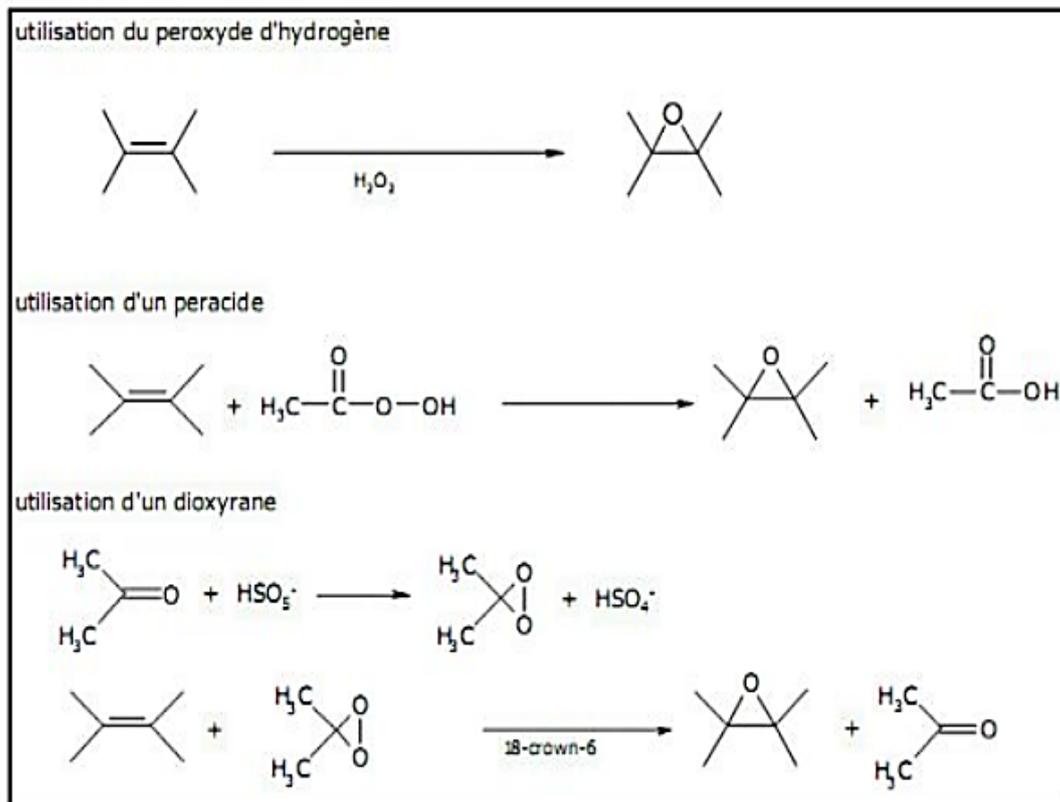


Figure 4. Méthodes d'époxydation des huiles végétales (Ben Romdhane, 2012).

L'eau oxygénée (H_2O_2) est le principal agent chimique utilisé dans l'époxydation, c'est un oxydant qui a la capacité de se transformer à une forme active pour l'utilisation effective dans les réactions organiques (Guthrie et al., 2010)

3.3.3. Valorisation de l'huile de tournesol

Les huiles de tournesol sont aussi valorisées pour leurs qualités de biodégradabilité dans des usages non alimentaires comme le biocarburant diester (Lambert, 2005).

I. Matériel et méthodes

• Objectif et le lieu de l'étude

Le présent travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de recherche de Biochimie Analytique et Biotechnologie de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Faculté des Sciences Agronomiques et des Sciences Biologiques, durant la période comprise entre mars et fin juin de l'année universitaire 2021-2022. Cette étude porte sur la valorisation de ressources naturelles, collectées au niveau de la wilaya de Tizi-Ouzou, pour leur utilisation dans la formulation d'un emballage biologique qui serait respectueux pour la santé et l'environnement.

1. Matériel

1.1. Matériel biologique

1.1.1. Les margines

Lors de cette expérimentation un échantillon de margines issu d'une huilerie semi-moderne, située dans la région de Ouacif (Tizi-Ouzou) est collecté lors de la campagne oléicole Novembre 2022. Ces margines ont été transférées immédiatement après leur récupération dans des bouteilles en plastique et conservées au congélateur à -20 C° jusqu'à ce qu'elles soient utilisées.

1.1.2. La propolis

L'échantillon de propolis utilisé (Figure 5) dans cette étude est fournis par un apiculteur de la région de Mechtras de la wilaya Tizi-Ouzou. La récolte a été effectuée par le raclage des cadres de la ruche. L'échantillon est ensuite conservé dans un flacon en verre hermétiquement fermé et gardé à l'obscurité jusqu'à son utilisation pour l'extraction des composés bioactifs.

La figure ci-dessous représente les différents échantillons utilisés dans cette étude :



Figure 5. Aspect des différents échantillons utilisés dans cette étude.
A) Margines ; B) Huile de tournesol ; C) Propolis.D) Huile de tournosol époxydée.

1.2. Appareils, verrerie et produits chimiques utilisés

1.2.1. Appareillage

Les différents appareils utilisés dans cette étude sont donnés dans le tableau 3 (ANNEXE I).

1.2.2. Verrerie et le petit matériel consommable

La verrerie, le petit matériel et le consommable utilisé dans cette étude sont représentés dans le tableau 4 (ANNEXE II).

1.2.3. Produits chimiques, solvants et réactifs

Le tableau 5 représente les différents produits chimiques, solvants et réactifs utilisés dans cette étude (ANNEXE III).

2. Méthodes

2.1. Préparation de l'extrait de propolis

Le protocole (Figure 6) consiste à mélanger 2 g de propolis dans 30 ml du solvant (éthanol). Le mélange subit ensuite une agitation pendant 2h à température ambiante de 15 à 20°C puis une centrifugation à 4000 tours pendant 10 mn. Le surnageant récupéré est évaporé sous vide dans un évaporateur rotatif. Cet extrait est conservé dans des eppendorfs au réfrigérateur à 4°C.

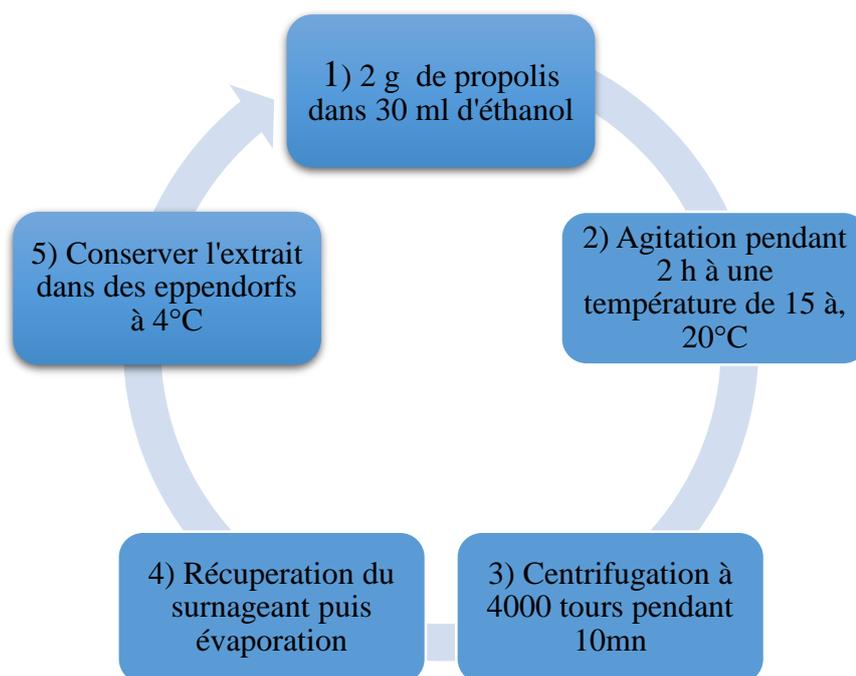


Figure 6. Diagramme représentant les différentes étapes de préparation de l'extrait de propolis.

2.2. Préparation des extraits de margines

2.2.1. Extraction des polyphénols à partir des margines brutes

Les margines, après décongélation, sont en premier lieu additionnées d'un volume d'acétate d'éthyle (V/V), puis soumises à une agitation magnétique pendant 2 heures afin d'assurer un maximum de contact entre le solvant et les biomolécules actives des margines.

Le mélange est porté dans des flacons puis centrifugé pendant 10 minutes à 4000 tours sous une température de 4°C, le surnageant est ainsi récupéré, puis évaporé dans un rotavapor jusqu'à l'obtention d'extrait final. Pour 500 ml du surnageant, 6 ml d'extrait a été récupéré (**Dermeche et al., 2013**).

2.2.2. Extraction des polyphénols à partir des margines acidifiées au laboratoire

Les margines sont d'abord acidifiées de leur pH initial (pH=5,20) jusqu'au pH 2 à l'aide d'une solution d'HCl 2N. La procédure d'extraction est la même que celle décrite précédemment pour les margines non acidifiées (Figure 7). L'extrait sans acidification et celui récupéré sur des margines acidifiées sont notés respectivement, EM et EMA.

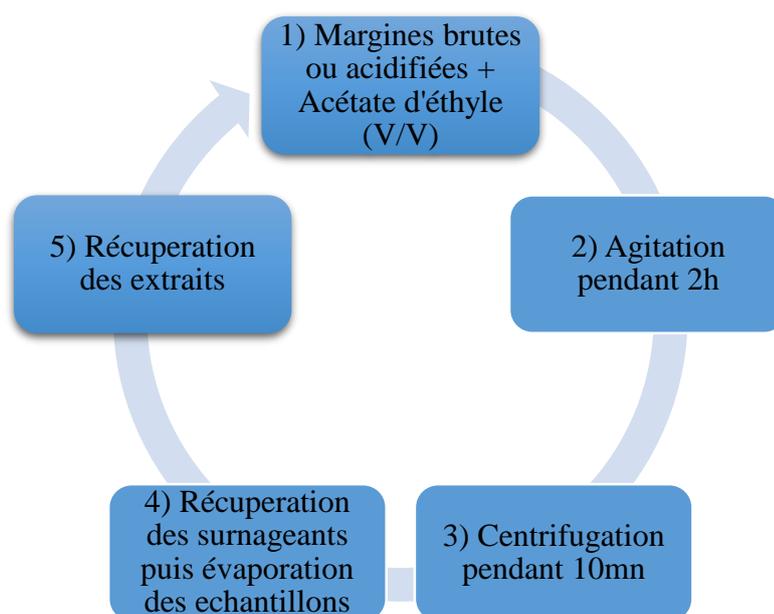


Figure 7. Diagramme des différentes étapes de l'extraction des composés phénoliques des margines.

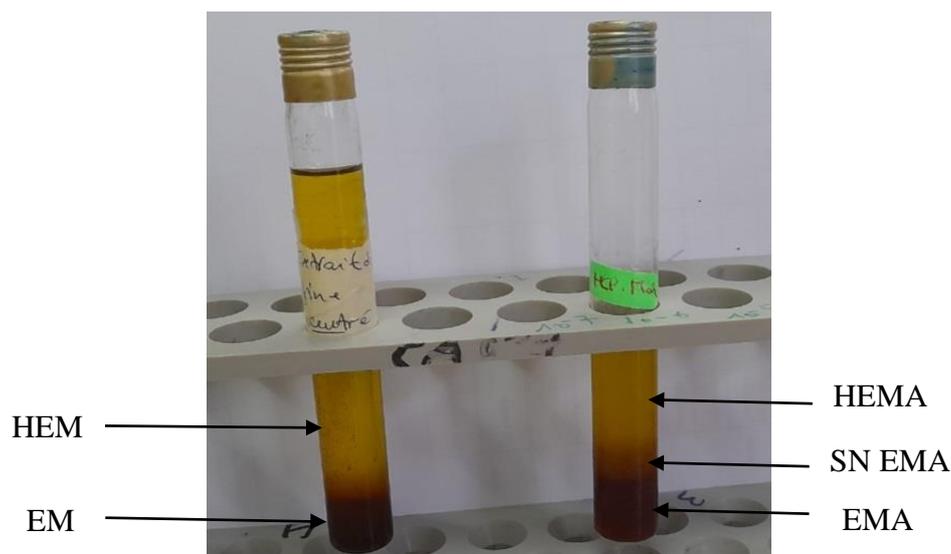


Figure 8. Photographie des différents types d'extraits de margines.

(EM : Extrait de margines ; HEM : Huile de l'extrait de margines ; HEMA : Huile de l'extrait de margines acidifiées ; SN EMA : Surnageant de l'extrait de margines acidifiées ; EMA : Extrait de margines acidifiées).

2.3. Préparation de l'huile de tournesol epoxydée

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, en utilisant l'acide per acétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amber lite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O-O) est de 6,4 % (Lardjane, 2020).

2.4. Préparation des films biologiques

Différentes formulations de films biologiques (Tableau 6) ont été préparées avec de l'alginate de sodium (SA), de glycérol (Gly), de l'huile de tournesol (HT), de l'huile de tournesol epoxydée (HTE), de l'extrait de propolis (EP), de l'extrait de margines (EM ou EMA), de l'huile de l'extrait margine (HEM ou HEMA) et de surnageant de l'extrait de margines acidifiées (SN EMA). La base du protocole utilisé est celle décrite par (You Luo *et al.*, 2019).

2.4.1. Mode opératoire

Le protocole consiste à faire dissoudre 3,5 g de SA dans 350ml de l'eau distillée chauffée à 90°C dans un bain marie, sous une agitation pendant 15 minutes en utilisant un agitateur magnétique. Dans des béchers, X g de plastifiant ou de l'extrait est ajouté à 25 ml de la solution SA sous agitation pendant 15 min à l'aide d'un agitateur magnétique.

Les différentes formulations (F) de films, notées F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7, F8, F9, F10, F11 et F12 sont affichées sur le tableau ci-dessous (You Luo *et al.*, 2019).

Tableau 6. Les différentes formulations de films préparés

X(g) Films	EP	Gly	HT	HTE	HEM	EM	HEMA	EMA	SN EMA
F1		0,125							
F2		0,125	0,125						
F3		0,125		0,125					
F4			0,125						
F5				0,125					
F6	0,125	0,125							
F7	0,125								
F8		0,125			0,125				
F9		0,125				0,125			
F10		0,125					0,125		
F11		0,125						0,125	
F12		0,125							0,125

Les solutions obtenues sont versées dans des boîtes de Petri en verre d'une surface égale à 40cm² et sécher dans une étuve à 50°C pendant 24h.

2.5. Evaluation de l'activité antibactérienne (l'aromatogramme)

L'activité antibactérienne est évaluée par la méthode d'aromatogramme qui permet de déterminer la sensibilité des différentes espèces bactériennes vis-à-vis des extraits phénoliques donnés. La méthode de l'aromatogramme consiste à utiliser des boîtes de Petri contenant le milieu gélosé Muller Hinton,ensemencée avec une souche bactérienne, puis déposer de quantités connues des extraits à testés (Des disques d'emballages) (Ben Abdallah et al., 2019)

2.5.1. Mode opératoire

2.5.1.1. Standardisation et préparation de l'inoculum

Les suspensions bactériennes utilisées sont issues de cultures jeunes de 18h sur gélose nutritive. Les colonies bactériennes des souches à tester sont raclées à l'aide d'une anse à boucle de platine. Les bactéries ainsi récupérées sont mises en suspension dans de l'eau physiologique. Afin d'obtenir opacité de Mac Ferland 0,5 correspondant à une DO de 0,08 à 0,10 à 625nm recommandée pour le test, la suspension est soit diluée avec l'eau physiologique si elle est trop chargée ou bien elle est additionnée de cellules bactériennes si elle se trouve au-dessous d'une DO de 0,08 (Dermeche et al., 2013).

2.5.1.2. Aromatogramme

Pour ensemencer les boîtes de Petri contenant le milieu Mueller –Hinton, un écouvillon stérile est trempé dans la suspension bactérienne puis essoré en le pressant fermement sur la paroi interne du tube. Il est ensuite frotté sur la totalité de la surface gélosée, de haut en bas en stries

serrées en répétant la procédure après rotation de la boîte 90°C à chaque fois. Enfin, l'écouvillon est frotté une dernière fois sur le contour de la gélose.

Des disques stériles de 6 mm de diamètre sont découpés à partir des emballages formulés, puis déposés délicatement à l'aide d'une pince stérile sur la surface de la gélose préalablement inoculée. Les boîtes de pétri sont incubées pendant 24h à 37°C (Dermeche et al., 2013).

► La lecture des aromatogrammes

Les résultats sont exprimés par la zone d'inhibition qui peut être symbolisée par des signes (+) en présence ou (-) en absence de zone d'inhibition selon la sensibilité des souches vis-à-vis des extraits (Benkeblia, 2004).

2.6. Evaluation de l'activité antioxydante

Afin d'évaluer l'activité antioxydante des composés phénoliques des margines étudiées *in vitro*, des essais en triplicata ont été réalisés pour chaque échantillon (le test de DPPH).

2.6.1. Mode opératoire

Le protocole expérimental utilisé est celui de (Brand-Williams et al., (1995)). Une surface de 1 cm² de films préparés à base d'extraits est ajoutée à 1 ml de la solution éthanolique de DPPH (0,4g % V/V). Après agitation au vortex le mélange a été laissé à l'obscurité pendant 30 mn. Les absorbances (DO) sont lues à 517 nm. Les concentrations des composés phénoliques utilisés varient selon les extraits. Les résultats de l'activité sont exprimés en pourcentage d'inhibition estimée selon l'équation ci-dessous (Talbi et al, 2015).

%d'activité anti radicalaire = [(Abs contrôle – Abs échantillon) / Abs contrôle]x100

-Abs contrôle : Absorbance de la solution de DPPH ;

-Abs échantillon : Absorbance de l'extrait.

3. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'interaction entre la composante électrique du rayonnement incident et les moments dipolaires des groupes chimiques qui composent l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode vibrationnel. Ainsi, la spectroscopie infrarouge renseigne sur la nature des radicaux et leur environnement chimique. Cette technique est utilisée dans le cadre de la caractérisation structurale des films plastifiés. L'appareillage utilisé pour le laminage des films était un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), (spectromètre PERKIN ELMER FT-IR modèle SPECTRUM 1000).

II. Résultats et discussions

2.1. Les films élaborés et leurs caractéristiques

A travers cette étude, nous avons réussi à formuler des films à base de différentes substances naturelles et à noter certaines de leurs caractéristiques de les caractériser comme sont illustrées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7. Les différentes photographies des films élaborés et leurs caractéristiques.

Noms des films	Photographies	Caractéristiques				
		Aspect visuel	Texture	Déformabilité	Solubilité	Odeur
Film à base de GLY		Invisible	Lisse	Très bonne	Bonne	Absence
Film à base d'EMA + GLY		Couleur jaune transparente	Lisse	Bonne	Bonne	Forte
Film à base d'EM + GLY		Couleur marron orangé	Lisse	Bonne	Bonne	Forte
Film à base du SNEMA+ GLY		Couleur orange	Lisse	Bonne	Bonne	Forte
Film à base d'HEMA+GLY		Invisible	Lisse	Très bonne	Bonne	Moyenne
Film à base d'HEM + GLY		Invisible	Lisse	Très bonne	Bonne	Moyenne
Film à base d'HTE + GLY		Invisible	Lisse	Très bonne	Bonne	Moyenne
Film à base d'HT+ GLY		Invisible	Lisse	Très bonne	Bonne	Moyenne
Film à base d'EP		Invisible	Lisse	Très bonne	Bonne	Forte
Film à base d'EP + GLY		Couleur jaune transparente	Lisse	Très bonne	Bonne	Forte

Il a été également noté que :

- Les films à base de glycérol et des huiles ont des résidus huileux sur la surface ;
- Les films à base de glycérol et des huiles sont transparents ;
- Le film à base de glycérol et de l'extrait de margines est plus foncé par rapport aux films à base de glycérol et de l'extrait de margines acidifiées ;
- Les films à base des extraits de margines et des extraits de propolis ont une forte odeur.

2.2. Evaluation de l'activité antimicrobienne des films à base d'extraits de substances naturelles

L'évaluation du potentiel antimicrobien des films est réalisée sur plusieurs microorganismes. La sensibilité des germes vis-à-vis des films est exprimée par l'apparition des zones d'inhibition relatives aux différentes souches testées qui sont présentées dans le tableau 8 (Benkeblia, 2004).

Tableau 8. Résultats des tests de l'activité antimicrobienne des films à base de divers extraits par différentes souches testées.

Films Souches	GLY	EP	HT	HTE	HTE +	HT +	EP +
					GLY	GLY	GLY
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	-	-	+	-	+	-	-
<i>Bacillus cereus</i> ATCC 14579	+	+	+	+	+	+	+

L'activité antibactérienne est notée positive ou négative selon, respectivement la présence ou l'absence de zones d'inhibition autour des disques formés par les films biodégradables contenant les substances naturelles ou les extraits vis-à-vis des bactéries testées en comparant au disque d'antibiotique au centre de la boîte comme sont présentées dans les figures 9 et 10. Les résultats ont révélé que la bactérie *Bacillus cereus* ATCC 14579 est sensible à tous les films. Quant à *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, celle-ci s'est avérée sensible aux films à base de l'huile de tournesol et l'huile de tournesol epoxydée + glycérol, et résistante aux autres.

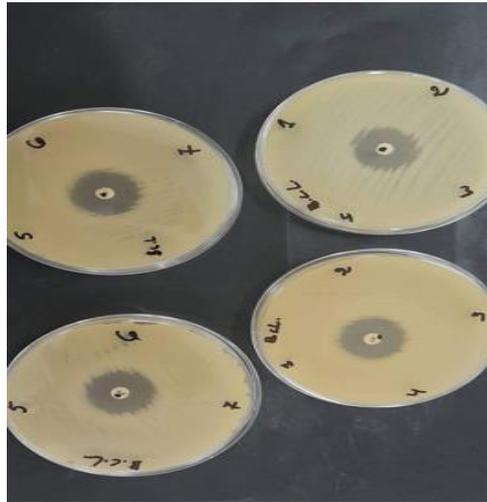


Figure 9. Evaluation de l'activité antimicrobienne des films contre *Bacillus cereus* ATCC 14579.



Figure 10. Evaluation de l'activité antimicrobienne des films *Staphylococcus aureus* ATCC 25923.

2.3. Evaluation de l'activité antioxydante des films à base des extraits de substances naturelles

Les substances naturelles et les extraits ont été choisis pour la présente partie expérimentale et sur la base des résultats obtenus par différents chercheurs (Gueboudji et al., 2021). Il faut signaler qu'une simple observation et modification de la solution de DPPH, après avoir ajouté les films préparés, permet de constater des changements de couleurs avec les films à base de substances huileuses (l'huile de l'extrait de margines, l'huile de l'extrait de margines acidifiées

et l'huile de tournesol epoxydée) et d'extraits phénoliques (margines, margines acidifiées et le surnageant de l'extrait de margines acidifiées) avec une disparition de la couleur violette de DPPH passant du violet au jaune, Cependant le DPPH sans ajout de films ne présente aucune de couleur (figure 11) (Talbi *et al*, 2015).

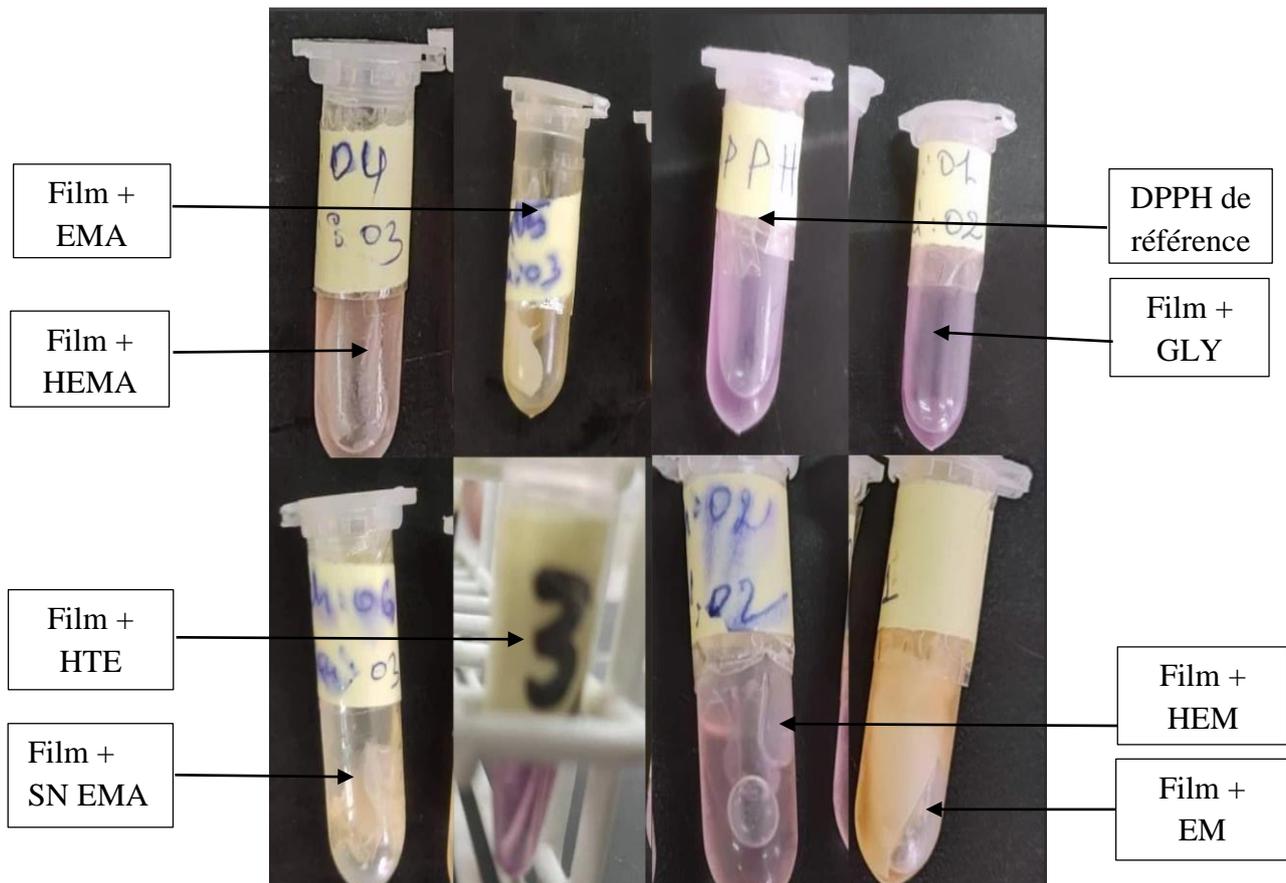


Figure 11. Changement de couleur de la solution de DPPH représentant le résultat positif de l'activité antioxydante des films (EMA : extrait de margines acidifiées), (HEMA : huile de l'extrait de margines acidifiées), (HTE : huile de tournesol epoxydée), (SN EMA : surnageant de l'extrait de margines acidifiées), (GLY: glycérol), (HEM: huile de d'extrait margines) et (EM: extrait de margines).

La figure ci-dessous représente l'activité antioxydante des films biodégradables exprimée en pourcentage d'inhibition du DPPH.

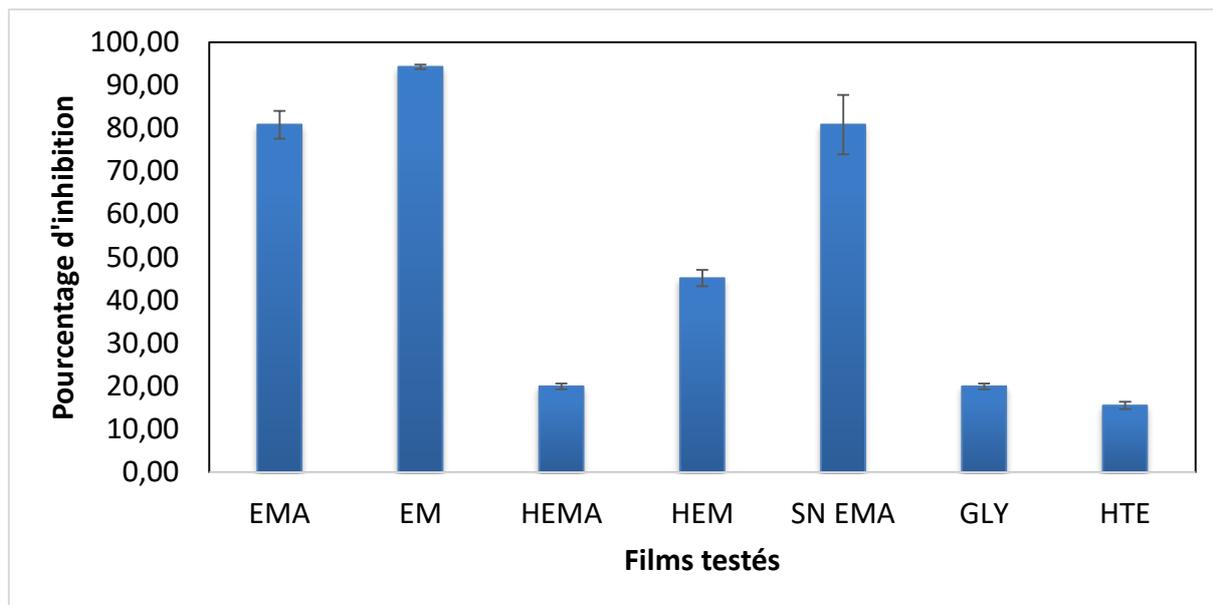


Figure 12. Activité antioxydante des films biodégradables exprimée en pourcentage d'inhibition du DPPH (EM : film à base de glycérol et d'extrait de margines), (SN EMA : film à base de glycérol et du surnageant d'extrait de margines acidifiées), (EMA : film à base de glycérol et d'extrait de margines acidifiées), (HEM : film à base de glycérol et d'huile de l'extrait de margines), (HEMA : film à base de glycérol et d'huile de l'extrait de margines acidifiées), (GLY : film à base de glycérol) et (HTE : film à base de Glycérol et d'huile de tournesol epoxydée).

Les résultats ont montré une importante activité antioxydante qui est de 94,28% pour le film à base de glycérol et de l'extrait de margines. Ces résultats sont en accord avec les travaux de **(Bouaziz et al., 2008)** qui ont pu démontrer des résultats aussi satisfaisants.

Pour le film contenant le glycérol et le surnageant de l'extrait de margines acidifiées et le film à base de glycérol et l'extrait de margines acidifiées ont une activité antioxydante élevée, qui sont à l'ordre de 80,86% et 80,82%.

Quant au film contenant le glycérol et l'huile de l'extrait de margines, celui-ci a donné une activité antioxydante moyenne de 45,16%. Par contre, les films à base de glycérol, glycérol et l'huile de l'extrait de margines acidifiées ont une même valeur d'activité antioxydante de 19,97%. Le film à base de glycérol et l'huile de tournesol epoxydée a montré un faible pourcentage de 15,53%.

En effet, une étude a confirmé la richesse des extraits (margines) en composés phénoliques naturels qui sont des capteurs puissants des radicaux libres, qui présentent ainsi un bon pouvoir antioxydant **(Fki et al., 2005)**.

2.4. Résultats d'analyse par Spectrophotométrie Infrarouge

A. Extrait de margines

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 13 identifie un certain nombre de bandes caractéristiques de l'EM, et que nous avons résumé dans le tableau 9 (Guillen et Cabo, 1997).

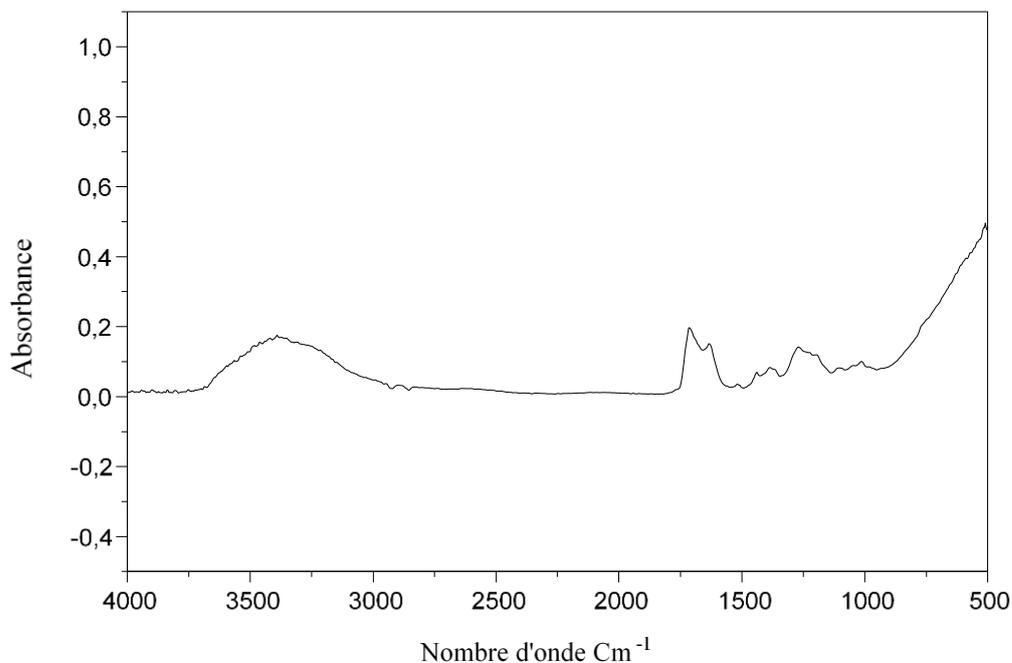


Figure 13. Le spectre infrarouge d'extrait de margines.

Tableau 9. Fréquences caractéristiques des groupements organique de l'extrait de margines.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3399,88	- Elongation de la liaison OH
- 1712.79	- Elongation de la liaison C=O des cétones.
- 1635. 64	- Elongation de la liaison C=C.
- 1438.90	- Elongation de -CH ₂ .
- 1384.8	- Elongation des C-H saturés.
- 1269 .16	- Elongation des C-O-C.

B. Extrait de margines acidifiées

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 14 identifie un certain nombre de bandes caractéristiques d'EMA, et que nous avons résumé dans le tableau 10 (Guillen et Cabo, 1997).

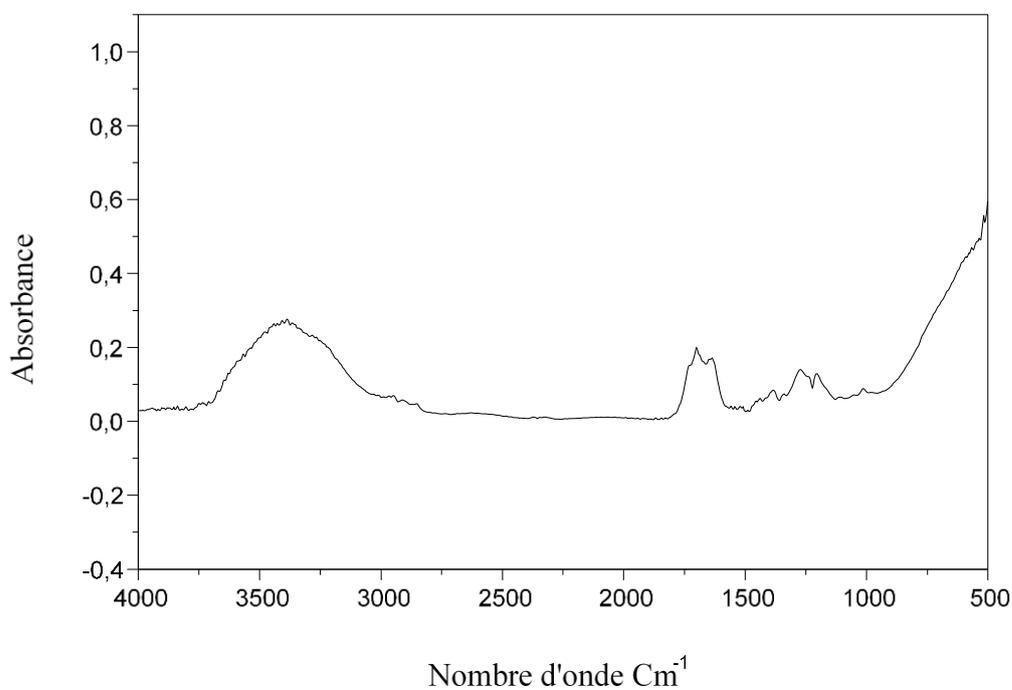


Figure 14. Spectre infrarouge d'extrait de margines acidifiées.

Tableau 10. Fréquences caractéristiques des groupements organiques d'EMA.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3387.00	- Elongation de la liaison OH
- 1701.22	- Elongation de la liaison C=O des cétones.
- 1384.89	- Elongation des -CH ₃
- 1273.02	- Elongation de la liaison O-H
- 1203.58	- Elongation de la liaison C-O

C. Film à base d'extrait de margines

Le spectre infrarouge illustré dans la figure 15 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base d'EM, que nous avons résumé dans le tableau 11 (Guillen et Cabo, 1997).

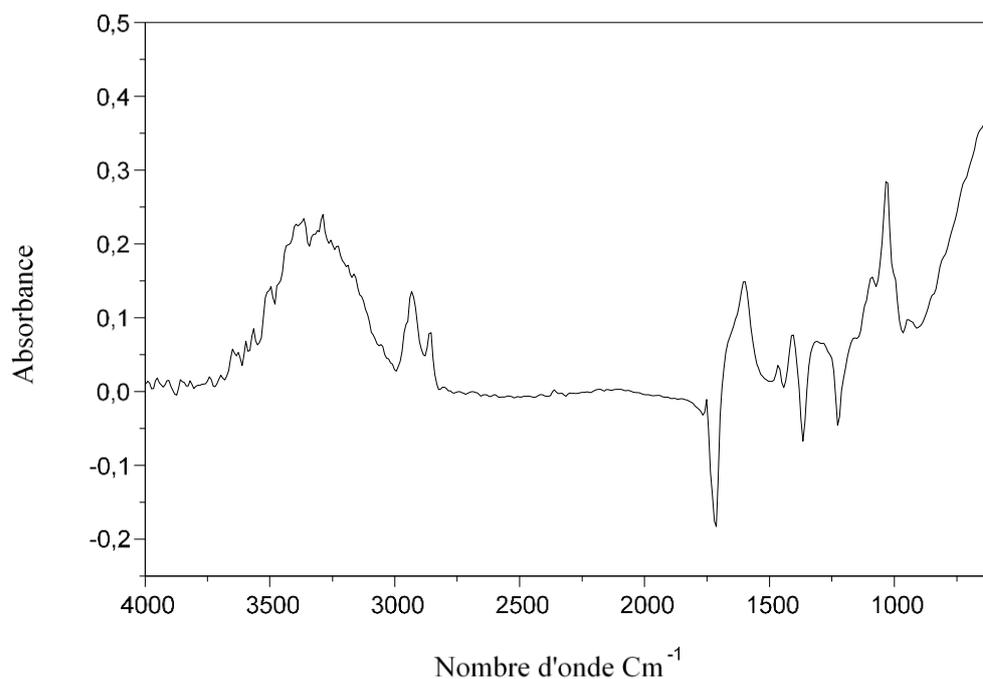


Figure 15. Spectre infrarouge du film à base d'extrait de margines.

Tableau 11. Fréquences caractéristiques des groupements organique du film à base de l'extrait de margines.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3741,90- 3595,31	- Elongation de la liaison O-.H
3564,45 -3286,70.	- Elongation des -CH ₃
- 2931,80	- Elongation des -CH ₂
- 2854,65 – 1438,90	- Elongation de la liaison de C=C
- 1597,06	- Déformation hors du plan (-CH=CH-).

D. Film à base d'extrait de margines acidifiées

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 16 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base d'EMA, que nous avons résumé dans le tableau 12 (Guillen et Cabo, 1997).

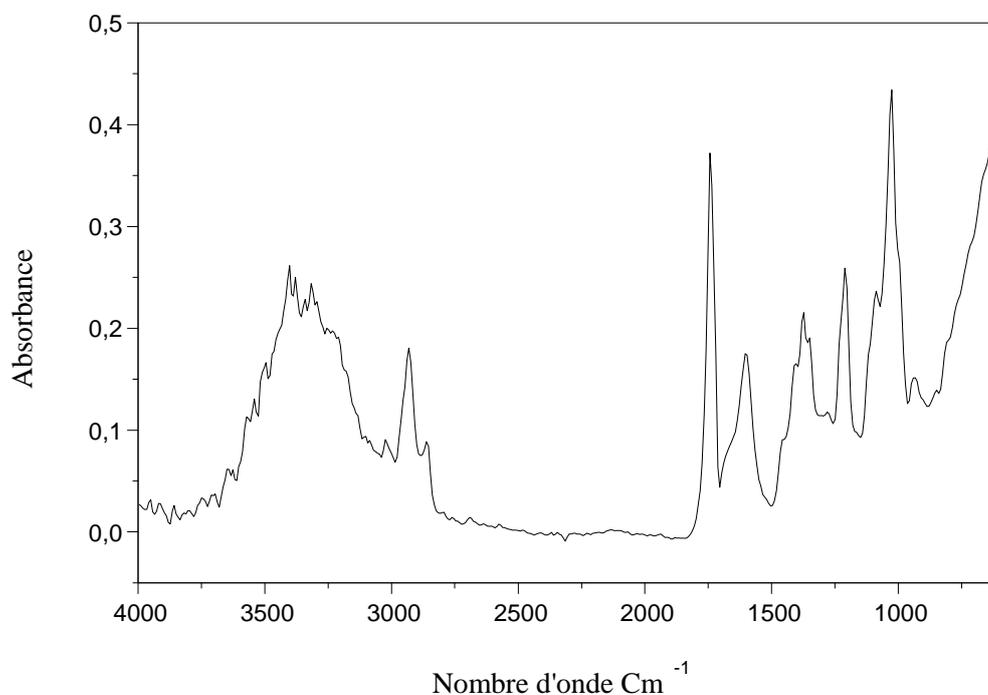


Figure 16. Spectre infrarouge du film à base d'extrait de margines acidifiées.

Tableau 12. Fréquences caractéristiques des groupements organique du film à base de l'extrait de margines acidifiées.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3741,90- 3595,31	- Elongation de la liaison O-H.
3564,45 -3286,70.	- Elongation des -CH ₃
- 2931,80	- Elongation des -CH ₂
- 2854,65 – 1438,90	- Elongation de la liaison de C=C
- 1597,06	- Déformation hors du plan (-CH=CH-)

La figure 17 représente la superposition des différents spectres relatifs aux extraits de margines, nous constatons :

- L'augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques des groupements O-H dans le cas des films contenant l'extrait de margine et l'extrait de margine acidifié ;
- L'apparition de deux nouvelles bandes localisées à 2931,80 et 2854,65 cm^{-1} dans le cas des films contenant l'extrait de margine et l'extrait de margine acidifié ;
- La disparition de la bande localisée à 1438,90 cm^{-1} dans le cas des films contenant l'extrait de margine et l'extrait de margine acidifié. Ces modifications sont probablement dues à l'interaction des différents additifs au cours de la préparation des films.

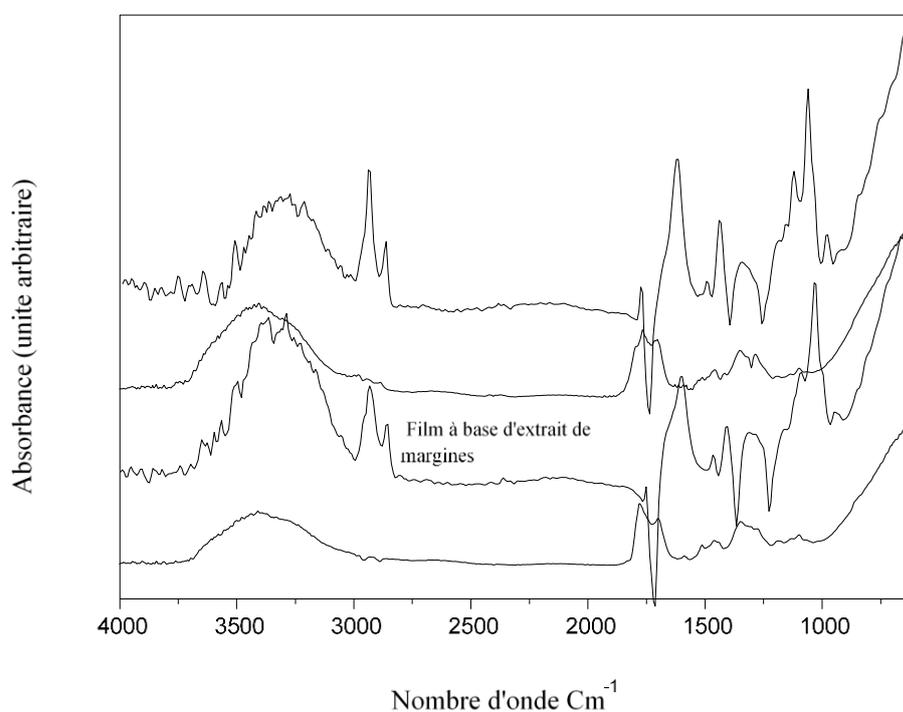


Figure 17. Spectres infrarouges des extraits et des films de margines.

E. L'huile de tournesol epoxydée

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 18 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol, et que nous avons résumé dans le tableau 13 (Lardjane, 2021).

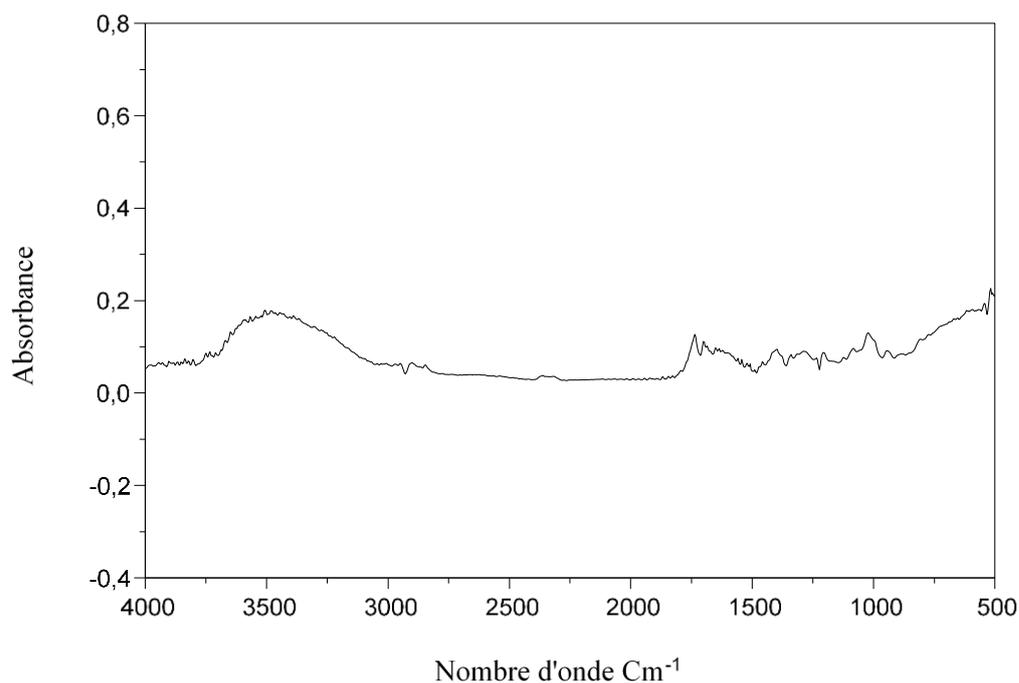


Figure 18. Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée.

Tableau 13. Fréquences caractéristiques des groupements organiques de l'huile de tournesol époxydée.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3468	- C = O (ester)
- 30333	- CH époxyde, = C – H (Cis)
- 2919	- Elongation de la liaison -
- 2855	CH -
- 1747	- Elongation de la liaison -
- 1460	CH –
- 1378	- C = O (ester)
- 1238	- CH ₂ - (méthylène)
- 1163	- - CH ₃ (méthyle)
- 1101	- -C – O (époxyde), - CH ₂ -

F. Film à base de l'huile de tournesol epoxydée.

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 19 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base de l'HTE, et que nous avons résumé dans le tableau 14 (Guillen et Cabo, 1997).

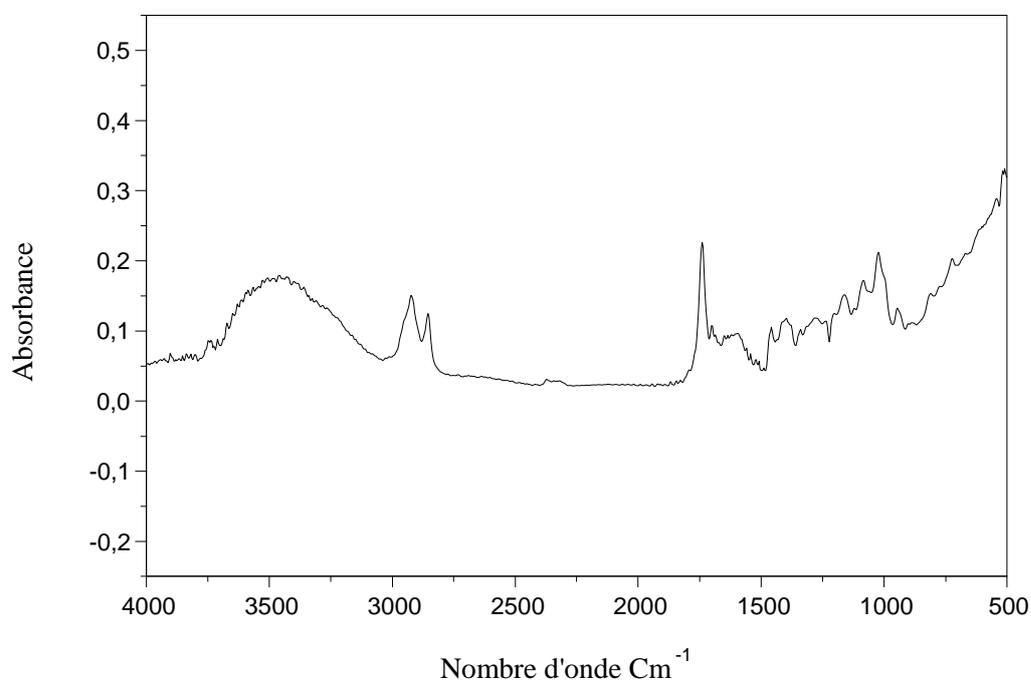


Figure 19. Spectre infrarouge du film à base d'huile de tournesol epoxydée.

Tableau 14. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de l'huile de tournesol epoxydée.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3033	- CH époxyde, = C – H (Cis)
- 2924,09 - 2854,65	- Elongation des -CH ₂
- 1739,79 - 1701,22	- Elongation de la liaison C=O (ester).
- 1458,18	- Elongation des- CH ₃ (méthyle)
- 1396,46	- Elongation de la liaison C-O (époxyde)
- 1161,15	- Elongation de la liaison C-O(ester)

La figure 20 représente le spectre du film à base de l'huile de tournesol epoxydée ainsi que le spectre de cette dernière. Nous remarquons l'augmentation de toutes les bandes caractéristiques dans le cas du film préparé. Cette modification est due à l'effet plastifiant de l'huile de tournesol epoxydée (**Benaniba, 2008**).

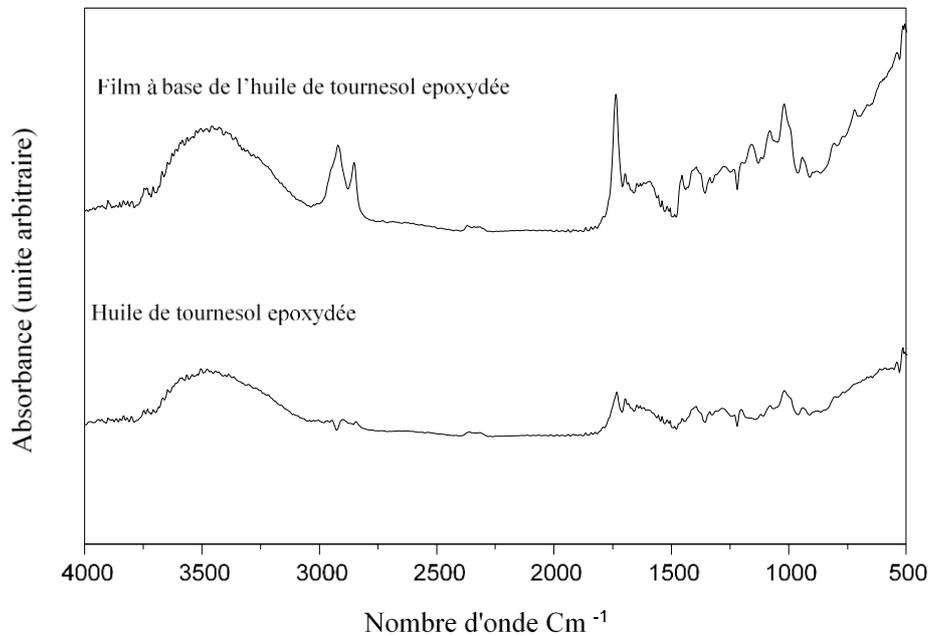


Figure 20. Spectres infrarouge de l'huile de tournesol epoxydée et du film à base d'huile de tournesol epoxydée.

G. Film à base de glycérol

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 21 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base de GLY, et que nous avons résumé dans le tableau 15 (**Hesse et al, 1997 ; Krimm et al ,1997**).

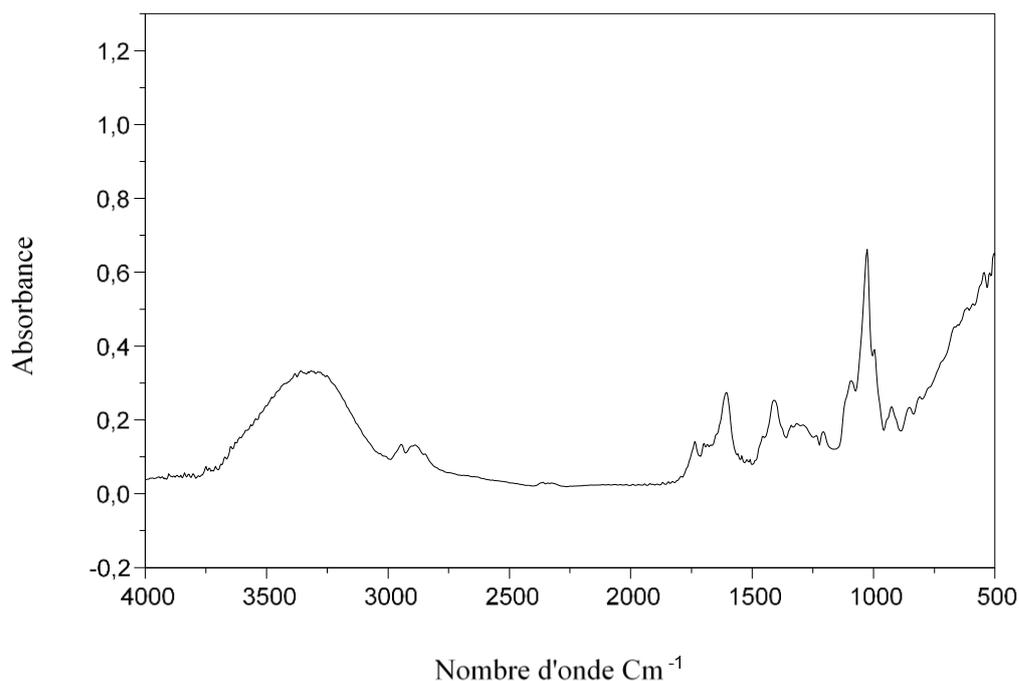


Figure 21. Spectre infrarouge de film à base de glycérol.

Tableau 15. Fréquences caractéristiques du groupement organique du film à base de glycérol.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3749,62	- Elongation de la liaison O-H (hydroxyle).
- 2943,37 – 2889,37	- Elongation des C-H
- 1408,04 -995,27 -925,83 852,54	- Déformation hors du plan (C-H)

H. Film à base d'extrait de propolis

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 22 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base de l'EP, et que nous avons résumé dans le tableau 16 (Guillen et Cabon, 1997).

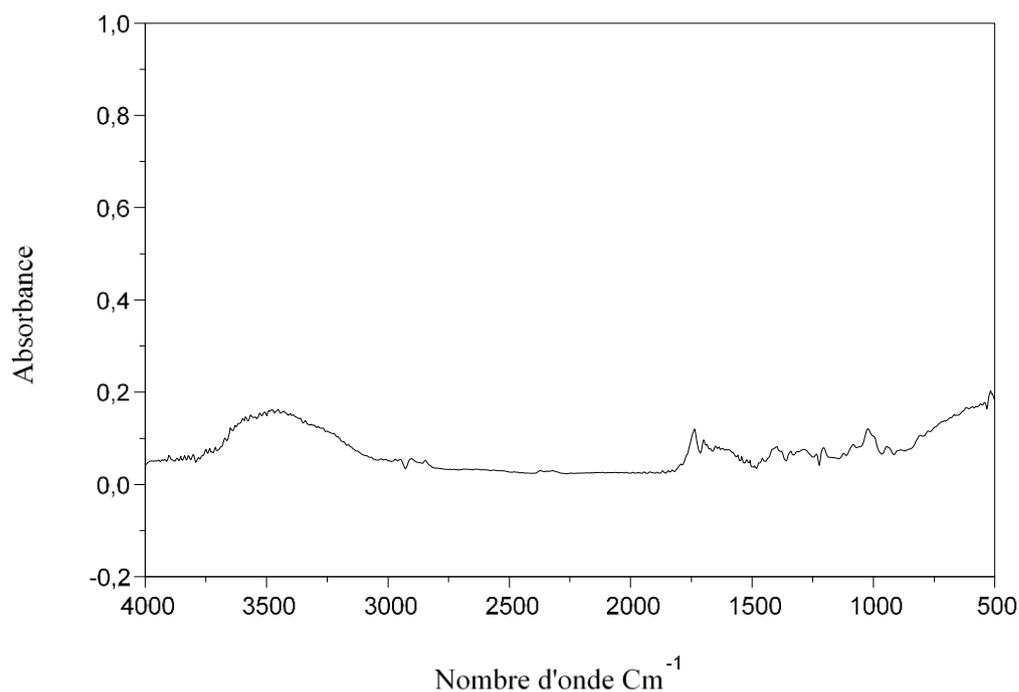


Figure 22. Spectre infrarouge du film à base d'extrait de propolis.

Tableau 16. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de d'extrait de propolis

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 1735,93	- C=O
- 1697,36	- Elongation de la liaison – CHO (aldéhyde)
- 1284,59	- Elongation de la liaison O-H
- 1203,58	- Elongation de la liaison C-O des esters
- 1022,27	- Elongation de la liaison C-O des alcools (primaire).

I. Film à base d'extrait de propolis et de glycérol.

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 23 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base de l'EP + GLY, et que nous avons résumé dans le tableau 17 (Guillen et Cabo, 1997).

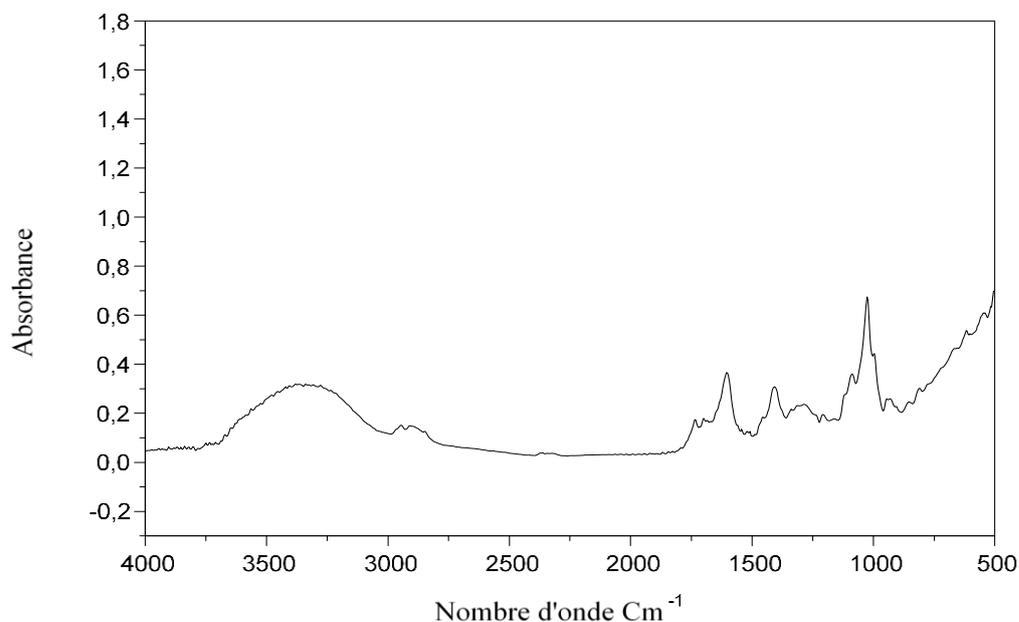


Figure 23. Spectre infrarouge du film à base de l'extrait de propolis et de glycérol.

Tableau 17. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de l'extrait de propolis et de glycérol.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 2947,23	- Elongation des -CH ₃
- 1735,93	- C-O ester
- 1697,36	- Elongation de la liaison C=O des cétones.
- 1604,77	- Déformation hors du plan (C-H)
- 1408,04- 995,27- 929,69	- Elongation de la liaison C-O des alcools (primaire)
852,54 - 810,10	
- 1087,85 1026,13	

La figure 24 représente la superposition des spectres des films contenant le glycérol et l'extrait de propolis, les résultats montrent la présence de tous les groupements fonctionnels de la propolis et le glycérol dans les films préparés, avec une variation faible de l'intensité des différentes bandes caractéristiques.

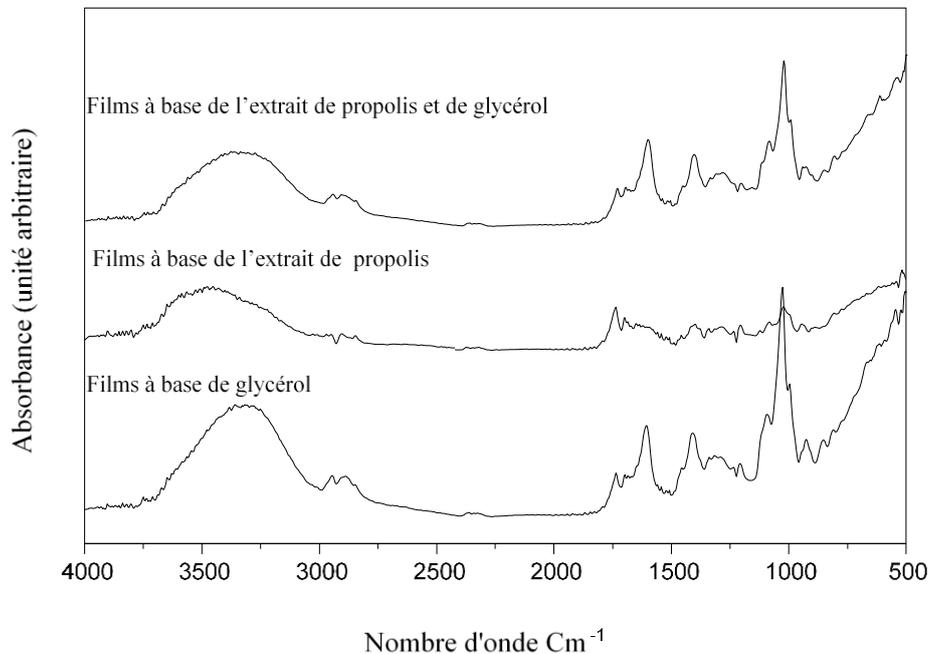


Figure 24. Spectres infrarouges à base de l'extrait de propolis et de glycérol.

J. Film à base de l'huile de l'extrait de margines

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 25 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base l'HEM, et que nous avons résumé dans le tableau 18 (Guillen et Cabo, 1997).

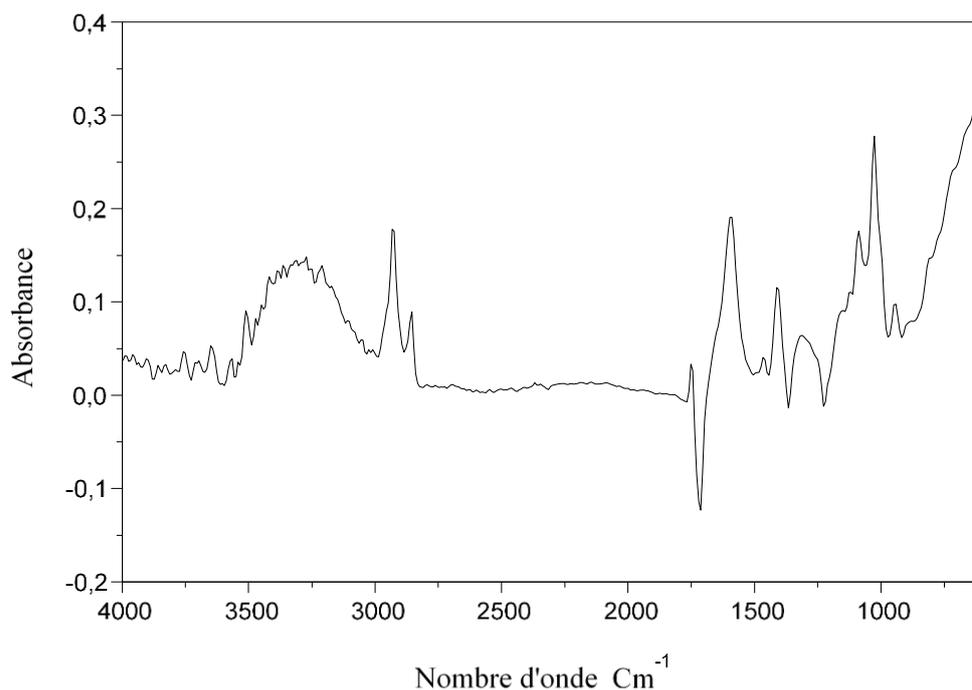


Figure 25. Spectre infrarouge du film à base d'huile de l'extrait de margines.

Tableau 18. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de l'huile de l'extrait de margines.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
3757,33-3564,45	- Elongation de la liaison O-H
3510,45-3363,86	
3209,55- 1411,89	- Elongation des -CH ₃
- 2931,80 -	
- 2854,65- 1465,90	- Elongation des -CH ₂
- 1751,36-1589,34	- Elongation de la liaison C=O des cétones
- 1311,59 -941,26	- Déformation hors du plan (-CH=CH-).

K. Film à base de l'huile de l'extrait de margines acidifiées

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 26 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base de HEMA, et que nous avons résumé dans le tableau 19 (Guillen et Cabo, 1997).

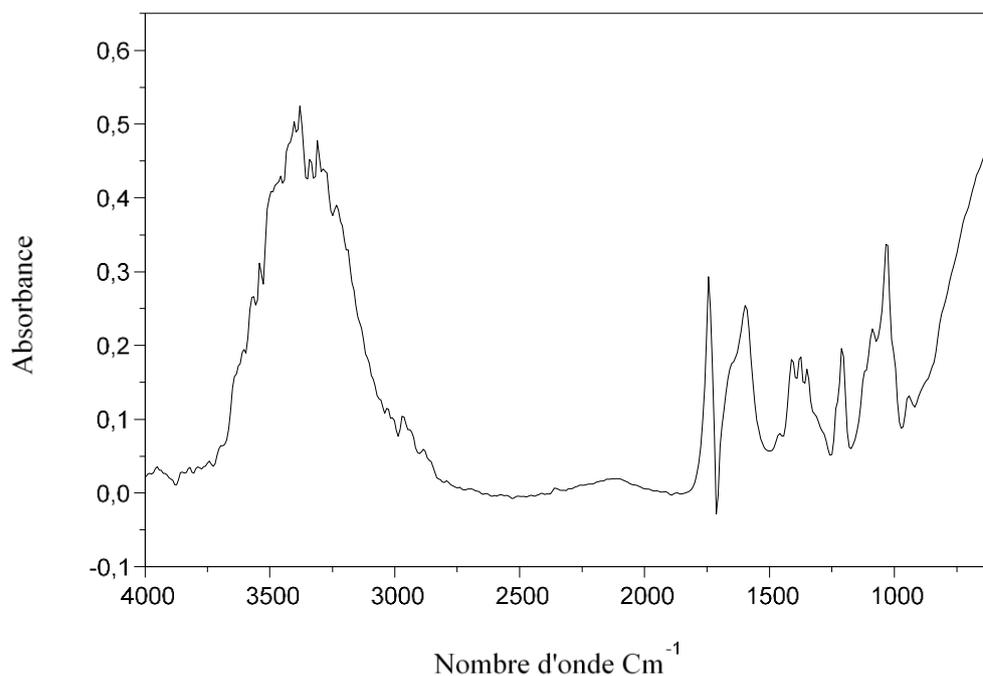


Figure 26. Spectre infrarouge du film à base d'huile de l'extrait de margines acidifiées.

Tableau 19. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base de l'HEMA.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3541,31	- Elongation de la liaison O-H
- 3379,29 -3340,71 -3317,56	- Elongation de la liaison O-H
- 2931,80 - 2862,36.	- Elongation des CH ₃
- 1743,65	- Elongation de la liaison C=O des cétones.
- 1373,32	- Elongation de la liaison C-H (Ramifié)

L. Film à base de surnageant de l'extrait de margines acidifiées.

Le spectre infrarouge illustré sur la figure 27 identifie les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du film à base du SN EMA, et que nous avons résumé dans le tableau 20 (Guillen et Cabo, 1997).

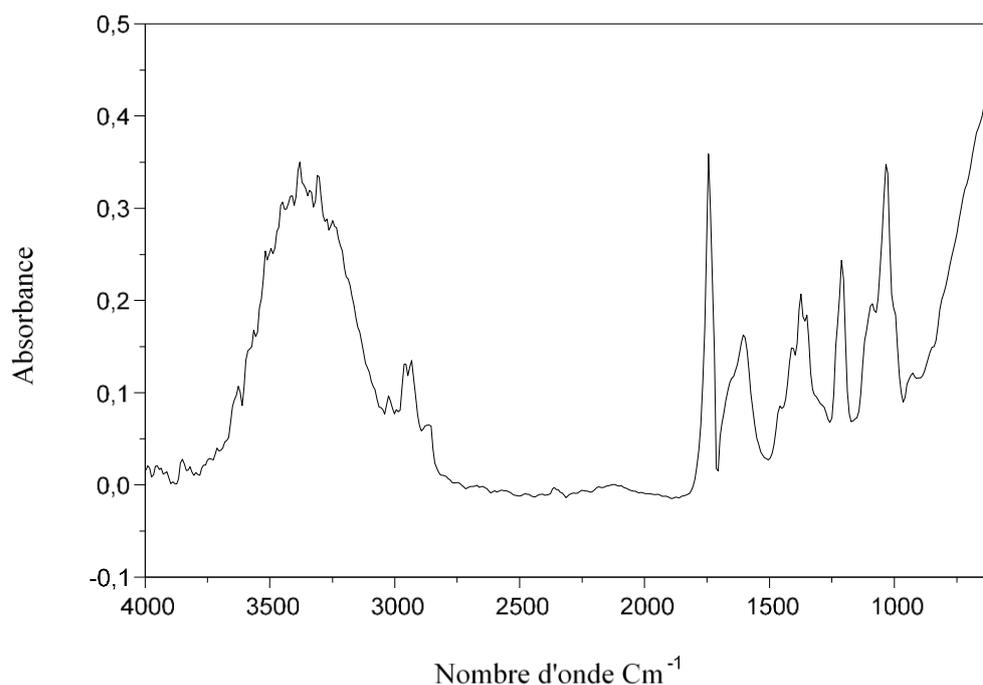


Figure 27. Spectre infrarouge du film à base du surnageant de l'extrait de margines acidifiées.

Tableau 20. Fréquences caractéristiques des groupements organiques du film à base du surnageant de l'extrait de margines acidifiées.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
- 3626,17-3379,29 3309,85 -3248,13	- Elongation de la liaison O-H (phénol).
- 3024,38	- Déformation hors du plan (-CH=CH-).
- 2962,66- 2931,80	- Elongation des -CH ₃
- 1743,65-1604,77	- Elongation de la liaison C=O des cétones
- 1373,32	- Elongation des -(CH ₃) ₂ -

La figure 28 représente la superposition des spectres des films contenant l'huile et le surnageant de l'extrait de margine. Nous avons enregistré l'augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques des groupements O-H dans le cas des films à base du surnageant des extraits de margine, et ainsi que l'huile de l'extrait de margines acidifiées.

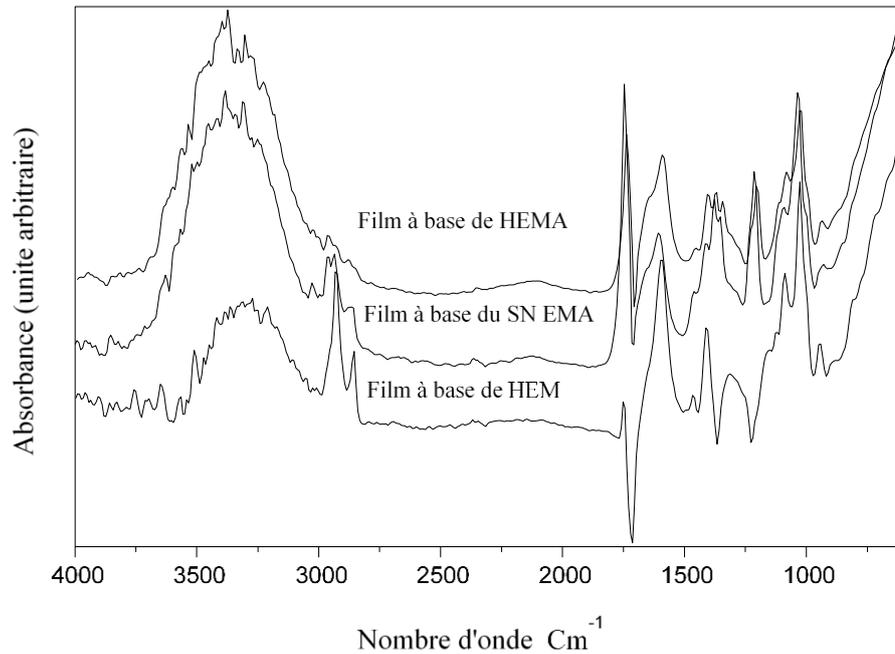


Figure 28. Spectres infrarouge des films à base du surnageant et l'huile de l'extrait de margines.

Conclusion

Les matières plastiques soulèvent des problèmes liés à l'environnement, à la santé ainsi qu'à la gestion des matières résiduelles. Au cours des dernières années, les problèmes environnementaux sont de plus en plus préoccupants. La pollution par les plastiques a connu une prise de conscience croissante ces dernières années, et de nombreuses études révèlent les effets néfastes du plastique sur nos économies, la santé humaine et la faune sauvage, en particulier dans les océans. Des articles en plastique comme des sacs provisions ou les emballages alimentaires qui ne sont pas correctement éliminés finissent souvent dans les rivières ou sur les rives avant d'atteindre l'océan.

Afin de pallier ces problèmes de pollution et de toxicité, de nos jours, les chercheurs se focalisent sur la valorisation de la biomasse et des coproduits agricoles en vue de les exploiter comme matières premières écologiques. Dans ce contexte, le présent travail a été mené dans le but d'élaborer des films bioactifs.

Au cours de cette étude, suivant le protocole décrit par **You Luo et al., (2019)**, nous avons réussi à formuler des films bioactifs à base de substances naturelles (extrait de propolis et des margines et l'huile de tournesol) utilisées comme additifs bioactifs et/ou plastifiants. D'après l'aspect visuel des différents films obtenus, nous avons noté des textures lisses sans ou avec des résidus d'huile sur la surface des films à bases des huiles de margines et de tournesol. Leurs déformabilités et leurs solubilités dans l'eau sont également observées.

L'étude de l'activité antibactérienne des films sur deux souches bactériennes a permis de révéler leurs résistances ou leurs sensibilités aux films.

Ensuite, l'étude de l'activité anti oxydante des films à base d'extraits de margines a manifesté leurs richesses en composés phénoliques naturels lesquels présentent un bon pouvoir antioxydant qui est de l'ordre de 94,28%, 80,68% et 80,82%.

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge indique que:

- Les films à base des extraits de margines sont plus riches en phénols O-H par rapport aux extraits qui sont probablement dues à l'interaction des différents additifs au cours de la préparation.
- Les groupements fonctionnels présents dans les films à base de glycérol et d'extrait de propolis sont les mêmes.
- L'augmentation de toutes les bandes caractéristiques du film en comparant avec l'huile avant incorporation, qui est expliqué par l'effet plastifiant de l'huile de tournesol epoxydée.

Conclusion

Les résultats auxquels est parvenu cette étude sont encourageants et mérites d'être approfondis. A cet effet, il convient de réaliser une étude complémentaire pour optimiser les différentes formulations en vue d'améliorer leurs propriétés physicochimiques et biologiques.

D'autres techniques analytiques pourraient être utilisées telles que la chromatographie sur gel perméable (GPC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Une caractérisation morphologique au microscope électronique à balayage (MEB) des films préparés, serait aussi intéressante à effectuer.

- **Aggoun Arhab**, 2016. Caractérisation De La Composition En Microconstituants Des Margines Issues De La Production Oléicole Et Utilisabilité Comme Complément Dans La Ration Chez La Vache Laitière. Thèse De L'université Frères Mentouri Constantine. P209.
- **Al Mahdi Rawaa**, 2006. Mise Au Point Et Caractérisation De Films Comestibles A Base De Polysaccharides Et De Matières Grasses. Institut National Polytechnique De Lorraineecole Nationale D'agronomie Et Des Industries Alimentaires.P160.
- **Anderson Abel De Souza Machado ; Werner Kloas ; Christiane Zarfl ; Stefan Hempel ; Matthias C ; Rillig**, 2018. Microplastics As An Emerging Threat To Terrestrial Ecosystems. *Global Change Biology*. Vol 10. P1111.
- **Anonyme**, 2006. Différents Types De Matières Plastiques. Dossier Enseignant. « Voyage En Industrie » Cap Sciences.
- **Anonyme**, 2014. Matières Plastique – Généralités. Schiltz. (F1920).
- **Bankova ; Vassya S ; Solange L ; De Castro Maria C ; Marcucci**, 2000. Prpolis : Recent Advances In Chemistry And Plant Origin. *Apidologie*, N°31. P3-15.
- **Belay Zinash A ; Caleb Oluwafemi J**, 2016. Modelling Approaches For Designing And Evaluating The Performance Of Modified Atmosphere Packaging (Map) Systems For Fresh Produce. *Food Packaging And Shelf Life*, Vol 10. P 1-15.
- **Ben Abdallah R ; Frikha D ; Maalej S ; Sassi S**, 2019. Evaluation In Vitro De L'activité Antibactérienne Et Antifongique De Quatre Espèces Algales Marines J.I. M. Sfax, N°31.P38-44.
- **Ben Romdhane H**, 2012. Les Mécanismes Réactionnels : Les Cahiers De Chimie Organique Pour Les Etudiants En Licences Fondamentales Ou Appliquées. Faculté Des Sciences De Tunis .P8.
- **Benaniba M.T;Belhaneche-Bensemra .N; Gelbard G**, 2008. Epoxidation Of Sunflower Oil With Peroxoacetic Acid In Presence Of Ion Exchange Resin By Various Processes. *Energy Education Science And Technology*. Vol 21. P 71-82.
- **Benbettaib N ; Karbowskiak T ; Debeaufort F**, 2017. Film Comestibles Bioactifs Pour Les Applications Alimentaires : Influence Des Composés Bioactifs Sur La Structure Et Les Propriétés Du Film.
- **Benkeblia N**, 2004. Antimicrobial Activity Of Essential Oil Extracts Of Various Onions (*Allium Cepa*) And Garlic (*Allium Sativum*). *Lebensm-Wiss U. Technol*. Vol37. P263-268.

- **Benouali D**, 2006. Analyses Alimentaires. Contrôle De Qualité, Faculté De Chimie, Département De Chimie Physique, Usto-Mb.
- **Bergmann O ; Zdunek S ; Felker A ; Salehpour M ; Alkass K ; Bernard S ; Sjostrom ; Szewczykowska M ; Jackowska T ; Dos Remedios C**, 2015. Dynamique De La Génération Et Du Renouveau Des Cellules Dans Le Cœur Humain Cellule. Vol 161. P1566 – 1575.
- **Blanc Mickaël**, 2010. Propriétés Et Usage Médical Des Produits De La Ruche. These De L'université De Limoges.P 144.
- **Bode H. B ; Kerkhoff K ; Jendrossek D**, 2001. Bacterial Degradation Of Natural And Synthetic Rubber. *Biomacromolecules*. Vol2 (1). P295-303.
- **Boisard Séverine**, 2017. Caractérisation Chimique Et Valorisation Biologique D'extraits De Propolis. Université D'angers (Nantes Angers Le Mans). N°1426.
- **Bouaziz Mohamed ; Fki Ines ; Jemai Hedya ; Sayadi Sami ; Mohamed Ayadi**, 2008. Effect Of Stronge On Refined And Husk Olive Oils Composition : Stabilization By Additif Of Natural Antioxydants Fromchemlali Olive Leaves. *Food Chemistry*. Vol 108. P253-262.
- **Bouchareb Badra**, 2018. Etude De L'utilisation De L'huile De Tournesol Epoxydée Comme Plastifiant Du Pvc. Mémoire De L'université Ferhat Abbas-Setif Ufas (Algerie). P 111.
- **Boudet Alain**, 2003. Polymères Leurs Structures Et Leurs Propriétés. Dr En Sciences Physiques. P 9.
- **Boutabia Lamia ; Telailia Salah ; Bouguetouf Ismail ; Guenadil Faouzi ; Chefrou Azzedine**, 2016. Composition Chimique Et Activité Antibactérienne Des Huiles Essentielles De Rosmarinus Officinalis L.De La Région De Hammamet. *Bulletin De La Société Royale Des Sciences De Liège*, Vol 85. P174 – 189.
- **Brand-Williams W ; Cuvelier M.E ;Berset C**, 1995. Utilisation D'une Méthode Radicalaire Pour Evaluer L'activité Anti Oxydante. *Lwt. Food Science And Technology*. Vol 28. P25-30.
- **Calmon-Decriaud A ; Bellon-Maurel V ; Silvestre F**, 1998. Standard Methods For Testing The Aerobic Biodegradation Of Polymeric Materials. Review And Perspectives, Advances In Polymer Science. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*. Vol 135.P 207-226.

- **Cefrepade**, 2012. Impacts Sur L'environnement Et Sur La Santé Humaine De La Combustion Des Déchets Plastiques. P1-6.
- **Crivello J. V ; Narayan R**, 1992. Epoxidized Triglycerides As Renewable Monomers In Photo -Initiated Cationic Polymerization. American Chemical Society, Vol4. P693- 699.
- **Debeaufort F ; Quezada-Gallo J.A ; Voilley A**, 1998. Edible Films And Coatings : Tomorrow's Packagings A Review. *Cri. Rev. Food Sci.* Vol 38. P 299-313.
- **Dermeche S ; Nadour M ; Larroche C ; Moulti-Mati F ; Michaud P**, 2013. Déchets Des Margines : Caractérisations Biochimiques Et Stratégies De Valorisation. *Biochimie Des Procédés.* Vol 48. P1532–1552.
- **Draget Kurt Ingar ; Olav Smidsrod ; Gudmund Skjak-Braek**, 1994. Alginic Acid Gels : The Effect Of Alginate Chemical Composition And Mplecular Weight. *Carbohydr Polym.* Vol 25. P 31- 38.
- **Dussud Claire ; Ghiglione Jean-François**, 2014. Biodégradation Des Plastiques En Mer. Société Française d'Écologie, *Regards Et Débats Sur La Biodiversité* N°63.P 1-7.
- **Duval Claude**, 2009. Matière Plastique Et Environnement Recyclage, Valorisation, Biodégradabilité, Ecoconception. Edit 2, Dunod, Paris. P336.
- **El Abbassi Abdelilah**, 2013. Valorisation Des Margines Par Isolement Des, Polyphenols Avec Des Procédés Membranaires De Separation. These De L'université Cadi Ayyad. P 194.
- **Enoki Makiko ; Doi Yoshiharu ; Iwata Tadahisa**, 2003. Oxidative Degradation Of Cis- And Trans-1,4- Polyisoprenes And Vulcanized Natural Rubber With Enzyme-Mediator Systems. *Biomacromolecules.* Vol 4. P 314-320.
- **Eriksson M ; Sodersten E ; Yu Z ; Dalhammar G ; Mohn W**, 2003. Degradation Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons At Low Temperature Under Aerobic And Nitrate-Reducing Conditions In Enrichment Cultures From Northem Soils. *Applied And Environmental Microbiology.* Vol 69. P 275-284.
- **Etienne Serge ; David Laurent** , 2012. Introduction A La Physique Des Polymères. Edit 2, Dunod, Paris. P368.
- **Fang. Z ; Zhao Y ; Warner R D ; Johnson S K.** 2017. Active And Intelligent Packaging In Meat Industry. *Trends In Food Science & Technology.* Vol 61.P 60-71.

- **Faré S ; Petrini P ; Motta A ; Cigada A ; Tanzi M C**, 1999. Synergistic Effects Of Oxidative Environments And Mechanical Stress On In Vitro Stability Of Polyetherurethanes And Polycarbonateurethanes. *Journal Of Biomedical Materials Research*. Vol 45. P 62-74.
- **Fiestas Ros De Ursinos J.A**, 1981. Différentes Utilisations Des Margines. Actes Du Séminaire Internatinal Sur La Valorisation Des Sous-Produits De L'olivier. Organisation Des Nations Unies Pour L'alimentation Et L'agriculture (Fao). Tunisie. P93-110.
- **Fki I ; Allouche N ; Sayadi S**, 2005. The Use Of Polyphenolic Extract, Purified Hydroxytyrosol And 3, 4-Dihydroxyphenyl Acetic Acid From Olive Mill Wasterwater For The Stabilization Of Refined Oils : A Potential Alternative To Synthetic Antioxydants. *Food Chemistry*. Vol 93. P197-204.
- **Florence Potier**, 2021. La Propolis, Propriétés Et Intérêt Thérapeutique. These De L'université De Lorraine (France). P 151.
- **Fontanille M ; Gnanou Y**, 2010. Chimie Et Physico Chimie Des Polymères. Edit 2, Dunod, Paris. P546.
- **Goujon Isabelle** ,2004. Les Alginates, Excipients D'origine Marine Utilisés Dans L'industrie Pharmaceutique : Applications A La Synthèse D'un Gel Chimique. Thèse De Doctorat, l'Université Henri Poincaré - Nancy I. P 156
- **Gregory Mr**, 2009. Environmental Implications Of Plastic Debris In Marine Settings Entanglement, Ingestion, Smothering, Hangers-On, Hitch-Hiking And Alien Invasions. Philosophical Transactions Of The Royal Society B. *Biological Sciences*, Vol 364. P 2013-2025.
- **Groh Ksenia J ; Thomas Backhaus ; Bethanie Carney-Almroth ; Birgit Geueke, Pedro A Inostroza ; Anna Lennquist ; Heather A Leslie ; Maricel Maffini ; Daniel Slunge ; Leonardo Trasande ; Michael Warhurst ; Jane Muncke**, 2019. Overview Of Known Plastic Packaging-Associated Chemicals And Their Hazards. Biodegradable Polymers. *Polish J. Of Environ. Stud.* Vol19. P 255-266.
- **Gu J D**, 2003. Microbial Deterioration Of Synthetic And Biological Polymers Used In Engineering And Construction, In : A. Steinbüchel, Ed. Biopolymers, General Aspects And Special Applications, Wiley-Vch Verlag. *Weinheim, Germany*.Vol 10. P 97-138.

- **Gueboudji Zakia ; Kadi Kenza ; Nagaz Kamel**, 2021. Étude Quantitative Et Activité Antioxydante Des Molécules Bioactives Des Effluents Issues De L'extraction De L'huile D'olive. *Inter. J. Nat. Resour. Env.* Vol 3. P 16-21.
- **Guillen M.D ; Cabo N**, 1997. Infrared Spectroscopy In The Study Of Edible Oils And Fats. *J. Sci.Food Agric*, P5122 -5142.
- **Guthrie Et Al**, 2010. Etude Bibliographique, Les Huiles Végétales. Lyon France.
- **Hamimed Fatiha**, 2016. Elaboration De Billes A Base D'alginat. Etude Rhéologique Et De Comportement. Thèse D'université M'hamed Bougarra – Boumerdes. P127.
- **Hesse M ; Meier H ; Zeeh B**, 1997. Méthodes Spectroscopiques Pour La Chimie Organique, Masson, Paris.P190
- **Jérémie Aucher**, 2009. Etude Comparative Du Comportement Composite A Matrice Thermoplastique Ou Thermodurcissable. Thèse De L'université L'institut National Des Sciences Appliquées De Rouen. P220.
- **Khelili Siham ; Hannou Hakima**, 2016. Etude D'un Nouveau Polymère Biodégradable Issue De L'huile De Tournesol. Mémoire de L'université De Khemis Miliana. P59.
- **Kim D. Y ; Rhee. Y. H**, 2003. Biodegradation Of Microbial And Synthetic Polyesters By Fungi. *Applied Microbiology And Biotechnology*. Vol 61. P 300-308.
- **Kole P. J ; Löhr. A. J ; Van Belleghem F ; Ragas A**, 2017. Wear And Tear Of Tyers : A Stealthy Source Of Microplastics In The Environment. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. Vol 14. P 1265.
- **KRIMM S ; FLOT V. L ; SHIPMAN. J. J ; BERENS A R**, 1997 : Infrared Spectroscopy And Assignment For Polyvinyl Chloride And Deuterated Analogs. *Jornal Of Polymer Science. Part A*, Vol 1. P 2621-2650.
- **Lacoste J ; Carlsson D. J**, 1992. Gamma-, Photo-, And Thermally-Initiated Oxidation Of Linear Low Density Polyethylene A Quantitative Comparison Of Oxidation Products. *Journal Of Polymer Science*. Vol 30. P 493–500.
- **Lambert J**, 2005. Les Huiles Végétales. Thèse De Doctorat, Institut Français Des Huiles Végétales Pures France. P 23
- **Lardjane N ; Hamitouche F ; Habchi Laribi H ; Belhaneche Bensemra N**, 2021. Behavior Study Of New Formulations Based On Plasticized Poly Vinyl Chloride

- Stabilized With Epoxidized Sunflower Oil. *Materials Horizons : From Nature To Nanomaterials, Materials Research And Applications.*
- **Lardjane N ; Belhachene-Bensemra N**, 2020. Impact Study Of New Formulations Based On Plasticized Polyvinyl Chloride (Pvc), *Polymers From Renewable Resources.*, Vol12. P1–16.
 - **Lefaux Sandra**, 2005. Biodégradation De Films Polymères A Usage Agricole : Caractérisation Physico-Chimique Des Résidus Et Identification Biomoléculaire Des Bactéries Actives. Thèse De Doctorat. Université Du Maine - U.F.R. P288.
 - **Leja K ; Lewandowicz G**, 2010. Polymer Biodegradation And Biodegradable Polymers- A Review. *Polish Journal Of Environmental Studies.* Vol 19. P255-266.
 - Les Arguments En Faveur D'une Convention Internationale. Heinrich Boll Stifting, Vol
 - **Levis-Menzi R ; Gaviozzi A ; Riffaldi R ; Falzi L**, 1992. L'épandage Au Champs Des Margines : Effet Sur Les Propriétés Du Sol. *Olivae*, Vol 40. P20-25.
 - **Marcucci Mc**, 1995. Propolis : Chemical Composition, Biological Properties And Therapeutic Activity. *Paidologie.* Vol 26. P83-99.
 - **Nisperos-Carriedo M O**, 1994, Edible Coatings And Films Based On Polysaccharides. In : *Edible Coatings And Films To Improve Food Quality.* Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O. (Eds.) Technomic Publishing Company, Lancaster. P305-335.
 - **Pothet Jean-Paul**, 1998. Emballage Et Environnement. Directeur Général De L'institut Français De L'emballage Et Du Conditionnement (Ifec). P15.
 - **Prasun Kr Et Al**, 2011. Degradable Polythene – Fantasy Or Reality. *Environmental Science And Technology.* Vol 45, P4217-4227.
 - **Raimbault J ; Pilorgé E ; Le Page R ; Berthelemy**, 2007. Les Tournesols S'alignent Ne Tournent Mais Pas Fonds Cartographiques Source Artique, Tous Droits Réservés, Paris. P6.
 - **Rhim J.W ; Perry. K.W**, 2007. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films For Packaging Applications. *Critical Reviews In Food Science And Nutrition.* Vol 47. P 411-433.
 - **Saadi Zoubida**, 2008. Etude De La Dégradation Fongique Des Polymères : Cinétique De Dégradation Des Polymères Et Caractérisation Des Sous-Produits De Dégradation - Etude De L'écotoxicité De Ces Polymères. The. Doc. Université Du Maine - U.F.R. Sciences Et Techniques. P 186.

- **Sapea**, 2020. Biodegradability Of Plastics In The Open Environment. Group Of Chief
- **Sarah-Jeanne Royer ; Sara Ferro'n ; Samuel T Wilson ; David M. Karl**, 2018. Production Of Methane And Ethylene From Plastic In The Environment. *Plos One*. Vol 8. P 13.
- **Sarl. V**, 2001. Utilisation De L'huile De Tournesol Comme Carburant, Presse De New York.
- **Saunders J.H ; Frish K.C**, 1962. Polyurethanes: Chemistry And Technology . Interscience Publisher . P368-375)
- **Saury C**, 2012. Les Matières Plastique Généralité Et Définition. Document De Cours Math Spé Pc. P1-6. Scientific Advisors. Scientific Opinion No.
- **Shang J ; Chai M ; Zhu Y**, 2003. Photocatalytic Degradation Of Polystyrene Plastic Under Fluorescent Light. *Environmental Science And Technology*. Vol 37. P 4494-4499.
- **Simon Nils ; Maro Luisa Schulte**, 2017. En Finir Avec La Pollution Plastique Mondiale : Les Arguments En Faveur D'une Convention Internationale. *Heinrich Boll Stiftung*. Vol 43. P 47.
- **Smith R**, 2005. Biodegradable Polymers For Industrial Applications. Woodhead Publishing Limited, England.
- **Smithers Rapra** ,2011. Nanopolymers Conférence Proceedings. P 172.
Sodium Alginate-Based Green Packaging Films Functionalized By Guava Leaf Extracts And Their Bioactivities. *Materials*. Vol 12. P2923.
- **Swift G**, 1992. Biodegradability Of Polymers In The Environment: Complexities And Significance Of Definitions And Measurements, *Fems Microbiology Letters* . Vol 103. P339-345.
- **Talbi H ; Boumaza A ; El-Mostafa K ; Talbi J ; Hilali A**, 2015. Evaluation De L'activité Antioxydante Et La Composition Physico-Chimique Des Extraits Méthanolique Et Aqueux De La Nigella Sativa L. (Evaluation Of Antioxidant Activity And Physico-Chemical Composition Of Methanolic And Aqueous Extracts Of Nigella Sativa L.). *Mater. Environ*. N°6. P1111-1117.
- **Theagarajan R ; Dutta S ; Moses JA ; Anandharamakrishnan C**, 2019. Alginates For Food Packaging Applications. Chapter 11. In : Shakeel Ahmed (Ed.), *Alginates*. P207–232.

- **Tissandié Charles ; Knapp Yannick**, 2008. Emballage – Environnement, Bilan Et Perspectives. Réalités Industrielles. P27-33.
- **Tolinsky M**, 2010. *Plastics And Sustainability*. Salem, Scrivener Publishing, P 269.
- **Vert M ; Feijen J ; Albertsson A ; Scott G ; Chiellini E**, 1992. *Biodegradable Polymers And Plastics*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge.P301.
- **Vincent 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, Paris. L'université Pierre Et Marie Curie.P270.
- **Webb J S ; Nixon M ; Eastwood I. M ; Greenhalgh M ; Robson G. D ; Handley P. S**, 2000. Fungal Colonization And Biodeterioration Of Plasticized Polyvinyl Chloride. *Applied And Environmental Microbiology*. Vol 66. P3194-3200.
- **Wong D.S ; Camirand W.M ; Pavlath A.E**, 1994. Development Of Edible Coatings For Minimally Processed Fruits And Vegetables. In : *Edibles Coatings And Films To Improve Food Quality*. Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O. (Eds.), Technomic Publishing Company, Lankaster, P65-88.
- **Yabannavar A. V ; Bartha R**, 1994. Methods For Assessment Of Biodegradability Of Plastic Films In Soil, *Applied And Environmental Microbiolog*. Vol 60. P 3608-3614.
- **You Luo ; Haiqing Liu ; Shanzhong Yang ; Jiarui Zeng ; Andzhenqiang Wu**, 2019. Sodium Alginate-Based Green Packaging Films Functionalized by Guava Leaf Extracts and Their Bioactivities, *Materials*. Vol12. P2923.

ANNEXE I. Les différents appareils

Appareils	Références
Spectrophotomètre UV visible	BIOTECH ENGINEERING MANAGEMENT ,CO. LTD (UK), VIS-7220G
Etuve réglée à 37°C	MAMMERT 854 SCHWABACH, MAMMERT
Bain marie	WISEBATH (FUZZY CONTROL SYSTEM)
Agitateur magnétique	VELPSCIENTIFICA, VARIOMAG ELECTRONICUHRER POLY15 NETEZ
Vortex	VITEK 2-COMPACT
Congélateur et réfrigérateur	ENIEM
Autoclave	PBI INTERNATIONAL
Etuve	MEMMERT, 400 50
Hotte	KOTERMANN. TUV
Balance de précision	SARTORIUS, 8100 83 41

Tableau 3. Les différents appareils utilisés dans cette étude

ANNEXE II. Les verreries, les milieux de culture et le petit matériel consommable

Verreries	Petit matériel et consommable autre
<ul style="list-style-type: none">- Eprouvettes- Pipettes graduées et pipettes Pasteur stériles- Tubes à essais- Flacon en verre	<ul style="list-style-type: none">- Ependorfs- Embouts- Barreaux magnétiques- Boites Petri

Tableau 4. Les verreries, les milieux de culture et le petit matériel consommable utilisé dans cette étude

ANNEXE III. Les différents produits chimiques, solvants et réactifs

Produits	Références
Alginate	Sigma aldrich
Glycérol	Biochimica
Acétate d'éthyle	Bichem
DPPH	Sigma aldrich

Tableau 5. Les différents produits chimiques, solvants et réactifs utilisés dans cette étude

Résumé

Les matières plastiques présentent de majeurs perturbations environnementales et des problèmes de santé humaine. A cet effet, les chercheurs se sont orienté vers la recherche de biomolécules naturelles ou bio-sourcées écologiques comme alternatives aux plastifiants toxiques et récalcitrants. Dans cette perspective, cette étude porte sur la valorisation de produits et coproduits naturels, huile de tournesol, extraits de margines et de la propolis, via l'élaboration d'un film biodégradable et bioactif à base de ces derniers.

Le protocole utilisé a permis d'obtenir des matières d'aspects relativement appréciables suite à l'incorporation des différents extraits comme additifs bioactifs et/ou comme plastifiants dans l'alginate de sodium.

L'évaluation du potentiel antimicrobien des films est notée positive ou négative selon, respectivement la présence ou l'absence de zones d'inhibition autour des disques formés par les films biodégradables contenant les substances naturelles ou les extraits vis-à-vis des bactéries testées.

Les films ont été étudiés pour leur pouvoir antioxydant suivant le test au radical DPPH. Des résultats satisfaisants ont été enregistrés. Le pourcentage d'inhibition le plus élevé, de l'ordre de 94,28% est noté pour le film à base de glycérol et de l'extrait de margines. Le plus faible correspond au film à base de glycérol et l'huile de tournesol epoxydée, il est de l'ordre de 15,53%.

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge des films, montre une augmentation pour toutes les bandes caractéristiques de l'huile de tournesol ainsi que pour l'intensité des bandes caractéristiques des groupements O-H pour les films à base de différents extraits de margines. Pour certains spectres, une disparition ou apparition de certaines bandes. Tous les groupements fonctionnels de la propolis dans le film préparé étaient présents avec une faible variation de l'intensité des différentes bandes caractéristiques.

Mots clés : Film, biodégradable, bioactif, substances naturelles, alginates de sodium, potentiel antimicrobien, pouvoir antioxydant, DPPH, spectrophotométrie infrarouge, propolis, margines, groupements fonctionnels, bandes caractéristiques.

Abstract

Plastics present major environmental and human health problems. To this end, researchers have turned to the search for natural or bio-sourced ecological biomolecules as alternatives to toxic and recalcitrant plasticisers. In this perspective, this study focuses on the valorisation of natural products and co-products, sunflower oil, margines extracts and propolis, via the elaboration of a biodegradable and bioactive film based on the latter.

The protocol used made it possible to obtain materials of relatively appreciable appearance following the incorporation of the various extracts as bioactive additives and/or plasticizers in the sodium alginate.

The evaluation of the antimicrobial potential of the films is rated positive or negative according to the presence or absence of inhibition zones around the discs formed by the biodegradable films containing the natural substances or extracts with respect to the bacteria tested.

The films were studied for their antioxidant power following the DPPH radical test. Satisfactory results were recorded. The highest percentage of inhibition, of the order of 94.28%, was noted for the film based on glycerol and margines extract. The lowest inhibition percentage was recorded for the glycerol film and epoxidised sunflower oil, at 15.53%.

The infrared spectrophotometric analysis of the films shows an increase in all the bands characteristic of sunflower oil as well as in the intensity of the bands characteristic of the O-H groups for the films based on different margines extracts. For some spectra, a disappearance or appearance of certain bands. All functional groups of propolis in the prepared film were present with a small variation in the intensity of the different characteristic bands.

Keywords: Film, biodegradable, bioactive, natural substances, sodium alginates, antimicrobial potential, antioxidant power, DPPH, infrared spectrophotometry, propolis, margines, functional groups, characteristic bands.