

MINISTERE de l'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

مستغانم باديس بن عبدالحميد جامعة

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

THESE DE DOCTORAT LMD 3ème Cycle (Doctorat LMD)

DOMAINE : Sciences de la matière

Département : Chimie

Spécialité : Chimie organique et Environnement

THEME

**Synthèse et caractérisation de matériaux polymériques
bioactifs à base de polymères naturels biodégradables**

Présentée par **Mme BELKHIR Nacera Leila**

Devant le jury,

Président :	Pr BENMALTI Mohammed El Amine	Univ Mostaganem A-I
Examineur :	Pr MEGHABER Rachid	Univ Oran 1 AB SENIA
Examineur :	Pr HAMADOUCHE Mohammed	Univ Oran 1 A B
Examineur :	Pr HARRATS Charef	Univ.Mostaganem-A.I
Directeur de thèse :	Pr. Amine HARRANE	Univ.Mostaganem-A.I
Co-Directeur de thèse :	MCA.Mahmoud. BELALIA	Univ.Mostaganem-A.I

Année universitaire 2023/2024

Dédicace

Je dédie cette thèse a mes très chers parents

A ma sœur

A mon frère

A tous mes amis et mes proches

Remerciement

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de structure élaboration et application des matériaux moléculaire (SEA2M) à l'université de Mostaganem sous la direction du Professeuse **Fadela Nemchi** . Je tiens ici à la remercier pour m'avoir donné les moyens de mener à bien mes travaux de recherche.

Je tenais à prendre un moment pour exprimer ma profonde gratitude pour mon encadrant **Harrane Amine** et mon co- encadrant **Belalia Mahmoud**, votre soutien inestimable tout au long de mon parcours de recherche. Votre expertise, vos conseils ont été des piliers essentiels dans la réalisation de ma thèse, et je vous en suis sincèrement reconnaissante.

Mes sincère remerciement s'adressent également a **Monsieur BENMALTI Mohamed EL Amine** professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner mon travail de recherche et pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury de thèse. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur **MEGHABER Rachid**, professeur à l'université d'oran 1 Ahmed ben Balla et a **HAMADOUCH Mohammed** professeur à l'université d'oran 1 Ahmed ben Balla et Monsieur **Charef HARRATS** professeur à l'université de Mostaganem, pour leur précieuse contribution dans l'examen et l'évaluation de mon travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers les ingénieurs de laboratoire Touatia Rahmani, Hmida Gherbi, Amina Tehalaiti et en particulier envers les ingénieurs de laboratoire (SEA2M) Leur dévouement, leur expertise technique et leur soutien logistique ont été des éléments cruciaux qui ont rendu possible la réalisation de mes expériences.

Mes vifs remerciements a :

Mon collègue docteur Mohammed Amin Bezzekhami

Ma collègue et amie doctorante Bentedlaouti kawter

Dr Djahira HAMED, ingénieur au laboratoire des micro-organismes bénéfiques, des aliments fonctionnels et de la santé (LMBAFS), Faculté des sciences naturelles et de la vie, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.

Mes parents, lesquels ont joué un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal au moment de sa rédaction. Leur soutien, moral et matériel, m'a été

indispensable tout au long de ces années d'études. J'espère que ce travail leurs témoignera de toute ma reconnaissance.

A mes amis et à toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce travail qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

Enfin, je souhaite adresser mes remerciements chaleureux à tous les membres du laboratoire dont le partage d'idées, les discussions stimulantes et le soutien mutuel ont créé un environnement de travail dynamique et inspirant.

Avec mes meilleurs vœux

Liste des tableaux

Tableau 1 quelque modification sur l'amidon	13
Tableau 2 la composition chimique de la Maghnite brute et la Maghnite activé.....	33
Tableau 3 Effets des conditions de réaction sur les paramètres de greffage.....	36
Tableau 4 Caractéristique physique de l'amidon nanocristaux greffée et non greffée....	44
Tableau 5 Caractéristique physique des nanocomposites et de l'argile.....	58

*Liste des figures et des
schémas*

Figure 1. Classification des polymères biodégradable.....	9
Figure 2. la structure chimique de l'amylose et l'amylopectine.....	10
Figure 3. Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V.....	11
Figure 4. Structure chimique de la montmorillonite.....	12
Figure 5. Schéma représentatif de la méthode d'élaboration d'un nanocomposite à base de nanocharges lamellaires d'argile par polymérisation in-situ.....	22
Figure 6. Différentes méthodes pour la préparation des nanocomposites.....	24
Figure 7. Nanocristaux d'amidon greffée avec la polycaprolactone catalysées par la Maghnite H ⁺	34
Figure 8. Spectre IRTF de la Maghnite brute et la Maghnite traitée.....	37
Figure 9. Spectre IR-TF de l'amidon nanocristaux et l'amidon natif, la Polycaprolactone ainsi que les nanocristaux d'amidon greffée.....	38
Figure 10. Diffraction des rayon X du Maghnite traitée et non traitée.....	39
Figure 11. Diffractogramme des rayon X de l'amidon natif et l'amidon nanocristaux avant et après le greffage.....	40
Figure 12. (a) Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG).....	41
Figure 12. (b) Thermogramme d'analyse calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de l'amidon natif, nanocristaux d'amidon (SNCs) avant et après le greffage avec le PCL.....	42
Figure 13. Spectre RMN ¹ H de (a) Nanocristaux d'amidon, (b) Nanocristaux d'amidon greffée.....	43
Figure 14. Spectre DLS des nanocristaux d'amidon avant et après le greffage.....	45
Figure 15. Images MEB : (a) amidon natif, (b) nanocristaux d'amidon (SNCs) et (c) nanocristaux d'amidon greffé.....	46
Figure 16. Mécanisme de réaction du PCL avec les SNCs catalysé par la Maghnite H ⁺ ...	46

Figure 17. (a) ATG, du SNC-PCL, SNC-PCL/Mag CTA5%, SNC-PCL/Mag CTA 7%, SNC-PCL/Mag CTA 10%.....	55
Figure 17.(b) DSC du SNC-PCL, SNC-PCL/Mag CTA5%, SNC-PCL/Mag CTA 7%, SNC-PCL/Mag CTA 10%.....	56
Figure 18. Spectres infrarouges de (a) Maghnite Na ⁺ , (b) Maghnite CTA ⁺ , (c) Nanocomposite SNCs-PCL/ Mag CTA ⁺ 5%, SNCs-PCL/ Mag CTA ⁺ 7%, SNCs-PCL/ Mag CTA ⁺ 10%.....	57
Figure 19. Diffractogramme DRX de la Maghnite Na ⁺ , la Maghnite CTA ⁺ , le nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA ⁺ 10%.....	58
Figure 20. Spectres DLS du Maghnite CTA ⁺ 5(a), SNC-PCL/Mag CTA ⁺ 5% (b), SNC-PCL/Mag CTA ⁺ 7%(c), SNC-PCL/Mag CTA ⁺ 10%(d).....	61
Figure 21. Images MEB de la Maghnite CTA ⁺ et de nanocomposites SNCs-PCL/Mag CTA ⁺ 5%, 7%, 10%.....	63
Figure 22. Structure générale d'une bactérie (b) et leurs différentes formes : bâtonnets (a), sphériques (c).....	68
Figure 23. Représentation schématique de l'enveloppe cellulaire des bactéries a gram positive (a) et a gram negative (b).....	69
Figure 24. Principe de la méthode de disque.....	70
Figure 25. Mécanisme de piégeage de DPPH par un antioxydants (A-H).....	72
Figure 26. Résultat de l'activité antibacterial sur quatre couches.....	76
Figure 27. (a) Mécanisme de réaction du DPPH avec un antioxydant : (b) Propriétés antioxydantes des SNC (nanocristaux d'amidon), SNCs-g-PCL et de l'acide ascorbique.....	78
Figure 28. (a) Mécanisme de réaction du réactif FRAP avec un antioxydant : (b) Propriétés antioxydantes des SNC (nanocristaux d'amidon), SNCs-g-PCL et de l'acide ascorbique.....	80
Schéma 1 : Polymérisation par ouverture de cycle de l'ε- caprolactone.....	15
Schéma2 : La polymérisation cationique par ouverture de cycle du D, L-lactide	20
Schéma 3 la polymérisation du MAM par la Maghnite H ⁺	20

Schéma 4 Réaction d'estérification de l'amidon nanoparticule et la rosin en utilisant la Maghnite H+.....	20
Schéma 5 Synthèse de nanocomposites (Limonène -co-styrène /Mag).....	24
Schéma 6 Synthèse de nanocomposite (starch-lactic acid/MMT).....	24

Liste des abréviations

AGU : Unité d'anhydroglucose.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

ATCC : American Type Culture Collection.

CFU : Unités formant des colonies

CuKa : (radiation) Type de rayons X.

CTAC : chlorure de cetyltriméthylammonium

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl

DRX : Diffractomètre à rayons X.

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

FRAP : Pouvoir antioxydant réducteur ferrique.

IR-TF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

IC50 : Concentration inhibitrice médiane.

Mag : Maghnite.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

RMN 1H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

PCL : polycaprolactone.

Ppm : Partie par million.

SNCs : Amidon nanocristallins.

TMS : Tetramethylsilane

Tf : Temperature de fusion.

.

Abstract

This research aims to prepare corn starch nanocrystal (SNCs) through sulfuric acid hydrolysis, followed by their grafting with polycaprolactone using a Maghnite H⁺ as an environmentally friendly catalyst. Maghnite-H⁺ is a non-toxic, proton-exchanged montmorillonite (sheet silicate clay). The study systematically assessed the impact of synthesis conditions, encompassing reaction temperature, reaction time, and catalyst quantity. FTIR spectroscopy analysis provided evidence of the successful grafting of SNCs with polycaprolactone, indicated by the emergence of a distinct peak at 1726⁻¹cm corresponding to the C=O bond. Scanning electron microscopy observations revealed some atomic/molecular disorder post-grafting, while X-ray diffraction analysis demonstrated the presence of an amorphous structure and a substantial reduction in crystallinity after the grafting of SNCs.

Thermogravimetric analysis indicated a decreased thermal stability of SNCs-PCL in comparison to native starch and SNCs. The antioxidant activity of SNCs, both before and after grafting, was explored through 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical scavenging and ferric reducing antioxidants activity, the second part of this research was the synthesis of green nanocomposites based on SNCs-PCL and modified clay, Furthermore, the study of the antimicrobial activity of the SNCs-g-PCL/Mag CTA nanocomposites revealed their effectiveness against all tested bacterial strains. Moreover, the percentage of Maghnite CTA+ is directly proportional to the inhibition zone. This research highlights the potential of SNCs-g-PCL/Mag CTA nanocrystals as a promising nanomaterial with thermal and antibacterial properties, making them suitable for various applications in the field of materials science.

Keywords: Starch nanocrystals, Polycaprolactone, Maghnite, Grafting, Antioxidants, antibacterial properties.

Résumé

Cette étude présente une nouvelle approche pour la production de nanocristaux d'amidon (SNCs) greffés avec du polycaprolactone (PCL). L'amidon de maïs a subi une hydrolyse à l'aide d'acide sulfurique (H_2SO_4), conduisant à la formation de SNCs. Ces SNCs ont ensuite été greffés avec du polycaprolactone en utilisant la Maghnite comme catalyseur acide solide. Le nanomatériau résultant, appelé SNCs-g-PCL, a présenté des propriétés améliorées. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a révélé la présence d'une bande distinctive de carbonyle C=O à 1726 cm^{-1} dans les SNCs-g-PCL, indiquant une greffe réussie. Les mesures de diffusion de la lumière dynamique (DLS) ont montré une augmentation du diamètre des nanocristaux d'amidon après le greffage de PCL. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé une réduction de la cristallinité et une transition d'une structure bien définie de nanocristaux d'amidon à une structure désordonnée lors du greffage de PCL. De plus, les propriétés antioxydantes des SNCs, avant et après le greffage ont été évaluées à l'aide de tests de piégeage des radicaux 1,1-diphényl-2-phényl hydrazine et de tests de pouvoir antioxydant réducteur de fer. Néanmoins, l'activité antioxydante observée s'est avérée comparable à celle de l'acide ascorbique (vitamine C). La deuxième partie de ce travail, traite la modification de la Maghnite-Na en utilisant le tensioactif CTAC. L'argile obtenue a été utilisée en tant que nano-renfort vert pour la préparation de nanocomposite SNCs-g-PCL /Mag CTA⁺

En outre, l'étude de l'activité antimicrobienne des nanocomposites SNCs -g-PCL/Mag CTA a révélé que les nanocomposites étaient efficaces contre toutes les souches bactériennes testées. De plus, le pourcentage de la Maghnite CTA⁺ est directement proportionnel à la zone d'inhibition. Cette recherche met en évidence le potentiel des nanocristaux SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺ comme un nanomatériau prometteur avec des propriétés thermiques et antibactériennes, les rendant adaptés à diverses applications dans le domaine des sciences des matériaux.

Mots clés : Nanocristaux d'amidon, Polycaprolactone, greffage, Maghnite H⁺, Maghnite CTA⁺, Propriétés antioxydantes, et antibactérienne.

ملخص

. خضع نشا الذرة للتحلل المائي باستخدام حامض الكبريتيك، مما أدى إلى تكوين بلورات النشا النانوية. تم بعد ذلك تطعيم هذه البلورات النانوية بالبولي كابرولاكتون باستخدام الماجنيت كمحفز حمض صلب. وأظهرت المواد النانوية الناتجة خصائص محسنة. كشف التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فوربييه عن وجود شريط كربونيل مميز عند 1726 سم-1 في البلورات النانوية المطعمة مما يشير إلى نجاح التطعيم. أظهرت قياسات تشتت الضوء الديناميكي زيادة في قطر بلورات النشا النانوية بعد تطعيم البوليمر كابرولاكتون. كشف تحليل حيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح عن انخفاض في التبلور والانتقال من بنية محددة جيداً من بلورات النشا النانوية إلى بنية مضطربة عند تطعيم البوليمر كابرولاكتون. بالإضافة إلى ذلك، تم تقييم خصائص مضادات الأكسدة في الجهاز العصبي المركزي، قبل وبعد التطعيم باستخدام فحوصات الكسح الجذري 1، 1-ثنائي فينيل-2-فينيل هيدرازين ومقاييسات قوة مضادات الأكسدة التي تقلل الحديد. ومع ذلك، وجد أن نشاط مضادات الأكسدة الملحوظة يمكن مقارنته بنشاط حمض الأسكوربيك (فيتامين س) من هذا العمل يتناول تعديل الماجنيت باستخدام مادة الفاعل بالسطح إيثل ثلاثي ميثيل كلوريد الأمونيوم. تم استخدام الطين الذي تم الحصول عليه كتعزيز نانو أخضر لتحضير المركبات النانوية علاوة على ذلك، أظهرت دراسة النشاط المضاد للميكروبات للمركبات النانوية أن المركبات النانوية كانت فعالة ضد جميع السلالات البكتيرية

مفتاحية كلمات

المضادة الخصائص، الأكسدة مضادات، زرع، ماجنيت، كابرولاكتون بولي، النشا انوكريستالات
للبيكتيريا

Table des matières

Dédicace.....	i
Remerciement.....	ii
List des tableaux.....	iii
List des figures et des schémas.....	iv
List des abréviations	v
Abstract.....	vi
Résumé.....	vii
ملخص	vii
Introduction générale	1

Chapitre I : étude bibliographique

1. Introduction.....	8
2. Les biopolymères.....	8
2.1 L'amidon.....	9
2.1.1 Structure de l'amidon.....	9
2.1.2 Types cristallins des amidons natifs.....	11
2.1.3 Les nanocristaux d'amidon	12
2.1.4 Modification chimique de l'amidon.....	12
2.1.5 Effet de la modification sur la réactivité de l'amidon.....	14
2.2 La Polycaprolactone.....	15
2.2.1 Application et utilisation de la polycaprolactone.....	16
2.2.1.1 Domaine médicale.....	16
2.2.1.2 Domaine d'agriculture.....	16
3. Généralité sur les argiles	17
3.1 Les montmorillonites	17
3.2 Propriétés des argiles	18

3.2.1	La capacité d'échange cationique.....	18
3.2.2	Taux du gonflement	18
3.2.3	La surface spécifique.....	18
3.3	L'activation de la Maghnite	19
3.4	Quelques réactions catalysées par la Maghnite H ⁺	19
3.5	Elaboration des nanocomposites à base de Montmorillonite organophile.....	21
3.5.1	Polymérisation in situ.....	21
3.5.2	Polymérisation en phase fondue.....	22
3.6	Types des nanocomposites.....	23
3.7	Quelques exemples des nanocomposites a base de la Maghnite organophile.....	23
4.	Conclusion	24

Chapitre II : Synthèse de copolymère SNCs-g-PCL catalysé par la Maghnite H⁺

1.	Introduction.....	33
2.	Matériel et méthodes	33
2.1	Préparation de la Maghnite H ⁺	33
2.2	Préparation des nanocristaux d'amidon.....	33
2.3	La synthèse du SNCs-g-PCL.....	34
2.4	Cinétique de greffage de l'amidon nanocristaux par la polycaprolactone.....	35
2.4.1	Détermination des paramètres de greffage	35
3.	Résultat et discussion	35
3.1.1	L'effet du catalyseur.....	36
3.1.2	L'effet du temps	36
3.1.3	L'effet de la température.....	36
3.2	Caractérisation du polycaprolactone greffée sur les nanocristaux d'amidon.....	36
3.2.1	Analyse par infrarouge.....	36
3.2.2	Analyse de diffraction des rayon x	38
3.2.3	Analyse thermique.....	40
3.2.4	Analyse par RMN du proton.....	42
3.2.5	La morphologie et la taille des particules.....	44

4. Conclusion.....	46
--------------------	----

Chapitre III : Synthèse de nanocomposites SNCs-g-PCL/ Mag CTA⁺

1. Introduction.....	5
2. Matériel et méthodes	51
2.1 Préparation de la Maghnite Na ⁺	51
2.2 Préparation de la Maghnite CTA ⁺	52
2.3 Préparation des nanocomposites SNCs-g-PCL/ Mag CTA ⁺	52
3. Caractérisation des nanocomposites SNCs-g-PCL/ Mag CTA ⁺	52
3.1 Analyse thermique.....	52
3.1.1 Analyse thermogravimétrique.....	52
3.2 Analyse structurale	54
3.2.1 Infrarouge	54
3.2.2 Analyse par diffractogramme des rayons X.....	57
3.3 Morphologie et la distribution des particules.....	57
3.3.1 Taille des particules (DLS).....	57
3.3.2 Microscope électronique à balayage MEB.....	61
4. Conclusion	62

Chapitre IV : l'activité antioxydante de SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

1. Introduction.....	6
2. Activité microbienne	66
2.1 Bactéries.....	66
2.2 Types des bactéries.....	67
2.3 Méthode d'étude de l'activité antibactérienne.....	68
2.3.1 Méthode de diffusion sur disque.....	68
2.3.2 Méthode de diffusion en puit.....	69
2.4 Les nanocomposites à base d'argile et l'activité antibactérienne.....	69
3. Activité antioxydante.....	70
3.1 Méthode d'évaluation de l'activité antioxydante.....	70
3.1.1 Test de réactif DPPH.....	70
3.1.2 Test de l'ABTS.....	71
3.1.3 Test de FRAP.....	71

4. Matériel et Méthodes.....	72
4.1 Activité antibactérienne.....	72
4.2 Activité antioxydante.....	73
5. Résultat et discussion	74
5.1 Activité antibactérienne	74
5.2 Activité antioxydante	76
6. Conclusion	79
Conclusion générale.....	84
ANNEX.....	87

Introduction Générale

Introduction Générale

La synthèse des polymères bioactifs représente un domaine de recherche dynamique et essentiel dans le contexte actuel de développement de matériaux biocompatibles et respectueux de l'environnement. Au cœur de cette quête, les polymères biodégradables, tels que l'amidon et la polycaprolactone (PCL), ont émergé comme des acteurs clés dans le domaine de biomatériaux novateurs.

L'amidon, en tant que polysaccharide naturel abondant, offre une biodégradabilité intrinsèque et des caractéristiques biocompatibles, faisant de lui un choix privilégié pour des applications biomédicales [1]. D'autre part, la polycaprolactone, un polyester synthétique, confère une résistance mécanique accrue et une stabilité chimique, élargissant ainsi le spectre des propriétés des polymères obtenus [2].

Diverses méthodes sont fréquemment employées pour la synthèse de nanocristaux d'amidon (SNCs), chacune apportant des modifications spécifiques aux propriétés physicochimiques et biologiques de l'amidon initial. Parmi ces procédés figurent l'hydrolyse acide/enzymatique, l'irradiation gamma, la nano précipitation simple, l'ultrasonification [3]. Ces techniques visent à transformer la structure de l'amidon natif, aboutissant à des SNCs dotées de caractéristiques telles qu'une solubilité accrue et une surface de réaction plus étendue par rapport à l'amidon initial.

Récemment, des matériaux contenant des nanoparticules d'amidon ont été largement étudiés pour leur libération contrôlable, leur forte hydrophilie et leur biodisponibilité. Les nanoparticules d'amidon se présentent sous différentes formes, telles que les nanocristaux [4], les nanosphères [5], les micelles [6], les vésicules [7] et les nanofibres [8]. Les différentes formes sont étroitement liées à la méthode de préparation [9]. Les nanocristaux d'amidon, ont une large gamme d'utilisations dans les nanocomposites en tant qu'agents de renforcement [10], les adsorbants [11], les matériaux de formation de films [12], les matériaux en gel [13], et les émulsions de Pickering en tant que stabilisateurs [14].

Dans cette recherche, nous avons utilisée l'hydrolyse acide (H_2SO_4) pour préparer des nanocristaux d'amidon de maïs [15]. Ensuite, les SNCs ont subi une modification chimique sur leur surface par le greffage de la polycaprolactone en utilisant la Maghnite comme catalyseur, un eco-catalyseur aluminosilicate développé localement au Laboratoire de Chimie des Polymères, LCP (U. Oran1). En plus, l'activité antioxydante de copolymère SNCs-PCL a été évaluée en utilisant deux méthodes la méthode de piégeage du radical 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), et la réduction du fer (FRAP).

Introduction Générale

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à l'élaboration des nanocomposites amidon nanocristallin-polycaprolactone /Maghnite organophile modifiée par un surfactant le chlorure de cétyle tré méthyl ammonium (CTAC), l'incorporation de l'argile a pour effet d'améliorer les propriétés physico-chimiques, thermiques et antibactérienne du copolymère.

Cependant notre but n'était pas seulement d'améliorer les propriétés de copolymère SNCs-PCL en introduisant un silicate lamellaire, mais plutôt de concevoir une méthode directe permettant d'incorporer la Maghnite CTA dans le polymère. Cela a été réalisé en appliquant directement la Maghnite pour catalyser la réaction de greffage et en même temps un nano renfort pour la matrice et comme un agent antibactérien.

Au travers de cette recherche, nous aspirons à contribuer de manière significative à l'avancement des connaissances dans le domaine des polymères bioactifs, tout en offrant des perspectives concrètes pour le développement de matériaux fonctionnels et respectueux de l'environnement.

La combinaison de ces deux matériaux et l'argile permet de créer des nanocomposites hybrides, exploitant les avantages de chacun pour concevoir des systèmes multifonctionnels adaptés aux exigences spécifiques de diverses applications biomédicales. L'union de ces deux composants offre une perspective prometteuse pour le développement de polymères bioactifs biodégradables présentant des propriétés physicochimiques et biologiques adaptées à un large éventail d'applications.

Ainsi le manuscrit de cette thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les polymères biodégradables et plus particulièrement l'amidon et la polycaprolactone ainsi que quelque généralité sur la Maghnite.

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse et la caractérisation de copolymère SNCs-PCL catalysée par la Maghnite H⁺ en donnant la cinétique de la réaction de greffage de la polycaprolactone sur les nanocristaux d'amidon.

Le troisième chapitre se focalise sur la synthèse et la caractérisation de nanocomposites verts a base de l'amidon nanocristallin, la polycaprolactone et la Maghnite organophile (SNCs-PCL/Mag CTA).

Introduction Générale

Le quatrième chapitre aborde les activités biologiques des matériaux synthétisés dans le deuxième et troisième chapitre, plus précisément l'activité antioxydante de SNCs-PCL et l'activité antibactérienne de SNCs-PCL/ Mag CTA.

Cette thèse s'achève par une conclusion générale reprenant l'essentiel des résultats.

Introduction Générale

Références bibliographiques:

[1] Y. Chen, X. Xiong, Q. Gao, Digestibility and physicochemical properties of starch galactomannan complexes by heat-moisture treatment, *Food Hydrocoll.* 2018, 853–862.

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.029>

[2] Ciftci, F., Özarlan, A.C. Fabrication of polycaprolactone-chitosan/curcumin polymer composite fibers and evaluation of their in vitro release kinetic behavior and antibacterial-antifungal activity. *J Sol-Gel Sci Technol* 2023. <https://doi.org/10.1007/s10971-023-06264-x>

[3] Maria Jaízia dos Santos Alves, Matheus Henrique Oliveira de Sousa, Neusa Fernandes de Moura, Karina Cesca, Silvana Verruck, Alcilene Rodrigues Monteiro, Germán Ayala Valencia, Starch nanoparticles containing phenolic compounds from green propolis : Characterization and evaluation of antioxidant, antimicrobial and digestibility properties, *Food Chem* 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128079>

[4] Jin, H.; Li, C.; Sun, Y.; Zhao, B.; Li, Y. Preparation and Application of High Internal Phase Pickering Emulsion Gels Stabilized by Starch Nanocrystal/Tannic Acid Complex Particles. *Gels* **2024**, *10*, 335. <https://doi.org/10.3390/gels10050335>

[5] F. Gu, B.-Z. Li, H. Xia, B. Adhikari, Q. Gao, Preparation of starch nanospheres through hydrophobic modification followed by initial water dialysis, *Carbohydr. Polym.* 115 (2015) 605–612. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.102>

[6] Q. Liu, F. Li, N. Ji, L. Dai, L. Xiong, Q. Sun, Acetylated debranched starch micelles as a promising nanocarrier for curcumin, *Food Hydrocoll.* 111 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106253>

[7] Y. Tan, K. Xu, Y. Li, S. Sun, P. Wang, A robust route to fabricate starch esters vesicles, *Chem. Commun.* 46 (25) (2010) 4523–4525.

Introduction Générale

- [8] G. Liu, Z. Gu, Y. Hong, L. Cheng, C. Li, Electrospun starch nanofibers : recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications, *J. Control. Release* 252 (2017) 95–107. <https://doi.org/10.1039/C000471E>
- [9] K. Honaker, F. Vautard, L.T. Drzal, Influence of processing methods on the mechanical and barrier properties of HDPE-GNP nanocomposites, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 4 (3) (2021) 492–504. <https://doi.org/10.1007/s42114-020-00181-1>
- [10] K. Rajisha, H. Maria, L. Pothan, Z. Ahmad, S. Thomas, Preparation and characterization of potato starch nanocrystal reinforced natural rubber nanocomposites, *Int. J. Biol. Macromol.* 67 (2014) 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.03.013>
- [11] Y. Chen, G. Dai, Q. Gao, Starch nanoparticles-graphene aerogels with high supercapacitor performance and efficient adsorption, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (16) (2019) 14064–14073 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02594>
- [12] S. Li, W. Zhou, Y. Hu, C. Huang, Q. Gao, Y. Chen, Preparation of graphene-starch composite film and its application in sensor materials, *Int. J. Biol. Macromol.* 207 (2022) 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.03.028>
- [13] H.B. Bakrudeen, C. Sudarvizhi, B.S.R. Reddy, Starch nanocrystals-based hydrogel: construction, characterizations and transdermal application, *Mater. Sci. Eng. C* 68 (2016) 880–889. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.018>
- [14] T. Yang, J. Zheng, B.-S. Zheng, F. Liu, S. Wang, C.-H. Tang, High internal phase emulsions stabilized by starch nanocrystals, *Food Hydrocoll.* 82 (2018) 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.006>

Introduction Générale

[15] Marta, H. Rizki, D. I. Mardawati, E; Djali, M.; Mohammad, M.; Cahyana, Y. Review Starch Nanoparticles: Preparation, Properties and Applications. *Polymers (Basel)*. 2023, 15, 1167. <https://doi.org/10.3390/polym15051167>

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I étude bibliographique

1. Introduction

Dans le contexte de la recherche sur les matériaux, l'élaboration de nanocomposites polymères s'inscrit comme une entreprise de recherche multidisciplinaire dont les découvertes ont le potentiel d'étendre les domaines d'application des polymères.

Dans ce chapitre nous allons exposer un rappel bibliographique concernant les polymères biodégradables particulièrement l'amidon et la Polycaprolactone.

Par la suite, nous aborderons les argiles en examinant leur structure et leurs propriétés, avec une attention particulière portée sur la Maghnite.

2. Les biopolymères

Les biopolymères, qui proviennent soit d'organismes vivants, soit de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables, ont connu une augmentation significative de leur utilisation ces dernières années. Ce succès est attribué à leur nature biologique et, surtout, à leur capacité à se biodégrader.

Il est essentiel de faire une distinction entre les biopolymères ou polymères biosourcés, qui proviennent de sources renouvelables, et les polymères biodégradables, qui peuvent être issus de sources pétrochimiques mais qui ont la capacité de se dégrader naturellement. Les polymères biodégradables ou biopolymères peuvent être fabriqués à partir de ressources à la fois renouvelables et fossiles [1,2]. Les polymères biodégradables comprennent des liaisons ester, amide ou éther. En général, les polymères biodégradables peuvent être regroupés en deux grandes catégories en fonction de leur structure et de leur synthèse. L'un de ces groupes est constitué des agro-polymères, c'est-à-dire ceux dérivés de la biomasse. L'autre groupe est constitué de bio-polyesters, qui sont dérivés de micro-organismes ou synthétisés à partir de monomères naturels ou synthétique (voir Figure 1).

Chapitre I étude bibliographique

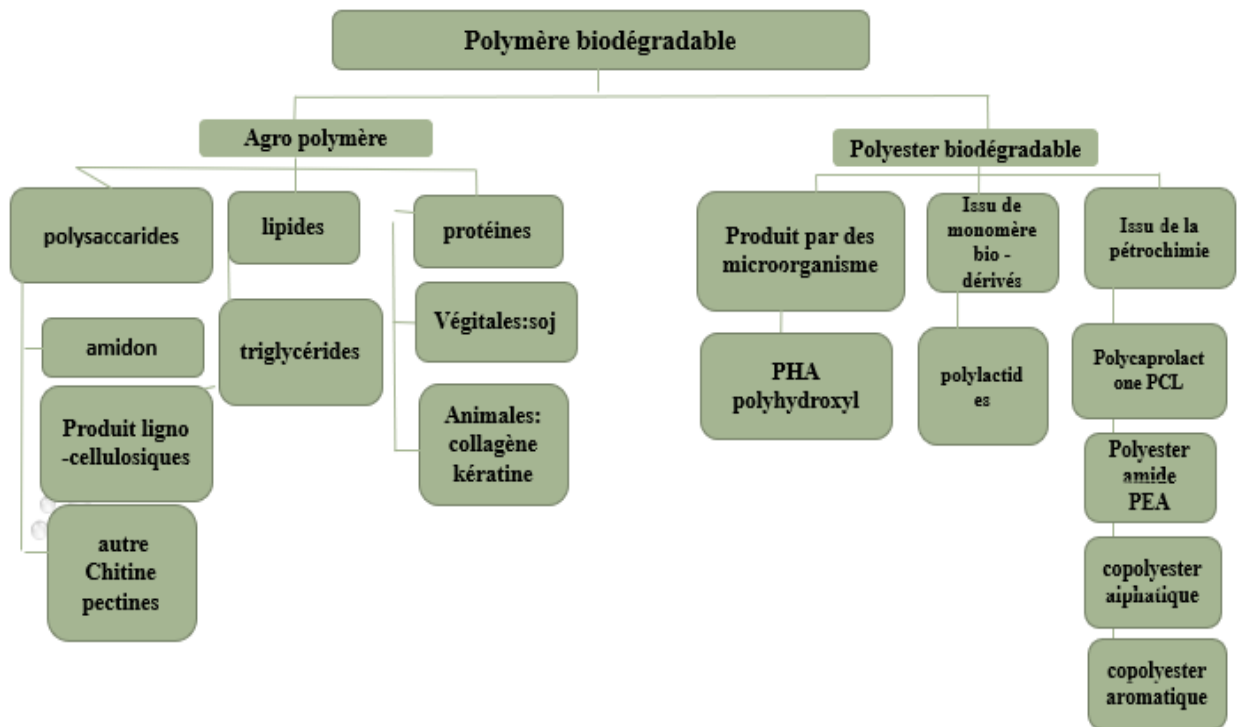


Figure .1 : Classification des polymères biodégradables

2.1 L'amidon

L'amidon est un polymère durable, le plus abondant produit par les plantes. Il constitue une partie importante du régime alimentaire humain et se trouve dans divers aliments tels que les pâtes, le pain, les pommes de terre, le riz, etc. Il est non toxique, non allergène [3]. Il peut être considéré comme une source d'énergie et est utilisé dans l'alimentation ainsi que dans différentes applications industrielles.

2.1.1 Structure de l'amidon

Les molécules d'amidon sont assemblées pour former des granules contenant différents contenus d'amylose et d'amylopectine. L'amylose est constituée de chaînes longues et relativement linéaires, tandis que l'amylopectine est composée de chaînes ramifiées plus courtes. Les granules d'amidon ont des régions cristallines et amorphes qui sont formées par des réarrangements moléculaires de ces deux fractions d'amidon. La zone cristalline est plus compacte et est attribuée à la formation de doubles hélices parmi les chaînes d'amylopectine désignées A, B et C, avec des structures qui ont été largement décrites dans la littérature par de nombreux chercheurs, voir figure 2a

Chapitre I étude bibliographique

L'amidon est constitué de deux fractions : l'amylose, qui est composée essentiellement d'unités α -(1 \rightarrow 4) de D-glucopyranose, et l'amylopectine, qui est constituée d'un grand nombre de courtes chaînes liées ensemble à leur extrémité réductrice par une liaison α -(1 \rightarrow 6) [4] voir figure 2b.

Partie cristalline de l'amidon peut être isolée, car elle attaque les granules amorphes, les rendant plus cristallins [5,6].

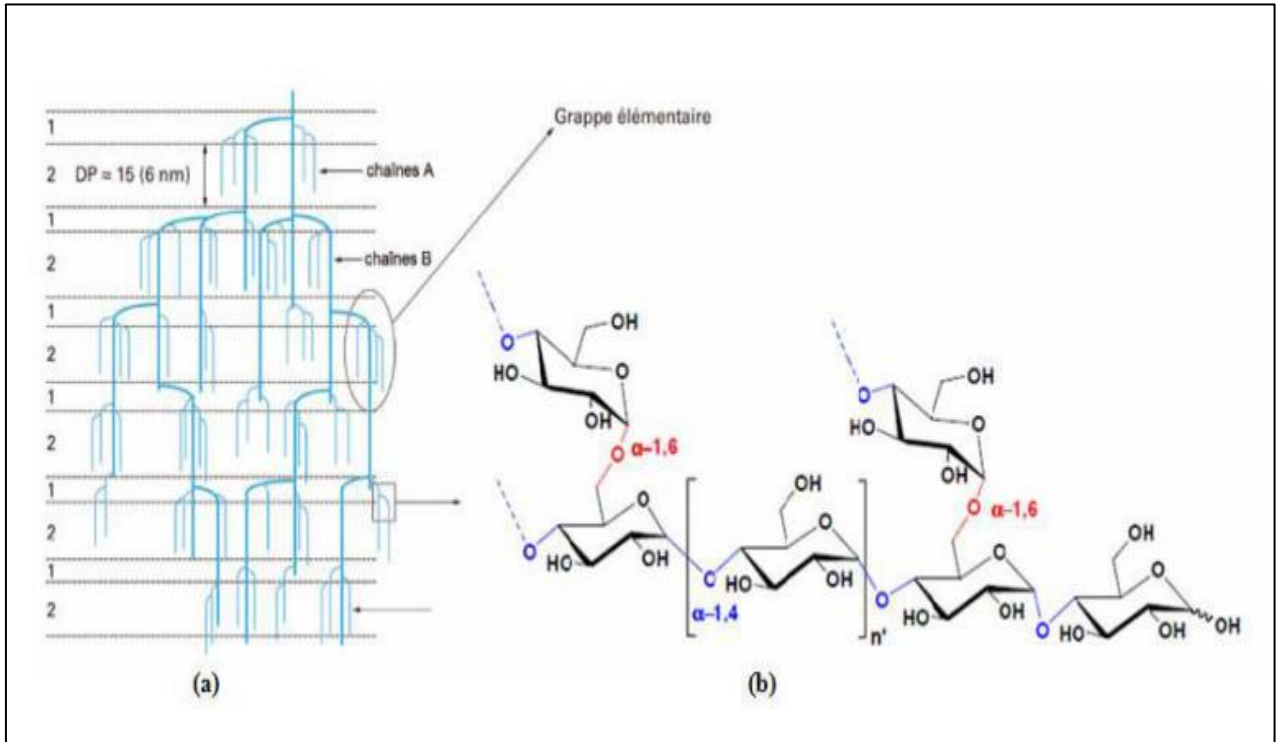


Figure 2 a. Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine : (a) [(1) régions amorphes (2) régions cristallines] et (b) : structure chimique de l'amylopectine.

Chapitre I étude bibliographique

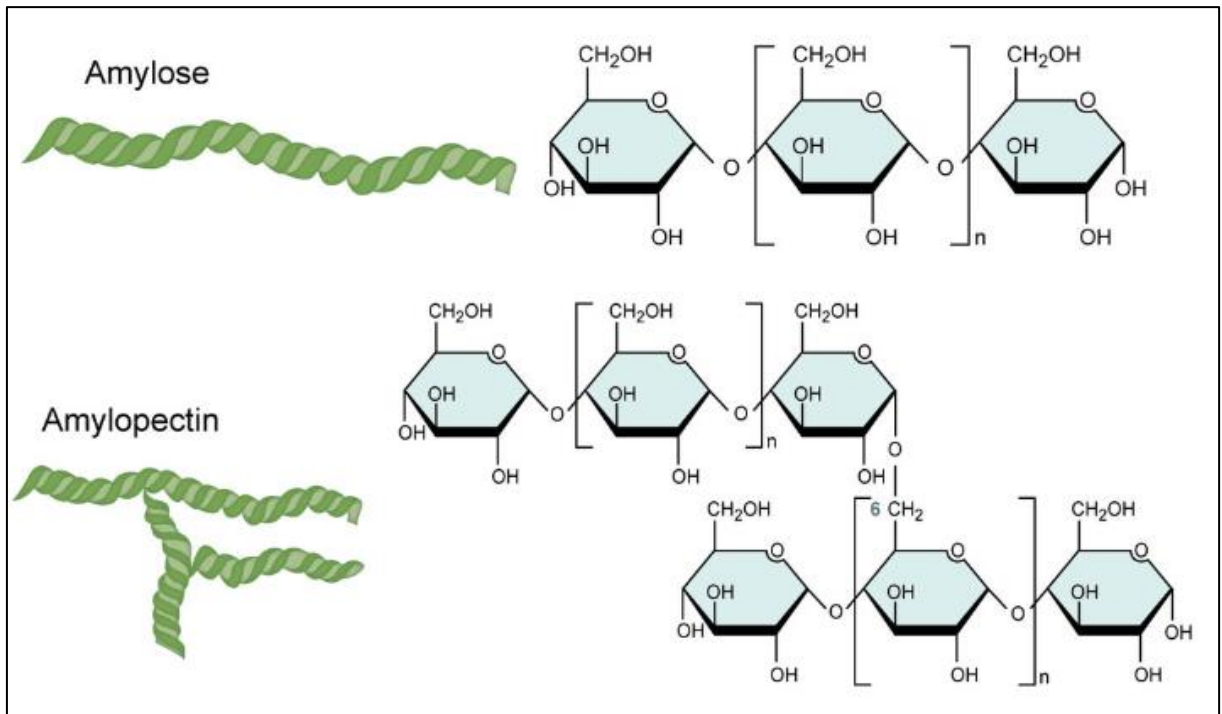


Figure .2b : La structure chimique de l'amylose et l'amylopectine

2.1.2 Types cristallins des amidons natifs

La structure semi-cristalline de l'amidon a été révélée grâce à l'utilisation de la technique de diffraction des rayons X (DRX) [7]. Selon le motif de diffraction observé, les amidons naturels peuvent être regroupés en trois catégories distinctes, nommément A, B et C, comme illustré dans la Figure .3.1. Les amidons de type A se trouvent principalement dans les céréales telles que le blé et le maïs cireux. Les amidons de type B sont typiques des tubercules et des céréales riches en amylose. Enfin, les amidons de type C, caractéristiques des légumineuses, correspondent à un mélange des motifs cristallins A et B.

La formation de complexes entre l'amylose et une molécule complexante (cyclohexane, alcools, iode, acides gras...) résulte la formation de type V de l'allemand "Verkleiterung".

Chapitre I étude bibliographique

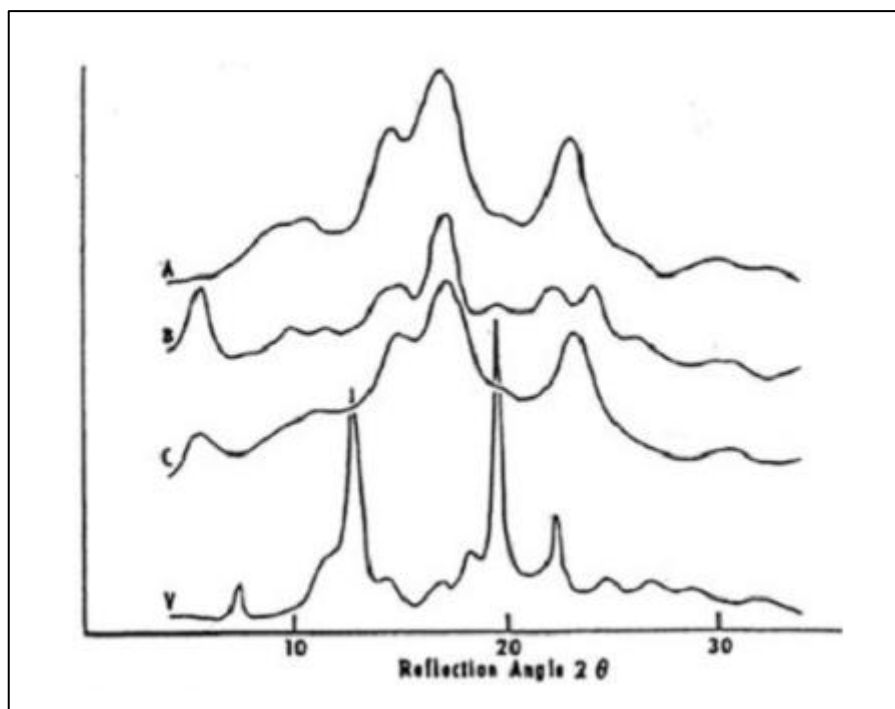


Figure .3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V. [8]

2.1.3 Les nanocristaux d'amidon (SNCs)

Au cours des dernières décennies, les nanocristaux d'amidon (SNCs) ont fait l'objet d'études inestimables en raison de leur abondance, de leur biodégradabilité et de leur biocompatibilité. Au fil des ans, le processus de préparation des SNCs a considérablement évolué, comme l'ont montré de manière évidente. Les méthodes de préparation et les applications des nanocristaux d'amidon ont fait l'objet de nombreuses revues. D'après la littérature, il est évident que les protocoles les plus couramment utilisés pour préparer des nanocristaux d'amidon sont principalement basés sur l'hydrolyse acide en raison de sa simplicité et de sa maîtrise.

Les nanoparticules d'amidon sont généralement développées par un procédé d'hydrolyse acide, en utilisant l'amylopectine de l'amidon. Le traitement par hydrolyse acide convertit la structure polymère de l'amidon en nanocristaux d'amidon [9,10,11]. Pendant le processus d'hydrolyse acide, une zone amorphe de l'amidon est éliminée ou détruite. Les dimensions, la morphologie ainsi que la matrice de l'amidon sont modifiées avec le traitement, ce qui aboutit finalement à la formation de nanocristaux de bonne qualité [12]. Grâce au traitement à l'acide doux

2.1.4 Modification chimique de l'amidon

Chapitre I étude bibliographique

Elle consiste à attacher un groupe fonctionnel à la structure moléculaire de l'amidon à l'état naturel, ce qui entraîne des propriétés physicochimiques spécifiques pour la molécule d'amidon. Ces modifications influencent la rétrogradation, la capacité de pâte, la composition proximale et la gélatinisation des granules d'amidon non modifiés [13]. Aux différents sites et emplacements de l'amidon non modifié, la stabilité des interactions intra- et intermoléculaires est accrue grâce à ces modifications, qui sont réalisées à l'aide de divers produits chimiques.

Tableaux .1 Quelques modifications sur l'amidon.

La méthode de modification	Traitement	Changement de structure	Changement de propriétés	Réf
Oxydation	Addition d'un groupe carboxyle et d'un groupe carbonyle à l'amidon natif par l'utilisation d'un agent oxydant.	Cela provoque la dépolymérisation de l'amidon, entraînant un retard dans la recristallisation en raison de l'incorporation de groupes carbonyle et carboxyle.	Cela augmente la stabilité, la clarté et les propriétés de liaison, mais réduit la viscosité de dispersion de l'amidon.	14, 15, 16
Greffage	Copolymérisation de l'amidon avec des polymères synthétiques tels que le poly (téréphtalate d'éthylène), le polyéthylène, et le polystyrène.	Cela modifie la structure de l'amidon d'un homopolymère en un hétéropolymère.	Cela entraîne des modifications dans les propriétés physiques et la réactivité de l'amidon.	17
Cationation	Traitement de l'amidon avec différentes molécules cationiques.	Introduction de groupes amino, ammonium, imino, phosphonium ou sulfonium pour conférer une charge ionique positive à l'amidon.	Augmente la solubilité, la stabilité, la dispersibilité de l'amidon	18
Phosphorylation	Addition d'un groupe phosphate sur les groupes hydroxyle de l'amidon.	Cela entraîne la formation d'amidon monophosphate ou diphosphate. Cela augmente la gêne stérique et empêche la linéarité des	Cela améliore la viscosité, les propriétés texturales, la clarté de la pâte et la stabilité au gel-dégel de l'amidon. Cela augmente	19. 20

Chapitre I étude bibliographique

		chaînes moléculaires.	également la résistance aux températures élevées et cela diminue la température de gélatinisation	
Carboxyméthylation	Substitution carboxyméthyle des groupes hydroxyle dans l'amidon	Cela ajoute des groupes hydrophobes à la molécule d'amidon.	Cela augmente la stabilité de l'amidon dans les milieux aqueux, réduit sa capacité de recristallisation et prévient les dommages dus à la chaleur et aux microorganismes.	21
Réticulation (Formation de liaisons inter et intramoléculaires)	Éthérification et estérification des granules avec des polymères de réticulation en réagissant avec un mélange (99 :1) de tri métaphosphate de sodium et de tri polyphosphate de sodium ou d'autres agents de réticulation dans une suspension aqueuse alcaline contenant du sulfate de sodium.	Cela réduit la mobilité des chaînes amorphes dans le granule d'amidon. Cela introduit des liaisons inter- et intramoléculaires avec des petites molécules multifonctionnelles possédant des groupes hydroxyle sur l'amidon, afin de renforcer les granules contre divers facteurs. Cela accroît l'organisation de la structure interne du granule et sa stabilité.	Cela entraîne également une diminution de la viscosité, de la capacité de gonflement, de la digestibilité, de la vitesse de rétrogradation, de la température de pic de l'enthalpie de relaxation et de l'enthalpie de l'amidon. Cela augmente la température de gélatinisation, la température de transition vitreuse, l'enthalpie de fusion, le volume libre des chaînes d'amidon, et la stabilité de l'amidon à haute température.	22- 27

2.1.5 Effet de la modification sur la réactivité de l'amidon

Tant les modifications physiques que chimiques ont été trouvées pour entraîner un changement dans la structure granulaire et moléculaire de l'amidon, ce qui conduit à une modification de sa réactivité et de sa fonctionnalité. La dégradation mécanique, thermique, radiolytique et hydrolytique catalysée par l'acide des granules d'amidon résulte en une

Chapitre I étude bibliographique

augmentation de sa réactivité en raison de l'exposition de groupes fonctionnels réactifs après la dégradation des chaînes d'amylose et d'amylopectine. L'oxydation, l'acétylation, la phosphorylation, la carboxyméthylation, la cationisation et la copolymérisation introduisent également de nouveaux groupes fonctionnels sur l'amidon, ce qui entraîne un changement de réactivité de l'amidon envers l'eau, l'huile, les acides, les enzymes et autres espèces chimiques. La réticulation par l'ajout de molécules réticulantes entraîne également la formation de ponts inter et intramoléculaires parmi les composants de l'amidon, ce qui modifie sa réactivité et sa spécificité pour une utilisation dans les domaines industriels et biomédicaux [28].

2.2 La polycaprolactone

L'un des groupes de polymères biodégradables les plus répandus et les plus étudiés est celui des polyesters. Les polyesters peuvent être synthétisés de plusieurs manières, notamment par la condensation directe d'alcools et d'acides, la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) et les réactions de polymérisation catalysées par des métaux.

La polycaprolactone (PCL) $[-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO-]_n$ est un polyester aliphatique synthétique biodégradable préparé par polymérisation d'ouverture de cycle du caprolactone en présence d'alcoxydes métalliques tels que l'isopropoxyde d'aluminium, l'octoate d'étain...).

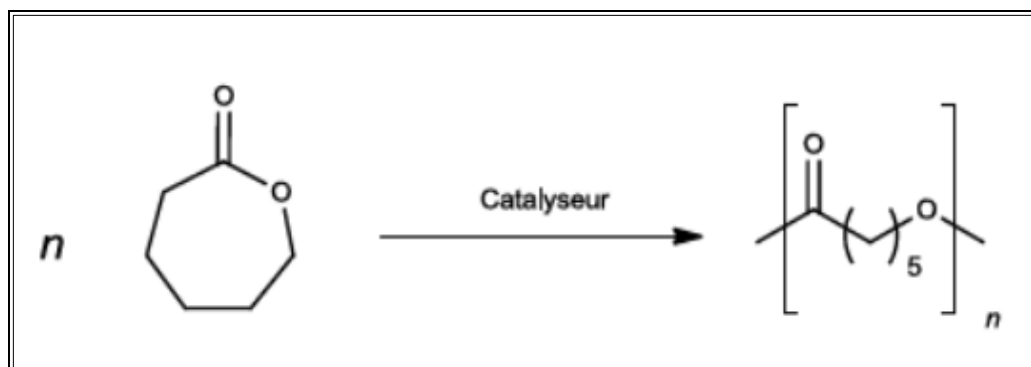


Schéma .1 : Polymérisation par ouverture de cycle de l'é-caprolactone

Cette méthode facilite la création de PCL (polycaprolactone) à poids moléculaire élevé, en offrant un meilleur contrôle de la polydispersité. Contrairement à la polycondensation, cette voie de polymérisation implique des conditions plus douces, caractérisées par des températures nettement plus basses et des réactions cinétiques plus rapides.

La PCL a un faible point de fusion, entre 58 et 60°C, une faible viscosité et il est facile à traiter. Le Polycaprolactone (PCL), un polyester aliphatique linéaire semi-cristallin, est connue pour sa biocompatibilité et sa biodégradabilité, ce qui en fait un matériau utile dans les sutures

Chapitre I étude bibliographique

résorbables, les systèmes de libération de médicaments et récemment dans les substituts de greffe osseuse [29]. De plus, la PCL est l'un des polymères biodégradables disponibles commercialement les plus hydrophobes, elle présente de bonnes propriétés mécaniques et elle est largement compatible avec de nombreux types de polymères (mélanges, blocs, ...), un fait qui élargit son domaine d'applications [30].

La PCL est soluble dans les solvants organiques tel que : le chloroforme, le toluène, le benzène le dichlorométhane, le tétrahydrofurane. La différence de solubilité entre le polycaprolactone et la nanocristaux d'amidon permet de confirmer que c'est un bon couple pour former des molécules amphiphiles biocompatibles [31].

2.2.1 Application et utilisation du polycaprolactone

2.2.1.1 Domaine médicale

Les PCL présentent une adaptation favorable en tant que matériaux orthopédiques en raison de leur biodégradabilité, leur biocompatibilité et leur thermoplasticité. Elles peuvent être employés dans la fabrication de prothèses de fixation osseux, de pièces plates en acier, de broches, et d'autres objets. L'une des caractéristiques les plus intéressantes réside dans la capacité de réguler la vitesse de dégradation pour ajuster la diminution de la résistance du matériau polymère de support, tout en permettant la guérison de l'os fracturé. Cette approche permet d'éviter la nécessité d'enlever la pièce après la réparation, contrairement à l'utilisation d'une pièce métallique [32].

2.1.2 Domaine d'agriculture

Lorsqu'il s'agit de films en contact avec des denrées alimentaires, il est essentiel de choisir soigneusement le matériau afin d'éviter tout problème de migration. Des films peuvent également être produits par coulage ou des feuilles plates par extrusion, pouvant ensuite être transformés par thermoformage. La PCL peut être utilisée en remplacement d'autres matières plastiques telles que le polyéthylène (PE) pour la fabrication d'emballages en combinaison avec du papier. Ce polymère agit en tant que barrière à l'humidité et, contrairement à d'autres polymères synthétiques dérivés de la pétrochimie, elle facilite le recyclage du papier ou sa comptabilité [33].

3. Généralité sur les argiles

Chapitre I étude bibliographique

Les argiles sont des aluminosilicates renommés pour leurs propriétés physiques, classifiés en fonction du nombre et de l'arrangement des feuillets qui les constituent. Leur organisation rappelle celle des pages d'un livre, avec un espace entre elles appelé interfoliaire, où la charge négative résulte de substitutions ioniques présentes dans les feuillets. Cette charge de la couche est équilibrée par la présence de cations (tels que Na^+ , K^+ , Mg^{+2} et Ca^{2+2}) logés dans l'espace interlamellar. Selon le type d'argile, une couche individuelle peut être composée de 2, 3 ou 4 feuillets tétraédriques $(\text{SiO}_4)_2^-$ ou d'octaèdres $(\text{AlO}_3(\text{OH})_3)_6$.

Deux catégories d'argiles peuvent être identifiées : les halloysites (caractérisées par une couche de type 1 :1) et les phyllosilicates (présentant des couches de type 2 :1). Dans cette étude, l'attention sera portée spécifiquement sur les montmorillonites (MMT), qui font partie de la famille des phyllosilicates.

3.1 Les montmorillonites

Elles font partie de la vaste famille des smectites, qui sont classées dans le groupe des phyllosilicates.

La structure de la montmorillonite est formée en remplaçant, au sein du réseau de la pyrophyllite, un nombre défini d'ions aluminium dans la couche octaédrique par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Par conséquent, cela engendre une insuffisance de charges positives qui est compensée par la fixation de cations tels que H^+ , Na^+ ou Ca^{2+} dans l'espace situé entre les feuillets. Cette présence de cations dans cet espace interfoliaire permet de contrebalancer ce manque de charge afin de maintenir l'électroneutralité de la particule comme illustré dans la figure 4.

La formule générale de la montmorillonite est :



Où :M : cation échangeable.

IV : couche tétraédrique. VI : couche octaédrique

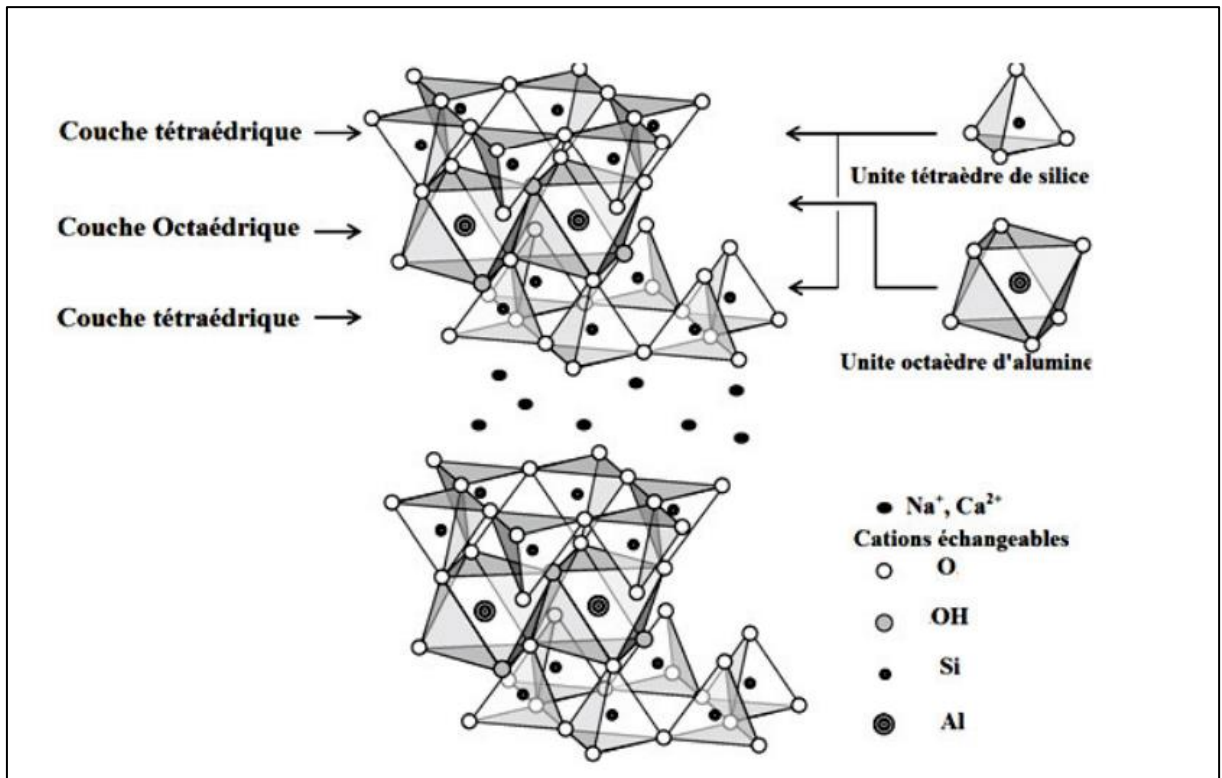


Figure .4 : Structure chimique de la montmorillonite [34]

3.2 Propriétés des argiles

3.2.1 La capacité d'échange cationique

C'est un aspect crucial à considérer lors d'ajustements du degré de compensation des cations au sein de l'argile. La capacité d'échange cationique représente la quantité de cations requise pour établir une neutralité électrique au sein de l'argile. Cette capacité est évaluée en milliéquivalents pour chaque cent gramme d'argile (meq/100g).[35]

3.2.2 Le taux de gonflement

L'indice de gonflement peut être décrit comme la capacité de l'argile à augmenter son volume lorsqu'elle est hydratée. Ce phénomène se traduit par une variation significative de l'espace entre les feuillets de l'argile. Cependant, cet indice diffère d'une famille d'argile à l'autre. Par exemple, les smectites peuvent ajuster leur espacement interfoliaire de 10 à 18 Å en fonction du degré d'humidité [36].

3.2.3 La surface spécifique

Chapitre I étude bibliographique

La surface spécifique (Sspé) est le ratio entre la surface apparente des particules et leur masse, mesuré en m²/g. Les montmorillonites présentent une surface spécifique totale pouvant atteindre 800 m²/g, alors que les argiles affichent également une Sspé élevée [37].

3.3 L'activation de la Maghnite

La Maghnite, une fois exposée à des acides forts comme l'acide sulfurique H₂SO₄ [38], l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique, subit diverses modifications, notamment :

- Élimination de certaines impuretés comme le calcaire.
- Retrait d'eau et de certains métaux.
- Accroissement de la porosité.
- Altération de la structure cristalline.
- Capacité à éliminer les ions hydroxyle (OH⁻) du réseau cristallin.
- Substitution de certains cations (Ca²⁺, Na⁺) par des ions H⁺.
- Apparition de défauts dans la structure cristalline.
- Augmentation de l'activité catalytique de l'argile grâce à la présence de SiO₂ libre.

Lorsque la bentonite de Maghnia est traitée avec une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0,25 M), elle se transforme en Maghnite-H⁺, symbolisée sous le nom de Mag-H⁺. Cette transformation entraîne une réduction des impuretés, telles que l'oxyde de fer et la calcite, parmi d'autres.

De plus, cette Maghnite peut être activée par d'autres types de cations tels que les ions alcalins (Maghnite Na) [39] ou les métaux de transition (Maghnite-Fe) [40].

3.4 Quelques réactions catalysées par la Maghnite H⁺

Les travaux de Belbachir et al [38] ont porté sur l'étude de la polymérisation de divers monomères vinyliques et hétérocycliques en utilisant comme catalyseur la Maghnite H⁺ (bentonite de Maghnia). Ce catalyseur respectueux de l'environnement, dépourvu de toxicité, recyclable et pouvant être séparé du polymère par simple filtration, présente l'avantage de permettre la fabrication de polymères d'une grande pureté, avec des rendements très élevés et des masses molaires moyennes, tout en maintenant des indices de polydispersité faibles à

Chapitre I étude bibliographique

température ambiante. Parmi les polymères obtenus, voici quelques exemples :

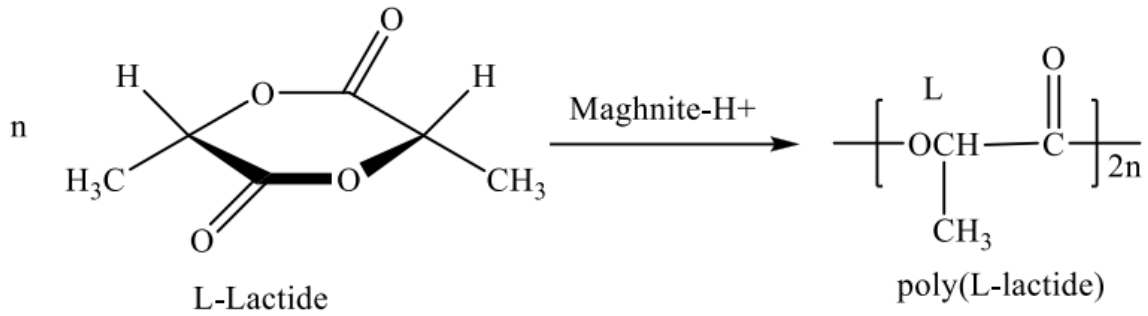


Schéma 2 : La polymérisation cationique par ouverture de cycle du D, L-lactide [41].

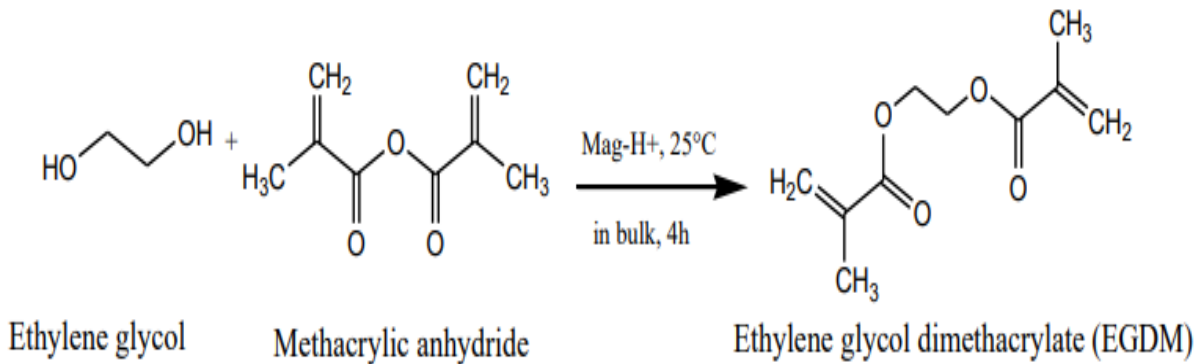


Schéma 3 : la polymérisation du l'éthylène glycol diméthacrylate catalysé par la Maghnite H⁺ [42]

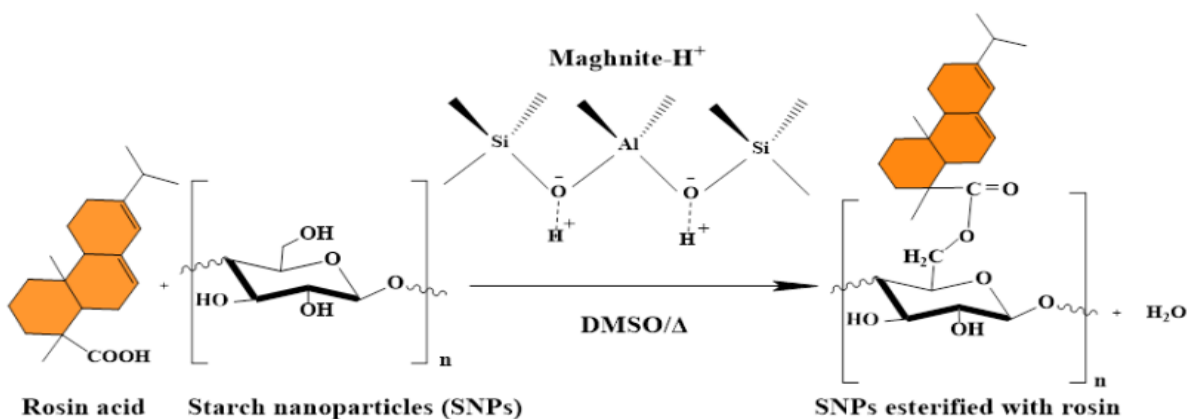


Schéma 4 : Réaction d'estérification de l'amidon nanoparticule et la rosin en utilisant la Maghnite H⁺ [43].

Chapitre I étude bibliographique

3.5 Elaboration des nanocomposite a base de Montmorillonite organophile

Dans cette section, nous examinons la réalisation des nanocomposites en détail. Plusieurs techniques sont utilisées pour intégrer la montmorillonite dans le polymère. Cependant, nous pouvons identifier deux principales approches pour cela : la polymérisation in situ, qui implique l'incorporation de monomères entre les feuillets de montmorillonite, et l'insertion directe de polymère fondu. La première méthode permet d'intégrer la montmorillonite organophile pendant la synthèse du polymère, et elle est applicable à divers types de polymères [44]. En revanche, la deuxième méthode consiste à incorporer la montmorillonite au moment de la transformation du matériau, répondant ainsi plus spécifiquement aux exigences de l'industrie des thermoplastiques.

3.5.1 polymérisation in situ

Depuis la découverte des nanocomposites thermoplastiques au début des années 90, cette technique a été mise en œuvre spécifiquement dans le contexte de ces matériaux. En effet, les premiers nanocomposites polymère/argile ont été élaborés par Usuki et al. [45] en utilisant cette méthode. Pour les feuillets d'argile, le processus implique le mélange de monomères avec les feuillets d'argile. Une fois que la polymérisation des monomères débute, les chaînes de polymère en croissance agissent pour séparer les feuillets, favorisant ainsi la dispersion individuelle des feuillets phyllosilicate par exfoliation.

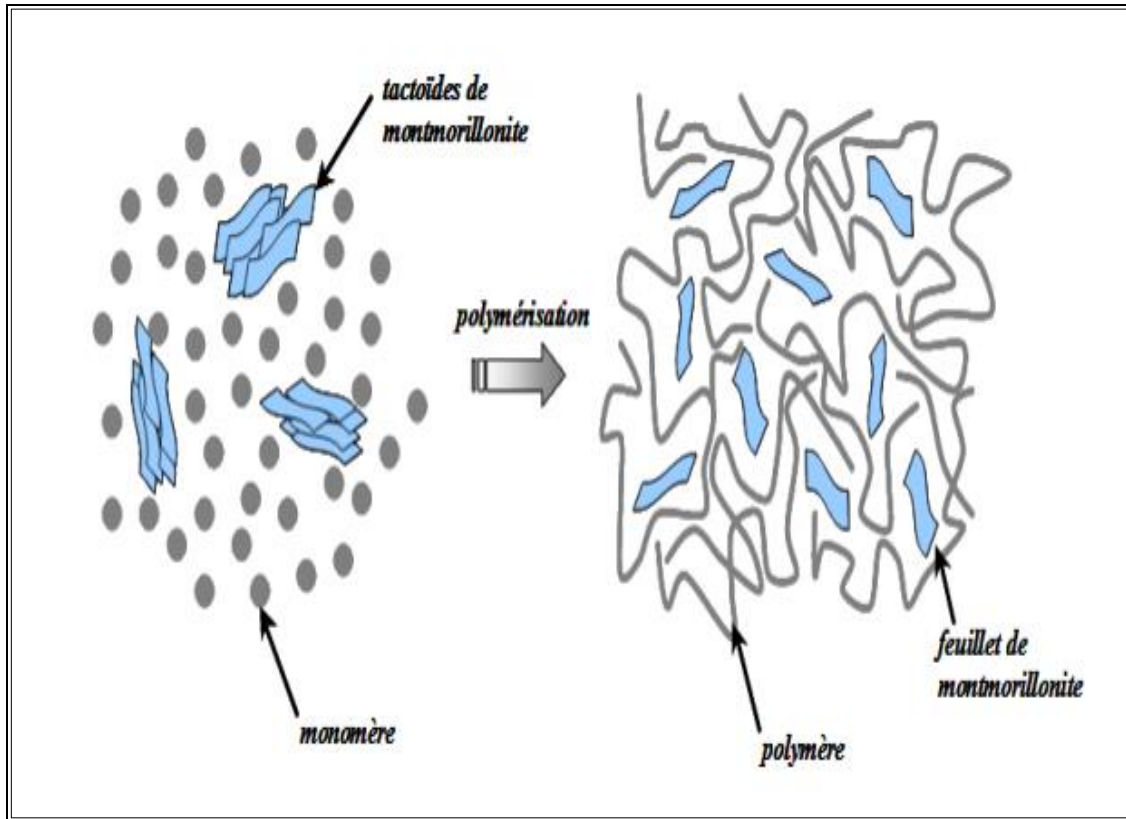


Figure .5 Schéma représentatif de la méthode d'élaboration d'un nanocomposite à base de nanocharges lamellaires d'argile par polymérisation in-situ [46].

3.5.2 Polymérisation en phase fondue

Ces dernières années, la recherche sur la fabrication de nanocomposites polymère/argile en utilisant l'intercalation directe du polymère fondu dans les galeries de silicates lamellaires a connu un développement considérable. Cette approche présente un intérêt majeur sur le plan industriel, car elle offre la possibilité de ne pas altérer les méthodes de synthèse des polymères thermoplastiques.

Par exemple dans le cas du polystyrène, la stratégie employée par Hoffman et al implique une étape préliminaire de modification de la charge plaquettaire à l'aide de polystyrène fonctionnalisé à base d'ammonium. Cette approche se révèle efficace pour l'exfoliation des feuillets lorsque la masse molaire du polystyrène greffé atteint un seuil adéquat.

3.6 Types de nanocomposites

3.6.1 Les nanocomposites intercalés

Chapitre I étude bibliographique

Une chaîne de polymère est insérée entre les feuillets de l'argile, créant ainsi une structure lamellaire inorganique relativement ordonnée et expansée voir figure 6.

3.6.2 Les nanocomposites exfoliés

Il s'agit de structures délamellées où les couches d'argile sont parfaitement et uniformément dispersées dans la matrice polymère. Ce processus de délamination a pour effet de maximiser les interactions entre le polymère et l'argile, ce qui conduit à une augmentation significative de la surface de contact

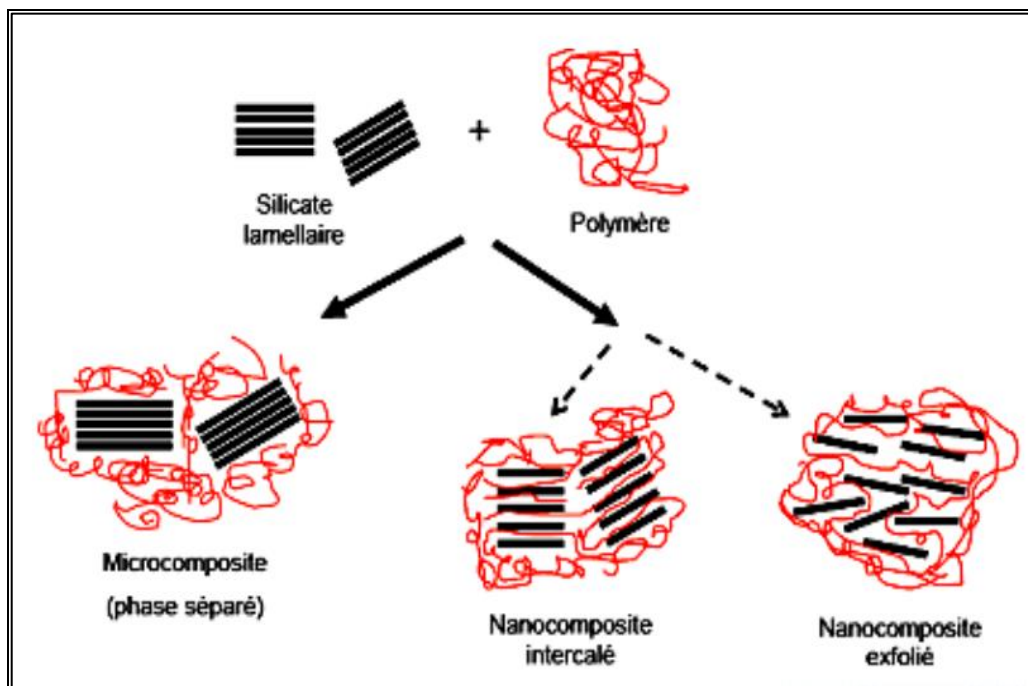


Figure .6 : Différentes méthodes pour la préparation des nanocomposites [47]

Chapitre I étude bibliographique

3.7 Quelques exemples des nanocomposite a base de la Maghnite organophile

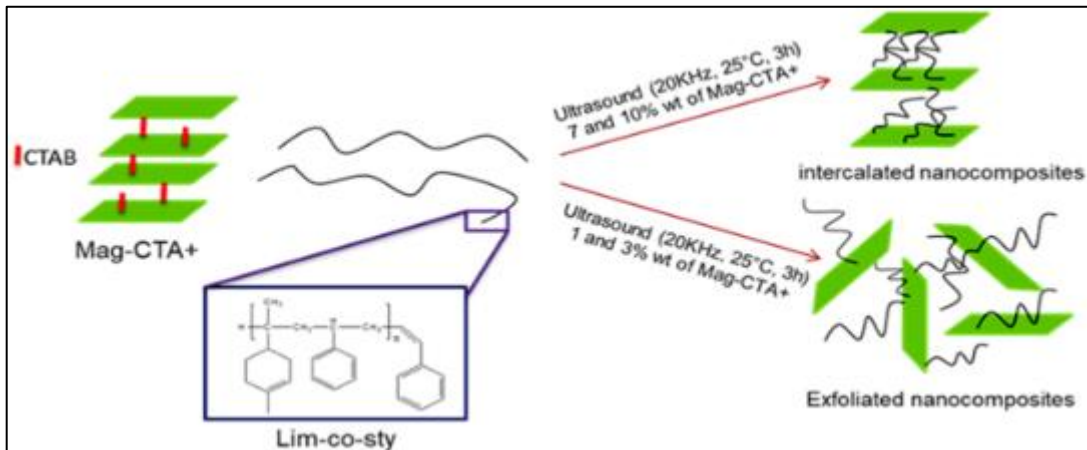


Schéma 5 : Synthèse de nanocomposites (Limonene-co-styrène/Mag) [48].

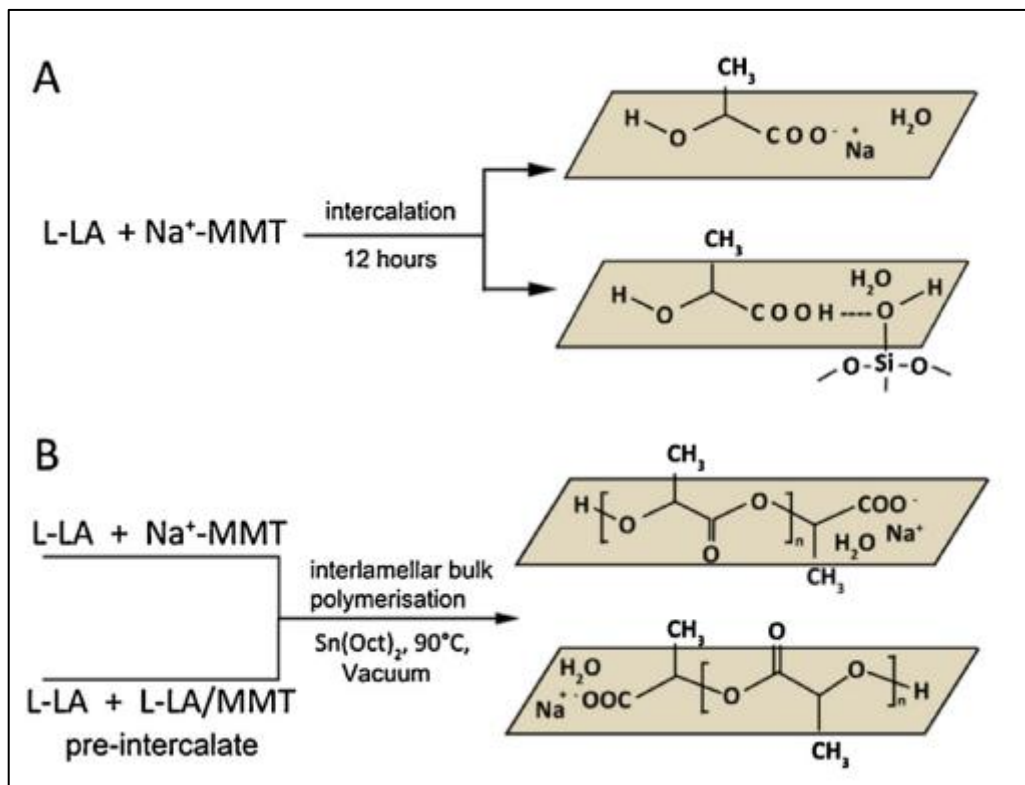


Schéma 6 : Synthèse de nanocomposite (starch-lactic acid/MMT) [49]

4. Conclusion

D'un point de vue environnemental, l'utilisation de biopolymères dérivés de sources renouvelables contribue à réduire la dépendance aux ressources fossiles et à atténuer l'impact environnemental associé à la production de polymères traditionnels. De plus, l'ajout d'argiles aux biopolymères apporte des améliorations notables en termes de résistance mécanique, de

Chapitre I étude bibliographique

stabilité thermique et de barrière aux gaz. Ces propriétés étendues ouvrent la voie à une utilisation accrue dans des applications variées telles que l'emballage alimentaire, les matériaux de construction et même les dispositifs médicaux.

Chapitre I étude bibliographique

Références bibliographiques

- [1] Averous L. Biodégradable et biosourcé, l'actualité chimique 2014, 375-376.
- [2] Schwach E, Etude de systèmes multi phases biodégradables a base d'amidon de blé plastifie relations structure – propriétés approche de la comptabilisation, thèse de doctorat, université de Reims – Champagne Ardenne, 2004
- [3] Akbari Ghavimi, S. A., et al. Polycaprolactone/starch composite: Fabrication, structure, properties, and applications. *Biomed. Mater. Res. Part A*. 2015, 103, 2482-2489. DOI: 10.1002/jbm.a.35371
- [4] Alavi S. S.S.H. Rizvi , P. Harriott. Process dynamics of starch-based microcellular foams produced by supercritical fluid extrusion. I: model development *Food Res. Int.* 2003; 36:307-308. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(02\)00222-3](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00222-3)
- [5] Dias AB, Mueller CMO, Larotonda FDS, Laurindo JB. Biodegradable films based on rice starch and rice flour *J. Cereal Sci.* 2010; 51:213-219. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2009.11.014>
- [6] Wang JP, Yu B, Xu X, Yang N, Jin Z, Kim JM. Orthogonal-function spectrophotometry for the measurement of amylose and amylopectin contents *Food Chem.* 2011; 127:102-108. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.094>
- [7] Katz, J. R.. "Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung : I. Über die Änderungen im Röntgenspektrum der Stärke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes" *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1930, 150A, (1), 37-59. <https://doi.org/10.1515/zpch-1930-15005>
- [8] Zobel. H.F, Starch crystal transformations and their industrial importance, *Starch/Stärke*, 1988, 40(1), 1-7 <https://doi.org/10.1002/star.19880400102>
- [9] Wang YJ, Truong VD, Wang L. Structures and rheological properties of corn starch as affected by acid hydrolysis. *Carbohydr Polym.* 2003, 52(3), 327–333. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00323-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00323-5)
- [10] Chakraborty S, Sahoo B, Teraoka I et al. Solution properties of starch nanoparticles in water and DMSO as studied by dynamic light scattering. *Carbohydr Polym.* 2005; 60(4):475–481. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.03.011>

Chapitre I étude bibliographique

- [11] Marta, H.; Rizki, D.I.; Mardawati, E.; Djali, M.; Mohammad, M. Review Starch Nanoparticles: Preparation, Properties and Applications. *Polymers*. 2023, 15, 1167. DOI: 10.3390/polym15051167.
- [12] J. Yu, F. Ai, A. Dufresne, S. Gao, J. Huang, and P. R. Chang, "Structure and mechanical properties of poly (lactic acid) filled with (starch nanocrystal) -graft-poly(ϵ -caprolactone)," *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. 293, (9), 763-770, <https://doi.org/10.1002/mame.200800134>
- [13] J. V. Barbosa, J. Martins, L. Carvalho, M. M. S. M. Bastos, and F. D. Magalhães, "Effect of peroxide oxidation on the expansion of potato starch foam," *Industrial Crops and Products*, 2019, 137, 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.045>
- [14] Boukhalfa F, Kadri N, Bouchemel S, Ait Cheikh S, Chebout I, Madani K, et al. Chemically modified starch and utilization in food stuffs. *Mediterranean Journal of Nutrition and Metabolism*. 2018, 11, 37-50 DOI :10.3233/MNM-17180
- [15] Kuakpetoon D, Wang Y-J. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. *Starch*. 2001, 53, 211-218 [https://doi.org/10.1002/1521-379X\(200105\)53:5%3C211::AID-STAR211%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-379X(200105)53:5%3C211::AID-STAR211%3E3.0.CO;2-M)
- [16] Rutenberg MW, Solarek D. Starch derivatives: Production and uses. *Starch: Chemistry and Technology*. 2nd ed. 1984, 311-388
- [17] Hernández AR. Chemical modification of starch with synthetic. *Applications of Modified Starches*. 2018; 2:3-22
- [18] Korma SA, Kamal-Alahmad NS, Ammar A-F, Zaaboul F, Zhang T. Chemically modified starch and utilization in food stuffs. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 2016; 5:264-272
- [19] Waliszewski KN, Aparicio MA, Bello LA, Monroy JA. Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydrate Polymers*. 2003; 52:237-242 [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00270-9](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00270-9)

Chapitre I étude bibliographique

- [20] J.P. Wang, B. Yu, X. Xu, N. Yang, Z. Jin, and J.M. Kim, Orthogonal-function spectrophotometry for the measurement of amylose and amylopectin contents "Food Chem.",2011, 127, 2011, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.094>
- [21] L. Guo, Q. Liang, and X. Du. Effects of molecular characteristics of tea polysaccharide in green tea on glass transitions of potato amylose, amylopectin and their mixtures "Food Hydrocoll."2011, 25, 486-494. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.07.027>
- [22] Nabeshima EH, Grossmann MVE. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. Carbohydrate Polymers. 2001,45 :347-353 [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00273-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00273-3)
- [23] Páramo-Calderón DE, Carrillo-Ahumada J, Juárez-Arellano EA, Bello-Pérez LA, Aparicio-Saguilán A, Alvarez-Ramirez J. Effect of cross-linking on the physicochemical, functional and digestibility properties of starch from Macho (*Musa paradisiaca* L.) and Roatan (*Musa sapientum* L.) banana varieties. Starch. 2016; 68:584-592 <https://doi.org/10.1002/star.201500200>
- [24] Jyothi AN, Moorthy SN, Rajasekharan KN. Effect of cross-linking with epichlorohydrin on the properties of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch. Starch. 2006; 58:292-299 <https://doi.org/10.1002/star.200500468>
- [25] Lawal MV. Modified starches as direct compression excipients—effect of physical and chemical modifications on tablet properties: A review. Starch. 2019; 71:1800040 <https://doi.org/10.1002/star.201800040>
- [26] Klein MI, DeBaz L, Agidi S, Lee H, Xie G, Lin AH-M, et al. Dynamics of *Streptococcus mutans* transcriptome in response to starch and sucrose during biofilm development. PLoS One. 2010 ;5: e13478 <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0013478>
- [27] Chung H-J, Woo K-S, Lim S-T. Glass transition and enthalpy relaxation of cross-linked corn starches. Carbohydrate Polymers. 2004; 55:9-15 <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-746270-7.50016-1>
- [28] K.C. Huber and J.N. Bemiller. Location of Sites of Reaction Within Starch Granules "Cereal Chem.", 2001. 78, 2, 173-180. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.2001.78.2.173>

Chapitre I étude bibliographique

- [29] Fatemeh B., Aydan D, Hakan D., Nese C., Hayat O., Umit T., Gulacti T., Gurkan H., "Synthesis and Characterization of Biodegradable Amphiphilic Star and Y-Shaped Block Copolymers as Potentiels Carriers for Vinorelbine., *Polymers*, 2014, 6:214-242, <https://doi.org/10.3390/polym6010214>
- [30] Moraczewski K, Stepczyńska M, Malinowski R, Karasiewicz T, Jagodziński B, Rytlewski P. Modification of Polycaprolactone with Plant Extracts to Improve the Aging Resistance. *Materials*. 2023 ; 16(14):5154. <https://doi.org/10.3390/ma16145154>
- [31] Coulembier O., Degée P., Hedrick J. L., Dubois P., From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly (β -malic acid) derivatives *Progress in Polymer Sci.*, 2006, 31: 723- 747 <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.08.004>
- [32] Roshanak K., Mansor B.A., Kamyar S., Elnaz S., Katayoon K., "Studies on Properties of Rice Straw/Polymer Nanocomposites Based on Polycaprolactone and Fe₃O₄ Nanoparticles and Evaluation of Antibacterial Activity", *J. Mol. Sci.*, 2014, 15(10): 18466-18483 <https://doi.org/10.3390/ijms151018466>
- [33] Richert A, Olewnik-Kruszkowska E, Malinowski R, Kalwasińska A, Swiontek Brzezinska M. Polycaprolactone-Based Films Incorporated with Birch Tar—Thermal, Physicochemical, Antibacterial, and Biodegradable Properties. *Foods*. 2023; 12(23):4244. <https://doi.org/10.3390/foods12234244>
- [34] Park, JH., Shin, HJ., Kim, M.H. *et al.* Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. *Journal of Pharmaceutical Investigation* 46, 363–375 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40005-016-0258-8>
- [35] Uddin, F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. In: *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008, 39, 12, 2804-2814. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9603-5>
- [36] Amorim, C.L.G. et al. Effect of clay-water interactions on clay swelling by X-ray diffraction. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2007, 580, 1, 768-770. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.103>

Chapitre I étude bibliographique

- [37] Mitchell, J.K. and Soga, K. Fundamentals of soil behavior. 3rd ed. Wiley, 2005. ISBN 978-0-471-46302-3.
- [38] Belbachir M., Bensaoula A, Composition and Méthode for Catalysis using Bentonite, US Patent, 2006, 7,094,823 B2.
- [39] Y. Madaoui, Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran. (2008).
- [40] M. Deriber A E Sme ; la bentonite. ; les argiles colloïdales et leurs emplois E d Dunod. (1941).
- [41] Harrane, Amine; Belouedj, Mohamed El Amine; Belbachir, Mohamed. Cationic ring opening polymerization of (d, l-lactide) using Maghnite-H⁺, a non-toxic catalyst. In: Reactive and Functional Polymers. 2011, 71, 2, 126-130.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.11.022>
- [42] Haoue, S., Dardar, H., Belbachir, M., Harrane, A. Polymerization of Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDM), Using An Algerian Clay as Eco-catalyst (Maghnite-H⁺ and MaghniteNa⁺). Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2020, 15(1), 221-230
DOI :10.9767/bcrec.15.1.6297.221-230
- [43] Amin, M.; Amine, B. ; Belalia, M.; Mostefai, A.; Leila, N.; Bououdina, B.M. Green synthesis of starch nanoparticles (SNPs) by esterification with rosin acid catalyzed by Maghnite-H⁺ (Algerian montmorillonite) with enhanced antioxidant activity. *Arab. J. Sci. Eng.* 2022, 48, 311-326. DOI: 10.1007/s13369-022-07033-8
- [44] Qi Liu, Li Wang, Toward Practical Solid-State Polymer Lithium Batteries by In Situ Polymerization Process: A Review, 2023,13 , advanced energy materials
<https://doi.org/10.1002/aenm.202300798>
- [45] Usuki, A., Hasegawa, N., Kato, M., Kobayashi, S. (2005). Polymer-Clay Nanocomposites. In : Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes. Advances in Polymer Science, vol 179. Springer, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/b104481>
- [46] Hibon S. Elaboration de formulations Polyuréthane / Nanocharges minérales : influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux. Thèse de doctorat. Université de Lyon, 2006

Chapitre I étude bibliographique

[47] H Monteirto, Cordeiro de azeredo, L.H caparelli Mattoso and T Habig Mchugh, Nanocomposites in food packaging a review Ed. Boreddy S.R Reddy Advances in devers industriel application of nanocomposites, in tech open access publisher, 2011, P.57-78

[48] derdar H, Mitchell GR, Chaibedraa S, Mahendra VS, Cherifi Z, Bachari K, Chebout R, Touahra F, Meghabar R, Belbachir M. Synthesis and Characterization of Copolymers and Nanocomposites from Limonene, Styrene and Organomodified-Clay Using Ultrasonic Assisted Method. *Polymers*. 2022 ; 14(14):2820. <https://doi.org/10.3390/polym14142820>

[49] Eri Ö, Salimi K, Eri S, Pişkin E, Rzayev ZMO. Fabrication and characterization of novel starch-grafted poly l-lactic acid/montmorillonite organoclay nanocomposites. *Carbohydr Polym*. 2016 ;137:111–8. 10.1016/j.carbpol.2015.10.043.

Chapitre II

Synthèse de copolymère SNCs-g-PCL catalysé par la Maghnite H⁺

Chapitre II Synthèse de copolymère SNCs-g-PCL catalysé par la Maghnite H⁺

1. Introduction

La synthèse du SNCs-g-PCL est basée sur la copolymérisation de l' ϵ -caprolactone avec les nanocristaux d'amidon. Cette réaction a été catalysée par la Maghnite-H⁺, un catalyseur non toxique développé au Laboratoire de chimie des polymères. Ensuite, le nouveau copolymère a été caractérisée par différent techniques d'analyse tel que l'IR-TF, MEB, RMN, DLS, DRX, ATG, et DSC.

2. Matériel et méthodes

2.1 Préparation de la Maghnite H⁺

La Maghnite-H⁺ a été préparée selon le protocole décrit dans des études précédentes [1,2]. La Maghnite brute (40g) a été broyée pendant 20 minutes à l'aide d'un broyeur à billes en céramique Prolabo. Ensuite, la Maghnite a été séchée à 105°C pendant 2 heures. Après, elle a été placée dans un erlenmeyer avec 500 ml d'eau distillée. Le mélange Maghnite/eau a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique, puis combiné avec 100 ml de solution d'acide sulfurique (0,25 M). Jusqu'à saturation, atteinte sur 2 jours à température ambiante, le minéral a été lavé avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un filtrat à pH neutre, puis séché à 105°C. Le tableau 2 représente la composition chimique de la Maghnite avant et après l'activation acide.

Tableau 2 la composition chimique de la Maghnite brute et la Maghnite activée [3]

Éléments	Maghnite brute (mol %)	Maghnite-H ⁺ (mol%)
SiO ₂	69.3	71.7
Al ₂ O ₃	1.16	0.71
Fe ₂ O ₃	0.3	0.28
MgO	0.5	0.21
CaO	1.07	0.80
Na ₂ O	0.79	0.77
K ₂ O	0.16	0.15
TiO ₂	0.91	0.34

Chapitre II Synthèse de copolymère SNCs-g-PCL catalysé par la Maghnite H⁺

Le matériau a été séché sous vide jusqu'à obtenir un poids constant après l'extraction au dichlorométhane. Les poids avant et après l'extraction sont utilisés pour calculer les paramètres de greffage en utilisant les formules suivantes [5] :

$$\text{taux du greffage (\%)} = \frac{\text{le poids du PCL greffée}}{\text{le poids du SNCs}} \times 100$$

$$\text{taux du greffage (\%)} = \frac{W_{if} - W_{snscs}}{W_{snscs}} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{Addition(\%)} &= \frac{\text{le poids du PCL greffée}}{\text{le poids totale copolymer (SNCs - g - PCL)}} \times 100 \\ &= \frac{W_{if} - W_{snscs}}{W_{if}} \times 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{efficacité du greffae (\%)} &= \frac{\text{le poids du PCL greffée}}{\text{le poids du PCL formé}} \times 100 \\ &= \frac{W_{if} - W_{snscs}}{W_{hp} + (W_{if} - W_{snscs})} \times 100 \end{aligned}$$

où W_{if} représente le poids du copolymère (SNCs-g-PCL) et W_{hp} représente le poids du polymère non greffé.

3. Résultats et discussion

3.1 Cinétique du greffage du polycaprolactone sur les nanocristaux d'amidon

3.1.1 Effet du catalyseur

D'après le Tableau 3a, on remarque que la teneur en catalyseur la plus faible 25% présente la plus grande teneur en copolymère et une efficacité de greffage élevé. Il est évident que l'excès de catalyseur conduit à l'homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone, car les paramètres de greffage diminuent pour des teneurs en catalyseur plus élevées (≥ 50 %).

Chapitre II Synthèse de copolymère SNCs-g-PCL catalysé par la Maghnite H⁺

3.1.2 Effet du temps

D'après les résultats représentés dans le Tableau 3b, il est constaté qu'un temps de réaction plus long de plus de 36 heures conduit à un rendement en copolymère greffé plus faible et à une efficacité de greffage réduite. En réalité, le temps de réaction plus long entre les nanocristaux d'amidon et la Maghnite-H⁺ conduit à une plus grande formation de SNCs-g-PCL, car davantage de sites actifs se forment en surface, permettant la fixation de davantage de chaînes de PCL et, par conséquent, une efficacité de greffage supérieure.

3.1.3 Effet de la température

Comme indiqué dans le Tableau 3c, les paramètres de greffage atteignent leurs valeurs maximales à 90°C, puis commencent à diminuer. L'influence de la température sur le greffage pourrait être due à l'amélioration de la diffusion des molécules de monomère dans la structure de l'amidon, ce qui augmente la mobilité des molécules de monomère et leur collision avec les nanocristaux d'amidon.

Tableaux 3a : Effets de pourcentage de catalyseur sur les paramètres de greffage.

Condition expérimentale /paramètre de greffage	5.0	10.0	25.0	50.0
Addition	12.0	18.0	32.0	24.5
Taux de greffage	13.5	17.2	33.5	28.1
Efficacité de greffage	18.5	32.3	51.2	48.1

Tableau 3b : Effets de temps sur les paramètres de greffage

Condition expérimentale /paramètres de greffage	12	24	36	48
Addition	9	21	36	32
Taux de greffage	11	23	38	33
Efficacité de greffage	17	25	52	48

Tableau 3c : Effets de pourcentage de catalyseur sur les paramètres de greffage

Condition expérimentale / paramètres de greffage	50	90	100	120
Addition	11	28	25	18
Taux de greffage	15	34	32.1	25.7
Efficacité de greffage	19	50.1	48.2	41.3

3.2 Caractérisation du polycaprolactone greffé sur les nanocristaux d'amidon

3.2.1 Analyse par infrarouge (FT-IR)

Les spectres FT-IR de la Mag-H⁺ et de la Maghnite brute (Mag) sont présentés dans la Figure 8. Une large bande à 3500 cm⁻¹ représente l'aluminium octaédrique lié par des groupes OH. La vibration de valence de SiO dans la couche tétraédrique est responsable de la bande intense observée à 1032 cm⁻¹. En raison de la présence de silice amorphe, une bande faible apparaît à 780 cm⁻¹ et peut être attribuée au silicium tétravalent.

La structure d'argile montmorillonite est responsable de plusieurs modes vibratoires de Si-O observés à des nombres d'onde de 1032, 795 et 615 cm⁻¹. Les bandes d'absorption observées dans les spectres FT-IR montrent que la structure du composé est en bon accord avec les valeurs de vibration trouvées dans la littérature [6].

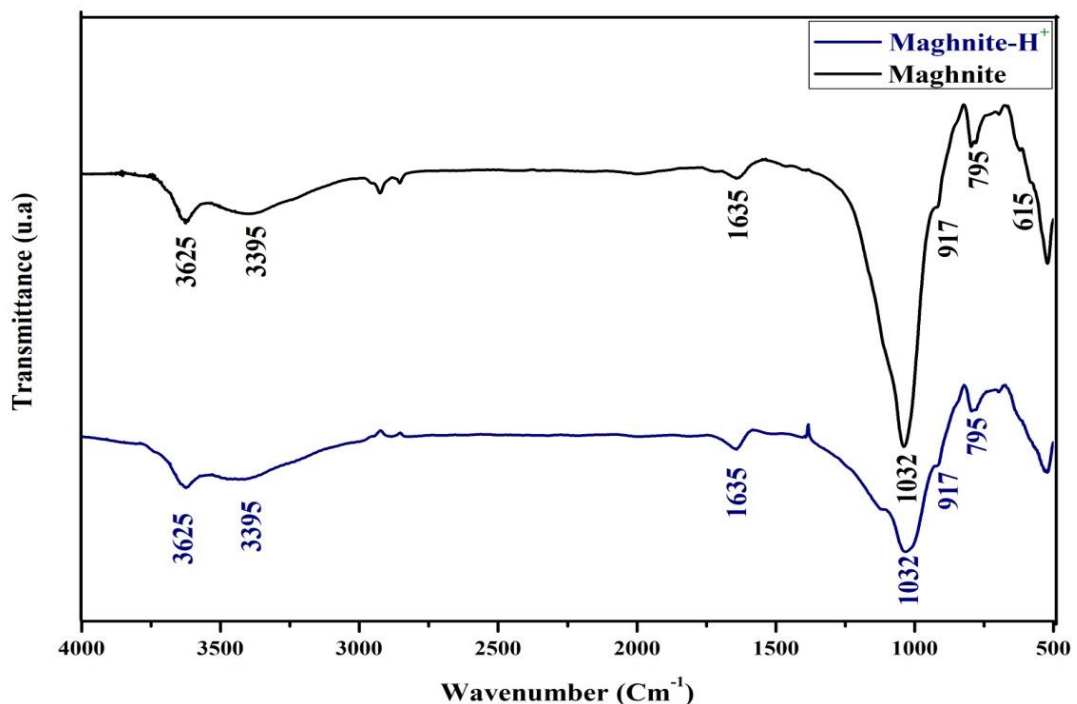


Figure .8 : Spectre IRTF de la Maghnite brute et la Maghnite traitée

Les spectres IR de l'amidon natif (a) et des nanocristaux d'amidon (b) ont montré une large bande entre (3100 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹) attribuée à l'étirement du groupe hydroxyle (OH) présent dans l'unité d'anhydroglucose, ainsi qu'un pic à 1650 cm⁻¹ dû à la flexion du même groupe [7,8].

Chapitre II Synthèse de copolymère SNCs-g-PCL catalysé par la Maghnite H⁺

De plus, des bandes d'absorption à 1029 cm⁻¹, 1078 cm⁻¹ et 1157 cm⁻¹ sont attribuables à la vibration d'étirement C-O de l'unité glucose. En comparaison avec l'amidon de maïs natif, le pic correspondant à la vibration d'étirement OH à 3300 cm⁻¹ de SNCs-g-PCL présente une diminution d'intensité [9]. De plus, le groupement carbonyle C=O de PCL se trouve à 1726 cm⁻¹, ce qui est un signe de greffage [10]. Deux signaux supplémentaires sont visibles dans le spectre à 2866 cm⁻¹ et 2945 cm⁻¹, respectivement, qui représentent l'étirement asymétrique et symétrique du groupe méthylène - CH₂.

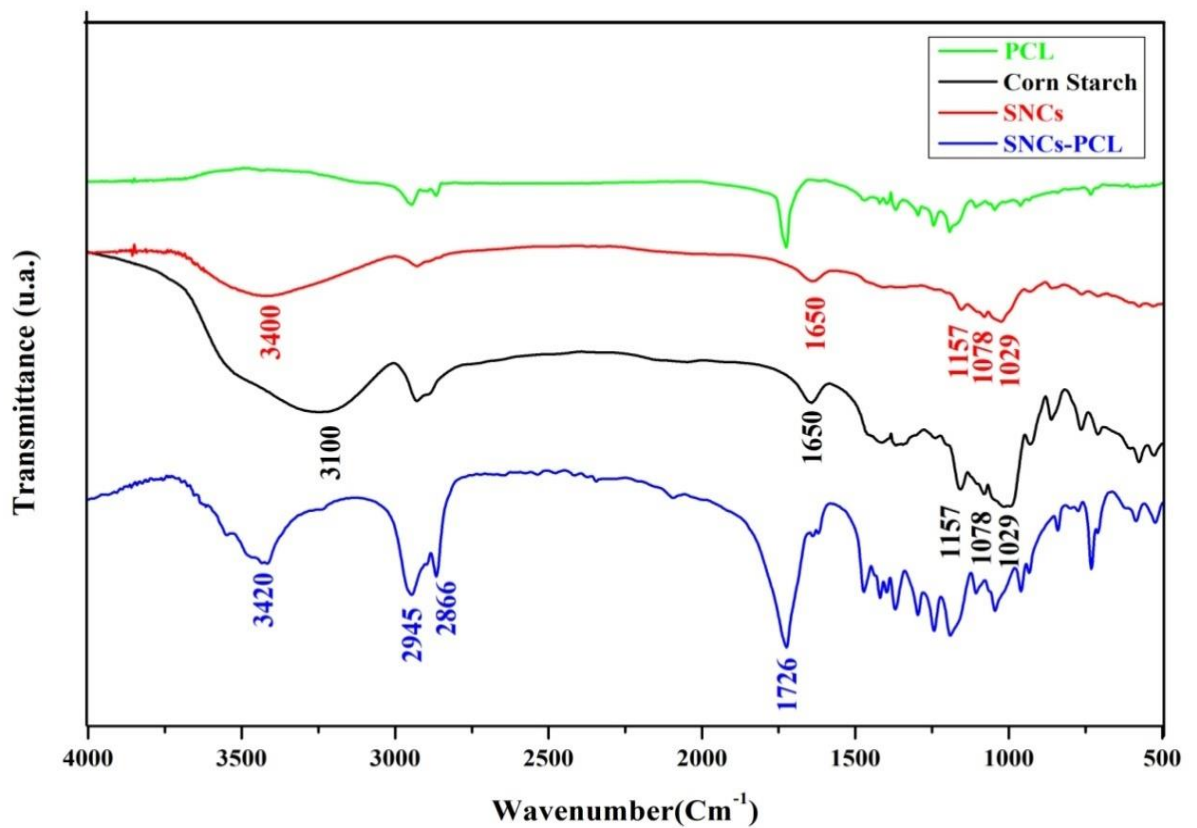


Figure .9 : Spectre IR-TF de l'amidon nanocristaux et l'amidon natif, la Polycaprolactone ainsi que les nanocristaux d'amidon greffée.

3.2.2 Analyse de diffraction des rayons X (DRX)

En se basant sur les schémas de diffraction des rayons X et l'équation de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$, l'espacement basal a augmenté de 12,5 Å dans la Maghnite brute à 15,02 Å dans la Maghnite H⁺ en raison de l'échange de deux couches d'eau entre les feuillets. Cette modification est attribuée au traitement acide de la Maghnite [11].

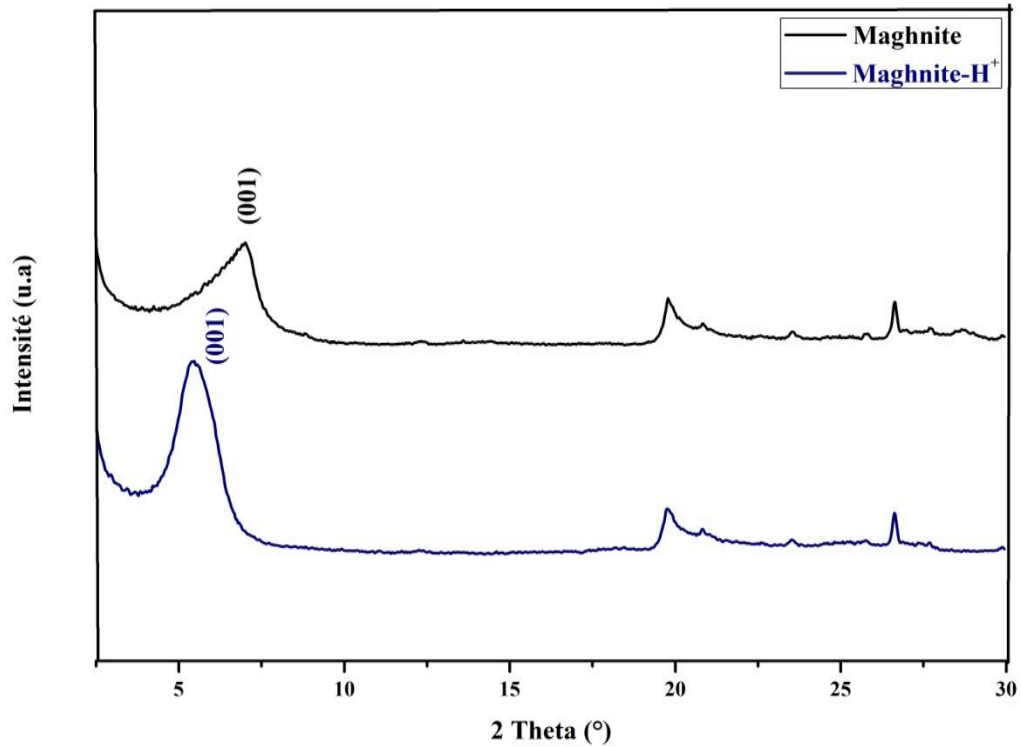


Figure .10 : Diffraction des rayons X du Maghnite traitée et non traitée

L'amidon de maïs présente une intensité élevée et des pics de diffraction relativement importants situés autour de 15,02°, 17,40° et 23,02° [12,13], associés à un type A de structure semi-cristalline. Le seul changement perceptible entre les schémas de diffraction des rayons X des SNCs et de l'amidon natif est une légère diminution de l'intensité relative des pics. La phase amorphe est caractérisée par la présence de la molécule d'amylose linéaire 1,4-glucofuranose. Tandis que la phase cristalline contribue à la grande amylopectine, qui contient à la fois du glucofuranose-1,4 et du glucofuranose-1,6, les liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires sont responsables de la structure cristalline bien organisée [14,15]. De plus, les pics les plus intenses de l'amidon ont été détruits et seul un pic significatif peut être observé dans le diffractogramme de SNCs-g-PCL. Cette valeur finale est cohérente avec une structure complètement amorphe [16,17]. Au cours du processus de greffage, des esters ont été utilisés pour substituer les groupes hydroxyle.

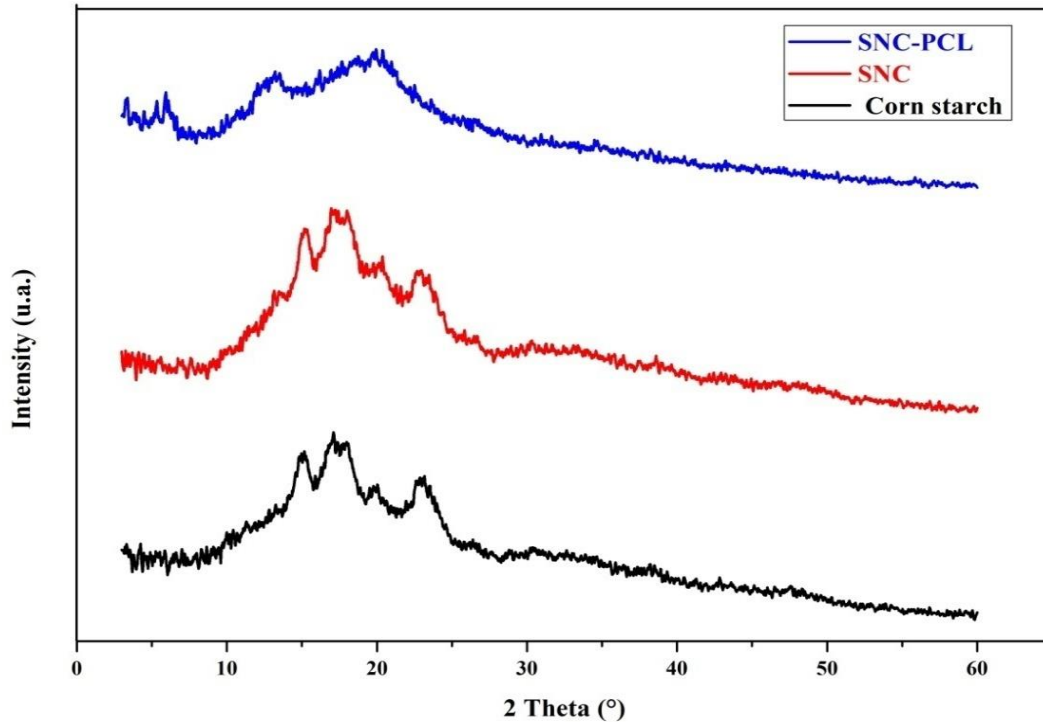


Figure .11 : Diffractogramme des rayon X de l'amidon natif et l'amidon nanocristaux avant et après le greffage.

3.2.3 Analyse thermique

Après l'hydrolyse acide, les SNCs commencent à perdre du poids à une température légèrement inférieure à celle de l'amidon natif. Cela démontre que les SNCs ont une grande quantité de groupes hydroxyle à leur surface, ce qui renforce la décomposition thermique [18]. Les nanocristaux d'amidon greffés avec du PCL ont présenté une stabilité thermique inférieure par rapport aux nanocristaux d'amidon non modifiés. De plus, l'analyse des courbes de l'ATG révèle un processus de dégradation en deux étapes. La première étape (50-150 °C) est liée à la perte d'humidité, tandis que l'étape suivante (250-700 °C) correspond à la dégradation à la fois des nanocristaux d'amidon et de leurs dérivés.

Seule une large transition endothermique due à la gélatinisation de l'amidon a été détectée par l'analyse DSC, comme illustré dans la Figure 12 [19]. En revanche, le pic de fusion T_f du PCL (60 °C) n'a pas été observé dans les spectres de greffage de nanocristaux d'amidon avec la polycaprolactone, ce qui indique qu'un PCL de très courte longueur a été greffé à la surface des SNCs.

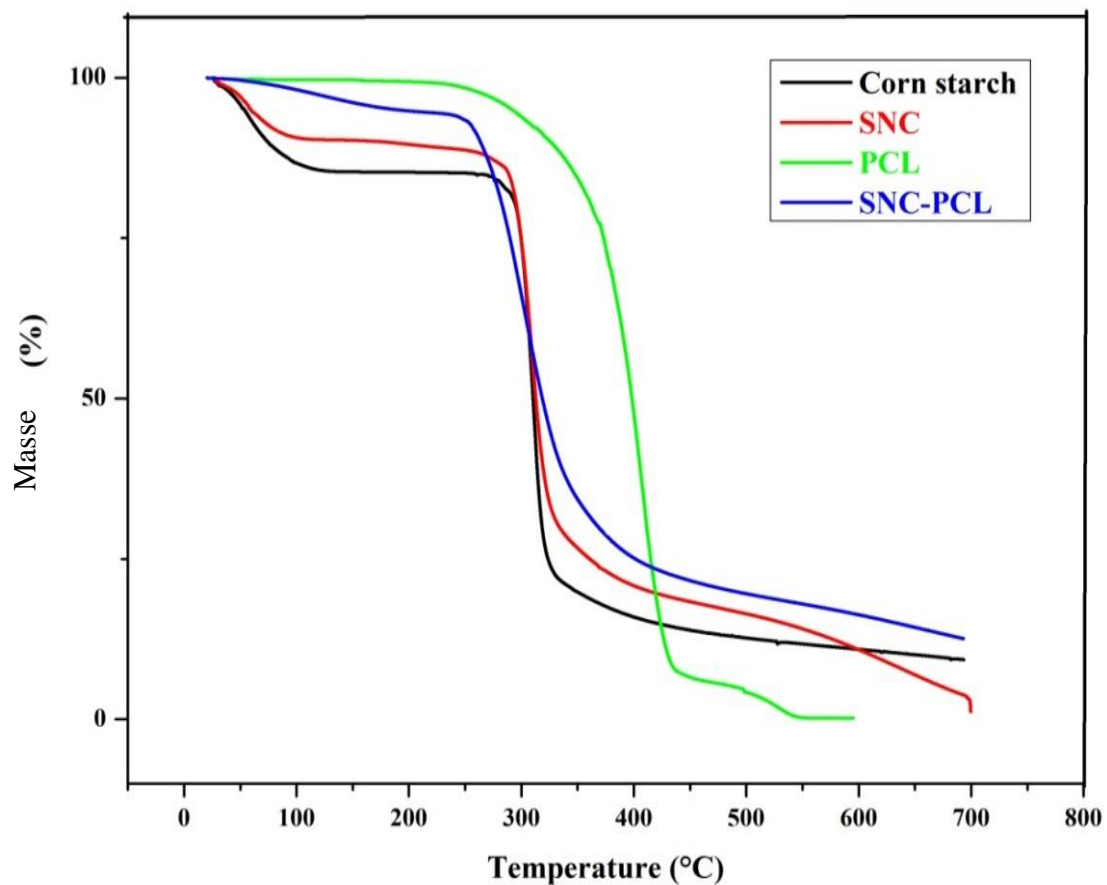


Figure 12 a. Courbes d'analyse thermogravimétrique de l'amidon natif, La polycaprolactone, nanocristaux d'amidon SNCs, nanocristaux d'amidon greffé par la PCL SNCs-g-PCL

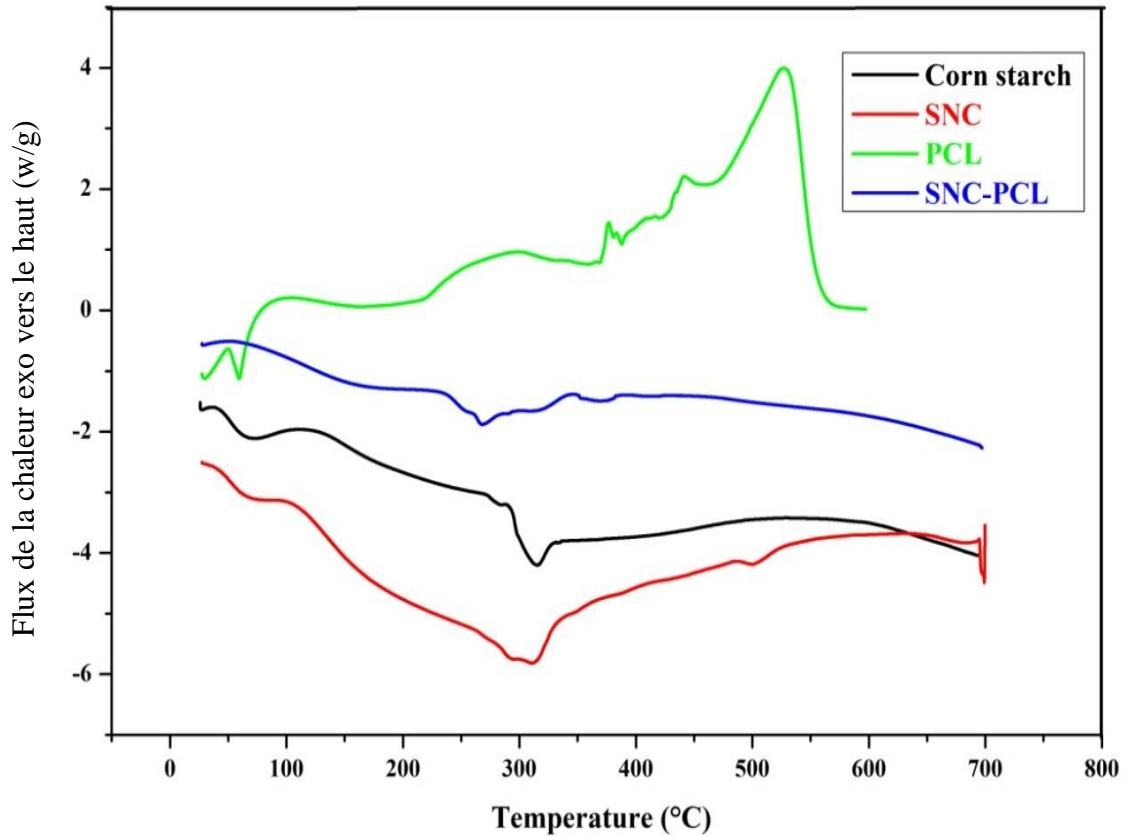


Figure .12 b : Thermogrammes d'analyse calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de l'amidon natif, nanocristaux d'amidon (SNCs) avant et après le greffage avec le PCL.

3.2.4 Analyse par RMN du proton (RMN.¹H)

La Figure 13 illustre le spectre RMN du proton des SNCs (a) et des SNCs-g-PCL (b). L'analyse des échantillons a été enregistrée en solution de DMSO deutéré. Sur la Figure 13a, les déplacements chimiques des protons à 4,93 ppm ont été attribués à H.3, ceux à 4,63 ppm à H.5, à 3,33 ppm à H2 et à 3,08 ppm à H.4 ; les pics à 5,01 ppm, 5,42 ppm, 5,51 ppm et 5,09 ppm ont été assignés à H.1 et OH 2, 3 et 6. En comparaison avec le spectre des SNCs-g-PCL (Figure 13b), de nouveaux signaux de protons sont apparus dans la plage de 1,24 à 1,55 ppm, attribués aux protons des méthylènes du PCL.[20].

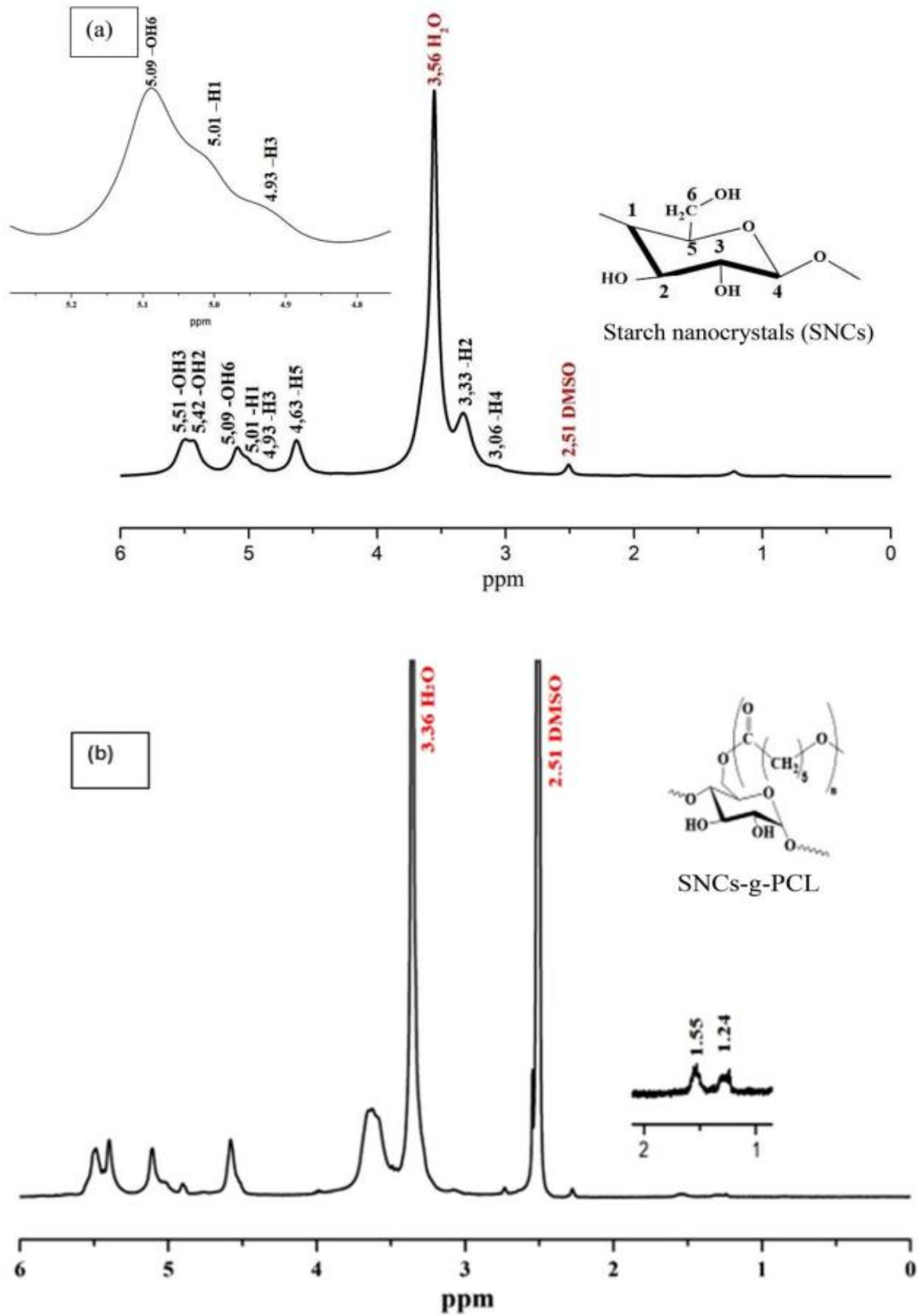


Figure .13 : Spectre RMN ¹H de (a) Nanocristaux d'amidon, (b) Nanocristaux d'amidon greffée.

3.2.5 La morphologie et la taille des particules

L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) des granules d'amidon (a), des nanocristaux d'amidon (b) et des nanocristaux d'amidon greffés au polycaprolactone (c) est présentée dans la Figure 8. Les granules d'amidon semblaient lisses et arrondis dans les micrographes, possédant une forme polygonale et leurs tailles de particules variaient de 5 μm à 28 μm [21]. Il est évident que le processus d'hydrolyse influe sur la taille des particules des échantillons, en comparaison avec l'amidon natif se rapprochant de la taille nanométrique [22]. Cependant, les nanocristaux d'amidon greffés au polycaprolactone présentent une surface rugueuse [23], ces derniers étant recouverts d'un revêtement de polycaprolactone qui modifie la surface des SNCs. De plus, les nanocristaux d'amidon greffés au polycaprolactone présentent une augmentation marquée de la taille moyenne par rapport aux nanocristaux d'amidon, ce qui confirme le greffage du polycaprolactone (Figure 14). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [22,23]. La taille moyenne des particules et l'indice de polydispersité sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristique physique de l'amidon nanocristaux greffée et non greffée

Formulation	Taille (nm)	L'indice de polydispersité
Nanocristaux d'amidon (SNCs)	489	0.871
Nanocristaux d'amidon greffée par la polycaprolactone (SNC-g-PCL).	3818.5	3.119

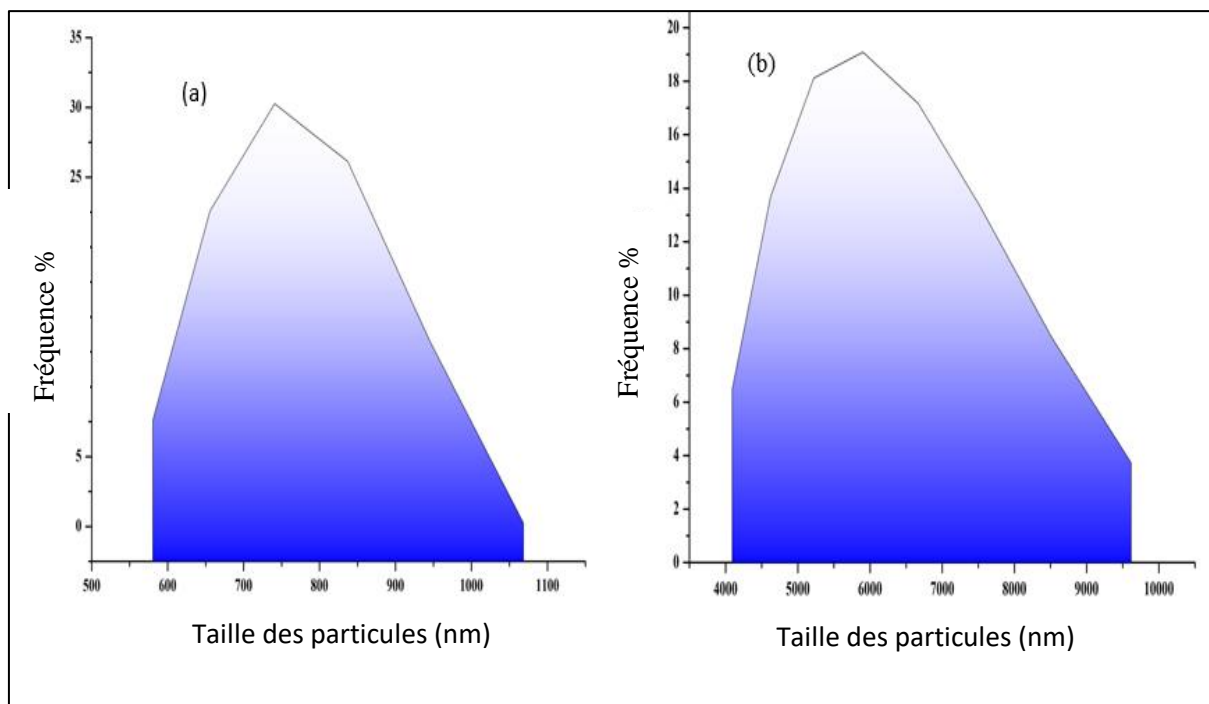
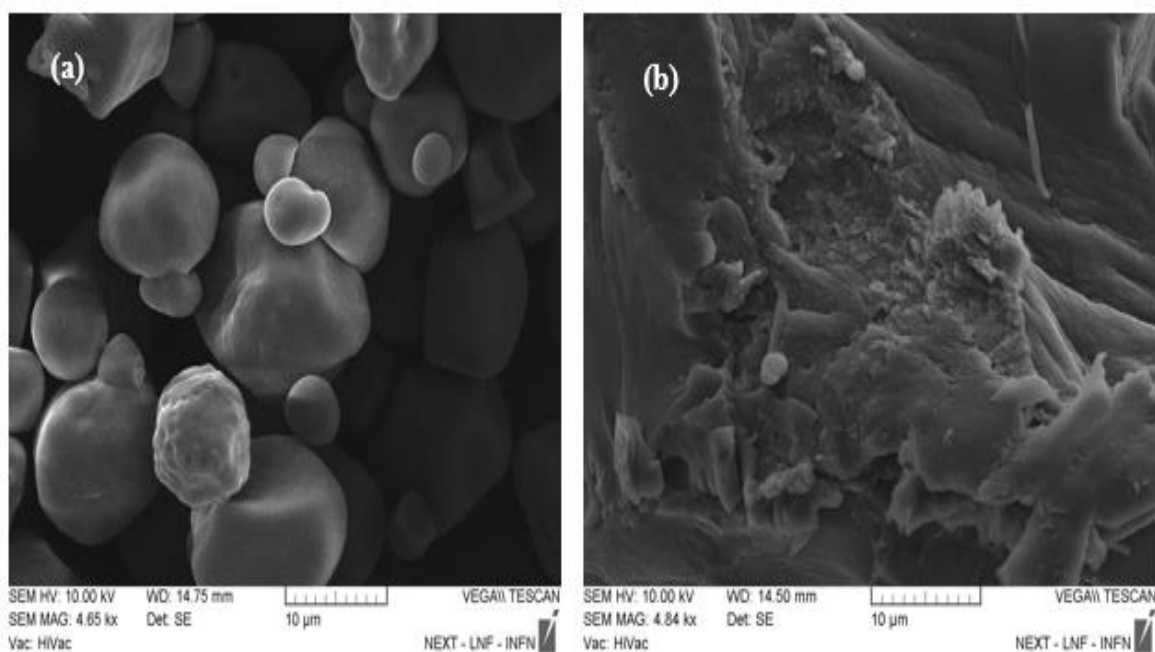


Figure .14 : Spectre DLS des nanocristaux d'amidon avant et après le greffage



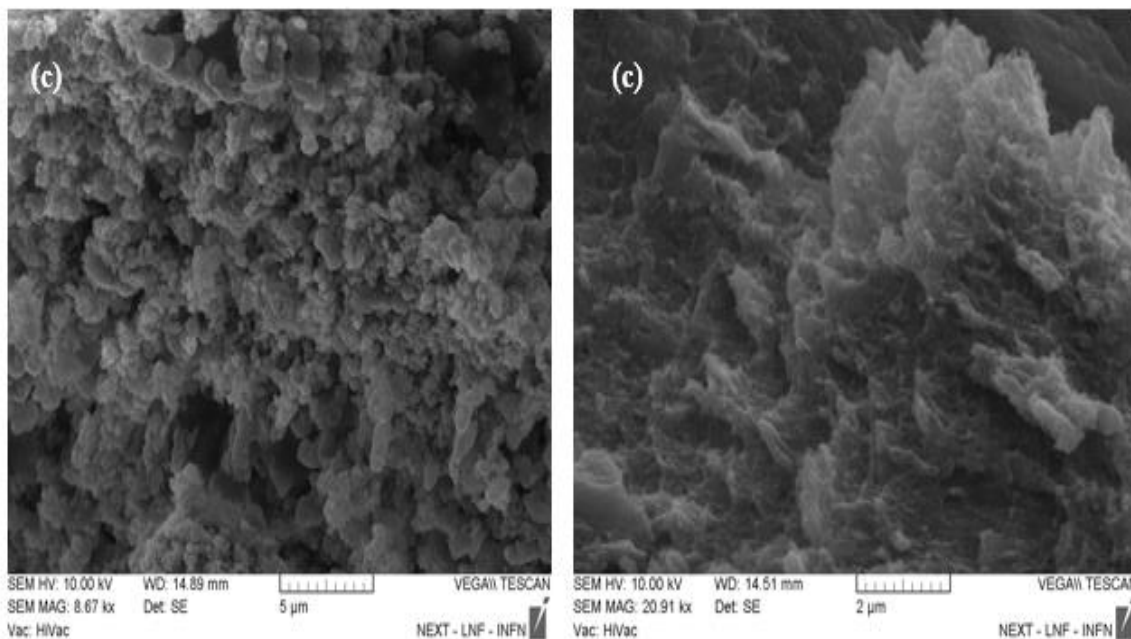


Figure .15 Images MEB : (a) amidon natif, (b) nanocristaux d'amidon (SNCs) et (c) nanocristaux d'amidon greffé

4. Mécanisme réactionnel proposé pour la synthèse de SNCs-g-PCL

Comme illustré dans la figure 16, le catalyseur Maghnite H⁺ Possède un site acide de Brønsted (H⁺), la réaction est considérée comme étant catalysé par un acide de brønsted dans laquelle (H⁺) est transféré de la Maghnite H⁺ à l'oxygène du carbonyl protonation du groupe carbonyle (étape I). Ensuite, l'oxygène des SNCs attaque le groupe carbonyle protoné (l'ouverture de cycle) (étape II) conduite à la formation des SNCs-g-PCL après déprotonation et perte de H₂O (étape III).

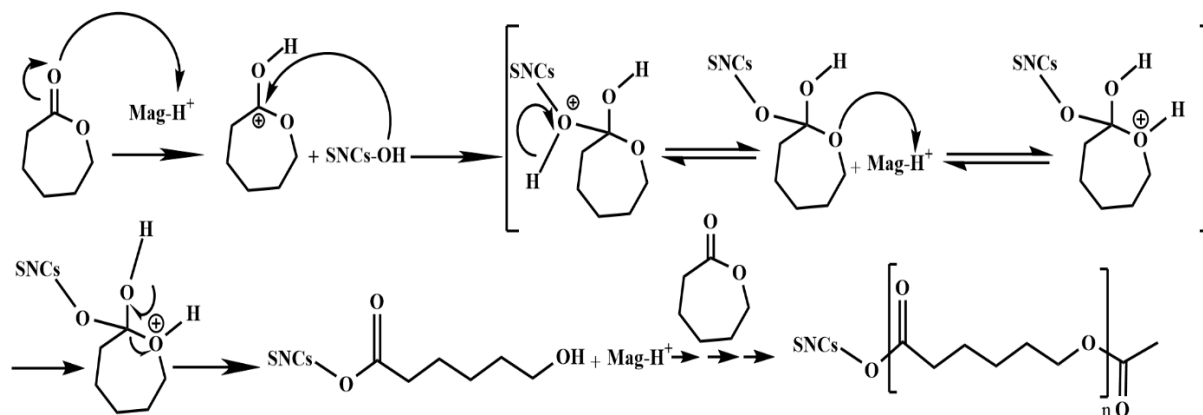


Figure. 16 Mécanisme de réaction du PCL avec les SNCs catalysé par la Maghnite H⁺

5. Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons réussi à effectuer le greffage du PCL sur les SNCs catalysée par la Maghnite-H⁺. Le copolymère SNCs-g-PCL a été synthétisé avec succès en masse à 90°C.

La structure du SNCs-PCL a été confirmée par différentes analyses, l'effet de la quantité du catalyseur (la Maghnite H⁺) sur la réaction a été également étudié.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé la présence d'une bande distincte à 1726 cm⁻¹, caractéristique du PCL greffé. De plus, l'analyse par diffraction des rayons X a mis en évidence une structure désordonnée des nanocristaux greffés, confirmant ainsi l'incorporation du PCL. En outre, la microscopie électronique à balayage a révélé une surface rugueuse des nanocristaux greffés, suggérant une modification morphologique due au greffage.

Références bibliographiques

- [1] Amin, M.; Amine, B.; Belalia, M.; Mostefai, A.; Leila, N.; Bououdina, B.M. Green synthesis of starch nanoparticles (SNPs) by esterification with rosin acid catalyzed by Maghnite-H⁺ (Algerian montmorillonite) with enhanced antioxidant activity. *Arab. J. Sci. Eng.* 2022, 48, 311-326. DOI: 10.1007/s13369-022-07033-8.
- [2] Bezzekhami, M. A.; Belalia, M.; Hamed, D.; Bououdina, M.; Berfai, B. B.; Harrane, A. "Nanoarchitectonics of Starch Nanoparticles Rosin Catalyzed by Algerian Natural Montmorillonite (Maghnite-H⁺) for Enhanced Antimicrobial Activity. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2023, 33, 193-206. DOI: 10.1007/s10904-022-02490-y.
- [3] Hennaoui, F.; Belbachir, M. A Green One-pot Synthesis of PDMS Bis Macromonomers Using an Ecologic Catalyst (Maghnite-H⁺). *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* 2015, 52, 992-1001. DOI: 10.1080/10601325.2015.1095602.
- [4] Angellier, H.; Molina-Boisseau, S.; Belgacem MN.; Dufresne, A. Surface chemical modification of waxy maize starch nanocrystals. *Langmuir.* 2005, 21, 2425–2433. DOI: 10.1021/la047530j.
- [5] Vera-Pacheco, M.; Vazquez-Torres, H.; Canch´e Escamilla, G. Preparation and characterization of hydrogels obtained by grafting of acrylonitrile onto cassava starch by ceric ion initiation. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 47, 53–59. DOI: 10.1002/app.1993.070470108.
- [6] Derdar, H.; Belbachir, M.; Harrane, A. A Green Synthesis of Polylimonene Using Maghnite-H⁺, an Exchanged Montmorillonite Clay, as Eco-Catalyst. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2019, 14, 69–78. DOI: 10.9767/bcrec.14.1.2692.69-78.
- [7] Moreno-Chulim, M. V.; Barahona-Perez, F.; Canche Escamilla, G. Biodegradation of starch and acrylic-grafted starch by *Aspergillus Niger*. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 2764–2770. DOI: 10.1002/app.12427.
- [8] Chen, L.; Zhang, Z.; Zhao, Z.; Wang, X.; Chen, X. Polyoxometalates acid treatment for preparing starch nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* 2014, 112, 520–524. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.06.040.

Chapitre II Synthèse de copolymère SNCs-g-PCL catalysé par la Maghnite H⁺

- [9] Cuevas-Carballo, Z. B.; Duarte-Aranda, S.; Canché-Escamilla, G. Properties and Biodegradability of Thermoplastic Starch Obtained from Granular Starches Grafted with Polycaprolactone. *Int. J. Polym. Sci.* 2017, 13, DOI: 10.1155/2017/3975692.
- [10] Ayat, M.; Bensaada, N.; Belbachir, M.; Harrane, A.; Meghabar, R. Synthesis and Characterization of Poly (α -Methyl Styrene) by Cationic Polymerization Using a New Solid Ecological Catalyst. *Orient. J. Chem.* 2015, 31, 2115–2123. DOI: 10.13005/ojc/31043.
- [11] Xie, X.; Liu, Q.; Cui, S. W. Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose, and waxy corn starch citrates. *Food Res. Int.* 2006, 39, 332–341. DOI: 10.1016/j.foodres.2005.08.004.
- [12] Sid, A. N. E. H.; Tahraoui, H.; Kebir, M.; Bezzekhami, M. A.; Kouini, B.; Hassein-Bey, A. H.; Selma, T.; Amrane, A.; Imessaoudene, A.; Mouni, L. Comparative Investigation of the Effect of Eggshell Powder and Calcium Carbonate as Additives in Eco-Friendly Polymer Drilling Fluids. *Sustainability.* 2023, 15, 3375. DOI: 10.3390/su15043375.
- [13] Bertoft, E. Understanding starch structure: recent progress. *Agronomy.* 2017, 7, 56. DOI: 10.3390/agronomy7030056.
- [14] Spinozzi, F.; Ferrero, C.; Perez, S.: The architecture of starch blocklets follows phyllotaxic rules. *Sci. Rep.* 2020, 10, 1–16. DOI: 10.1038/s41598-020-72218-w.
- [15] Yu, L.; Dean, K.; Li, L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 502–576. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002.
- [16] Najemi, L.; Jeanmarie, T.; Zerroukhi, A.; Raihane, M. Organic catalyst for ring opening polymerization of ϵ -caprolactone in bulk. Route to starch-graft-polycaprolactone. *Starch/Stärke.* 2010, 62, 147–154. DOI: 10.1002/star.200900198.
- [17] Lamanna, M.; Morales, N.J.; Lis, N.; Goyanes, S. Development and characterization of starch nanoparticles by gamma radiation: potential application as starch matrix filler. *Carbohydr. Polym.* 2013, 97, 90–97. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.04.081.
- [18] Khalid, S.; Yu, L.; Feng, M.; Meng, L.; Bai, Y.; Ali, A.; Liu, H. S.; Chen, L. Development and characterization of biodegradable antimicrobial packaging films based on polycaprolactone starch and pomegranate rind hybrids. *Food Packag. Shelf Life.* 2018, 18, 71–79. DOI: 10.1016/j.fpsl.2018.08.008.

Chapitre II Synthèse de copolymère SNCs-g-PCL catalysé par la Maghnite H⁺

- [19] Zeroukhi, A.; Jeanmaire, T.; Raveyre, C.; Ainsler, A. Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Starch by Ring Opening Polymerization using imidazole as catalyst. *Starch*. 2012, 64, 613–620. DOI: 10.1002/star.201100154.
- [20] Chen, L.; Ni, Y.; Bian, X.; Qiu, X.; Zhang, X.; A novel approach to grafting polymerization of ϵ -caprolactone onto starch granules. *Carbohydr. Polym.* 2005, 60, 103–109. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.11.028.
- [21] Mittal, A.; Garg, S.; Premi, A.; Giri, A. S.; Synthesis of polyvinyl alcohol/modified starch-based biodegradable nanocomposite films reinforced with starch nanocrystals for packaging applications. *Polym. Polym. Compos.* 2021, 29, 405–416. DOI: 10.1177/096739112092242.
- [22] Canché-Escamilla, G.; Canché-Canché, M.; Duarte-Aranda, S.; Cáceres Farfán, M.; Borges-Argaez, R. Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylic. *Carbohydr. Polym.* 2011, 81, 1501–1508. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.052.
- [23] Rutot, D.; Degee, P.; Narayan, R.; Dubois, P. Aliphatic polyester-grafted starch composites by in situ ring opening polymerization. *Compos. Interfaces*. 2000, 7, 215–225. DOI: 10.1163/156855400300185324.

Chapitre III

Synthèse de nanocomposite

SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

1. Introduction

L'utilisation croissante de matériaux polymériques dans divers secteurs industriels a suscité un intérêt accru pour le développement de composites respectueux de l'environnement. Les nanocomposites à base de polymères biodégradables et d'argile se présentent comme une solution innovante, alliant les avantages des polymères respectueux de l'environnement à ceux des nanoparticules d'argile, connues pour leurs propriétés améliorantes.

La préparation de ces nanocomposites implique généralement l'utilisation de techniques spécifiques visant à assurer une dispersion homogène des nanoparticules d'argile au sein de la matrice polymère biodégradable. Parmi les méthodes couramment utilisées, on trouve l'exfoliation en solution, l'intercalation en fusion, et l'utilisation de précurseurs organiques spécifiques. Ces approches permettent de maximiser l'interaction entre les nanoparticules et le polymère, optimisant ainsi les propriétés finales du nanocomposite.

Les nanocomposites à base de polymères biodégradables et d'argile trouvent des applications prometteuses dans divers domaines tels que l'emballage écologique, l'agriculture, et la biotechnologie. En offrant une alternative respectueuse de l'environnement aux polymères conventionnels, ces matériaux contribuent à atténuer les préoccupations environnementales tout en préservant les propriétés fonctionnelles requises pour des applications spécifiques). En comprenant mieux ces matériaux, nous pourrions exploiter leur potentiel pour répondre aux exigences croissantes de durabilité dans divers secteurs industriels

Ce chapitre explore une nouvelle approche d'élaboration de nanocomposites à base de copolymères SNCs-g-PCL et la Maghnite CTA⁺, la forme organophile de la Maghnite obtenue par échange cationique avec le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC). Les méthodes de préparation, les techniques de caractérisation, de ces nanocomposites ont été détaillées dans ce chapitre.

2. Matériel et méthodes

2.1 Préparations de la Maghnite Na⁺

La Maghnite brute purifiée a été traitée avec une solution de l'hexa métaphosphate de sodium à 1 N (20 g d'argile dans 100 ml) sous agitation pendant 48 heures. Ensuite, la Maghnite traitée

Chapitre III : Synthèse de nanocomposite SNCs-g-PCL/ Mag CTA⁺

a été récupérée par siphonnage, sachant que la montmorillonite parcourt une distance de 10 cm toutes les 8 heures. À la fin, La Maghnite a été lavée avec de l'eau distillée (plusieurs fois), centrifugée à 4500 tr/min, puis séchée dans un four à 100 °C, pulvérisée avec un mortier et enfin conservée dans un dessiccateur.

2.2 Préparation de la Maghnite CTA⁺

La transition de Maghnite-Na à Mag CTA consiste en la substitution des ions Na⁺ existants à la surface des couches de montmorillonite par les cations alkyl ammonium. 2.73g de CTAC (C₁₆ H₃₃) N(CH₃)₃Cl a été versé dans un erlenmeyer contenant 500 ml d'eau distillée à 50 °C, puis 5 g de Maghnite-Na ont été ajoutés. Le mélange a été soumis sous agitation pendant 48 h jusqu'à l'obtention d'une suspension blanche. Après filtration, la Maghnite a été centrifugée et rincée plusieurs fois à l'eau distillée afin de retirer le chlorure de sodium formé. Lorsque les phases de rinçage ont été complétées, la Mag CTA⁺ a été séchée à 100 °C, broyée, puis stockée dans un dessiccateur [1].

2.3 Préparation des nanocomposites SNCs-PCL/ Mag CTA⁺

Les nanocomposites SNCs-g-PCL/Maghnite organophile ont été préparés par la méthode de polymérisation in situ. 0,4 g de SNCs et 1 g de caprolactone, ainsi que différentes quantités d'argile organophile (5, 7 et 10 % en poids de caprolactone), ont été ajoutés au mélange et agités à 90–95 °C pendant 36 heures. À la fin de la réaction, le nanocomposite a été récupéré par précipitation dans de l'éthanol froid, puis lavé avec du dichlorométhane pour éliminer la caprolactone et la polycaprolactone homopolymère, filtré et séché pendant 24 h.

3. Caractérisation des nanocomposites (SNCs-PCL/Mag CTA⁺)

3.1 Analyse thermiques

3.1.1 Analyse thermogravimétrique

Pour étudier l'impact de l'argile organophile sur le comportement thermique du nanocomposite, une analyse comparative du copolymère SNCs-g-PCL pur et de leur nanocomposite avec 5 %, 7 % et 10 % de contenu organophile de Maghnite a été réalisée à l'aide de la thermogravimétrie (ATG).

La Figure 17a illustre les caractéristiques thermiques à la fois du copolymère pur (SNCs-g-PCL) et des bio-nanocomposites SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺ préparés contenant différentes

Chapitre III : Synthèse de nanocomposite SNCs-g-PCL/ Mag CTA⁺

quantités de Mag-CTA⁺. Le SNCs-g-PCL pur présente une dégradation thermique débutant à 275°C, tandis que dans les nanocomposites SNCs-g-PCL/Mag-CTA⁺ à 5 %, 7 % et 10 %, cette dégradation commence à des températures légèrement plus élevées, respectivement à 282,9°C, 288°C et 293°C. Cela pourrait résulter de l'impact de l'argile intercalée/exfoliée sur les interactions intermoléculaires dans le copolymère SNCs-g-PCL. On peut conclure que la stabilité thermique du nanocomposite a été améliorée en augmentant le pourcentage de Maghnite organophile. De plus, la bonne dispersion de la Mag-CTA⁺ dans la matrice polymérique (SNCs-g-PCL) améliore la stabilité du nanocomposite en formant une couche carbonisée protectrice sur la surface de l'argile [2,3,4].

3.1.2 DTG

L'analyse de la DTG (Fig .17b) a révélé que le point de décomposition Td du SNCs-g-PCL pur est à 309.24 °C, tandis que le Td des nanocomposites avec 5 %, 7 %, 10 % de Maghnite organophile est respectivement à 316.76 °C, 377.60 °C, 384.09 °C. De plus, l'utilisation de la Maghnite organophile a entraîné une augmentation de la température de décomposition en fonction de l'augmentation du pourcentage de Mag CTA⁺.

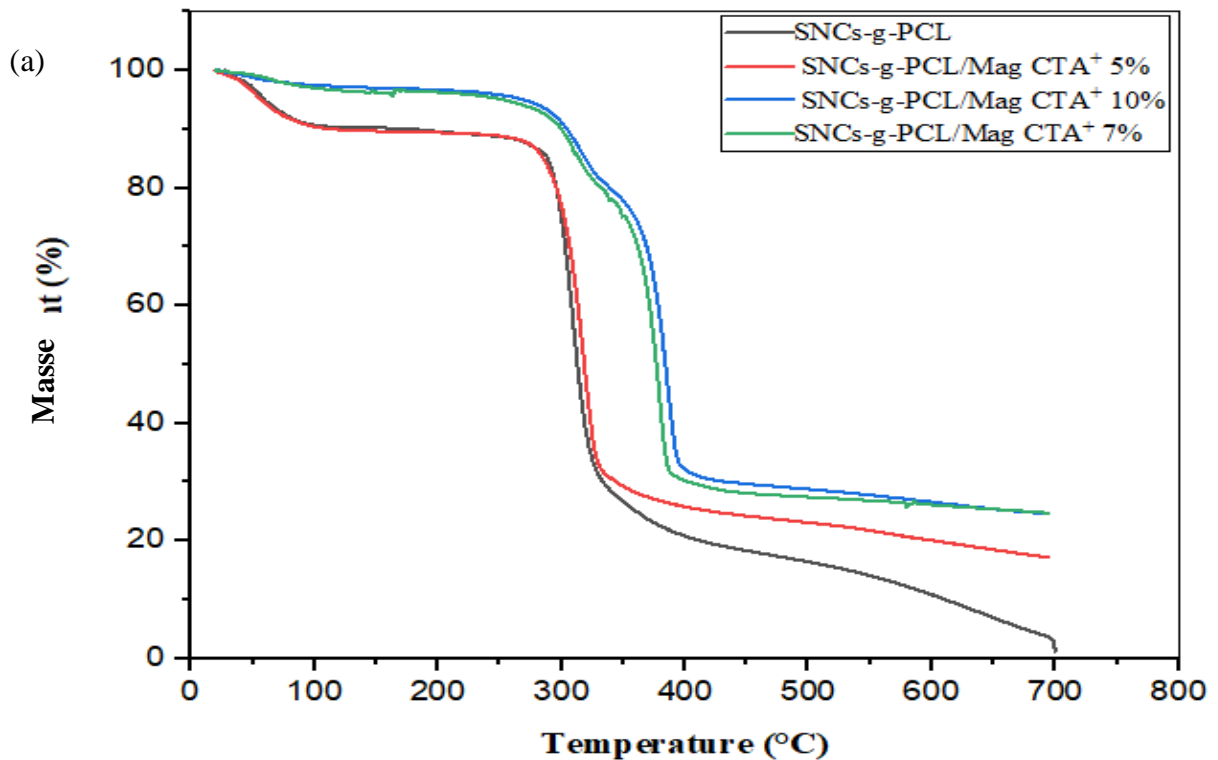


Figure .16 (a) Courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG), du SNC-PCL, SNC-PCL/Mag CTA5%, SNC-PCL/Mag CTA 7%, SNC-PCL/Mag CTA 10%.

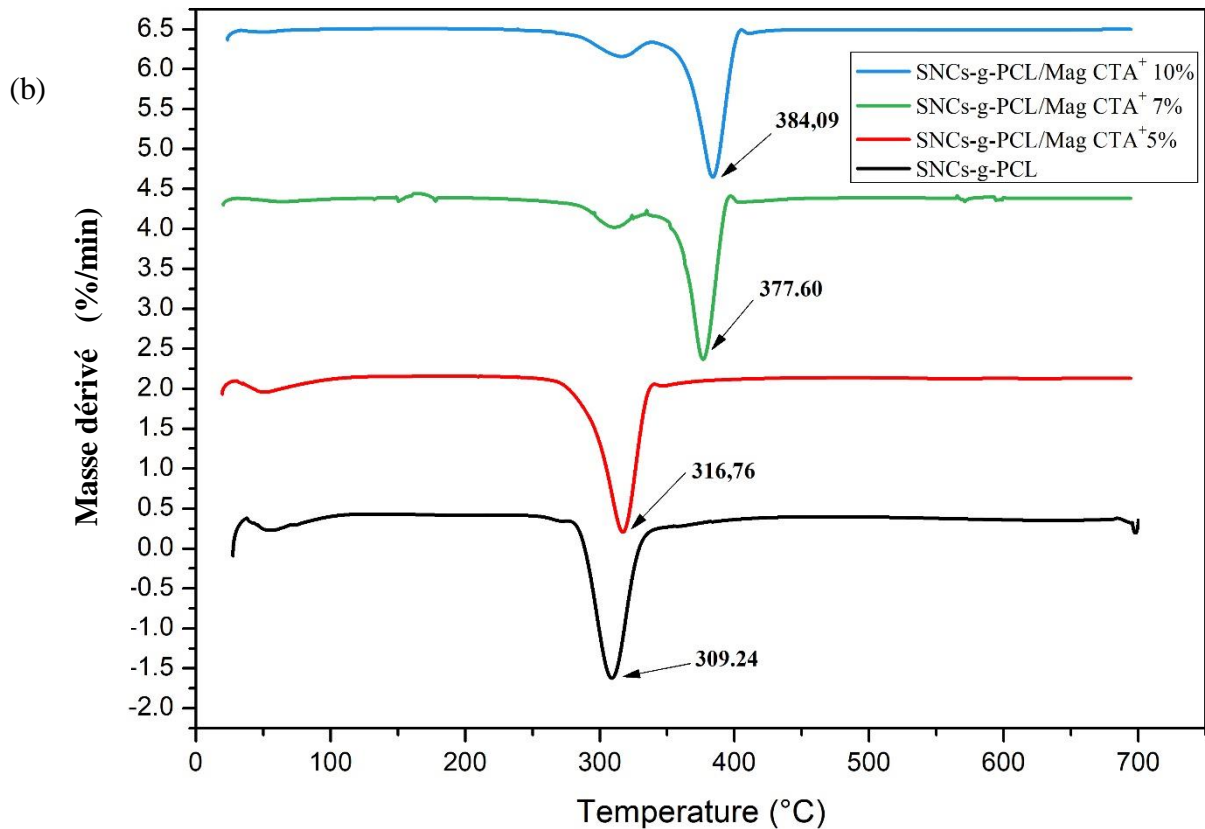


Figure .16 (b) Dérivée des courbes ATG, du SNC-PCL, SNC-PCL/Mag CTA5%, SNC-PCL/Mag CTA 7%, SNC-PCL/Mag CTA 10%.

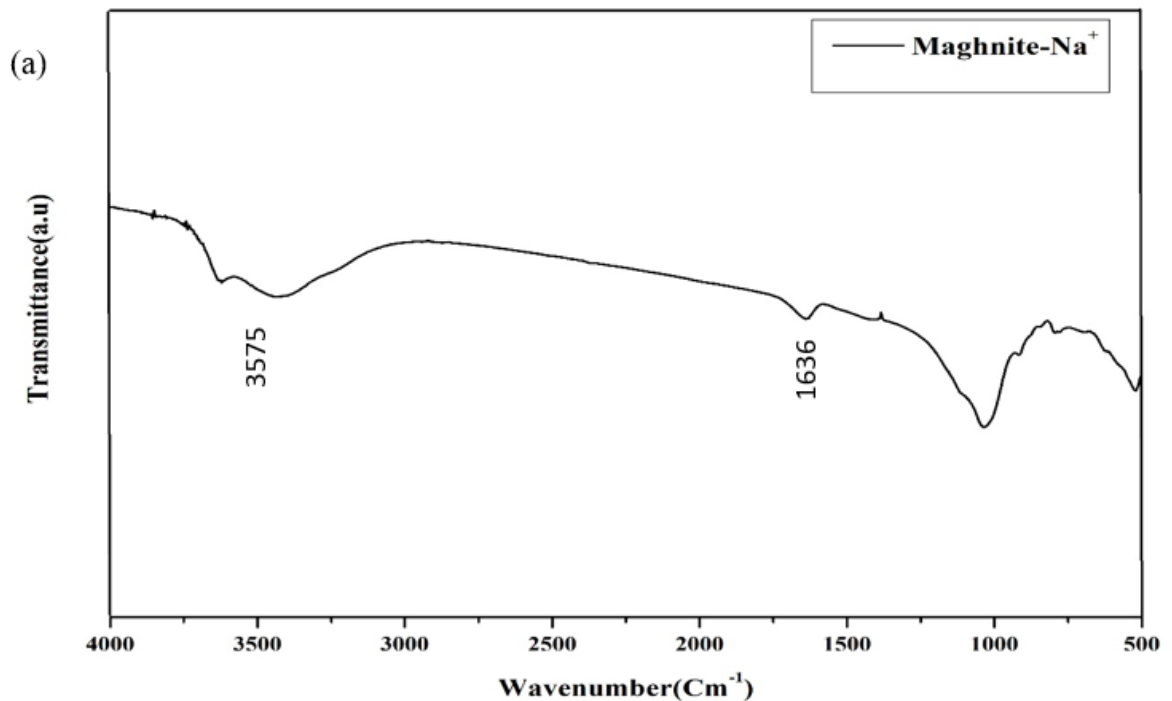
3.2 Analyse structurale

3.2.1 Infrarouge (IR-TF)

Les spectres FT-IR de Mag-Na⁺ et Mag-CTA⁺ (Figures 18a et 18b) révèlent des caractéristiques distinctes. En particulier, deux bandes à 510 et 515 cm⁻¹ sont associées aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement [5,6]. La vibration des liaisons Si-O dans la Maghnite induit une bande à 1000 cm⁻¹. Suite à la modification de la Maghnite avec le CTA⁺, des changements notables dans les spectres sont évidents. La Mag-CTA⁺ présente deux nouvelles bandes dans les régions à 2850 et 2922 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'étirement C-H du groupe méthyle, et une grande bande à 3400-3550 cm⁻¹ de groupement OH. Ces résultats confirment l'intercalation des ions alkyle ammonium (CTAC) entre les feuillets d'argile.

Chapitre III : Synthèse de nanocomposite SNCs-g-PCL/ Mag CTA⁺

Les spectres infrarouges des nanocomposites (5 %, 7 %, 10 %) sont présentés dans la Figure 18c. La bande caractéristique près de 3420 cm est attribuée à la vibration d'étirement de H-OH des molécules d'eau intercalaires, et la vibration de flexion O-H près de 1635 cm⁻¹. Le greffage réussi de PCL dans SNCs est mis en évidence par le groupe carbonyle à 1726 cm et également par les pics asymétriques du C-H alkylé à 2931 cm⁻¹ et 2846 cm⁻¹ [7]. De plus, la Figure 18c démontre la présence de plusieurs bandes distinctives de Mag-CTA⁺ situées entre 470 et 550 cm [8]. De plus, les bandes d'absorption observées dans les spectres FT-IR de la montmorillonite organophile sont agrégées dans les spectres FT-IR du nanocomposite produit, ces résultats confirment l'interaction du groupe fonctionnel de SNCs-g-PCL avec la surface intérieure de l'argile.



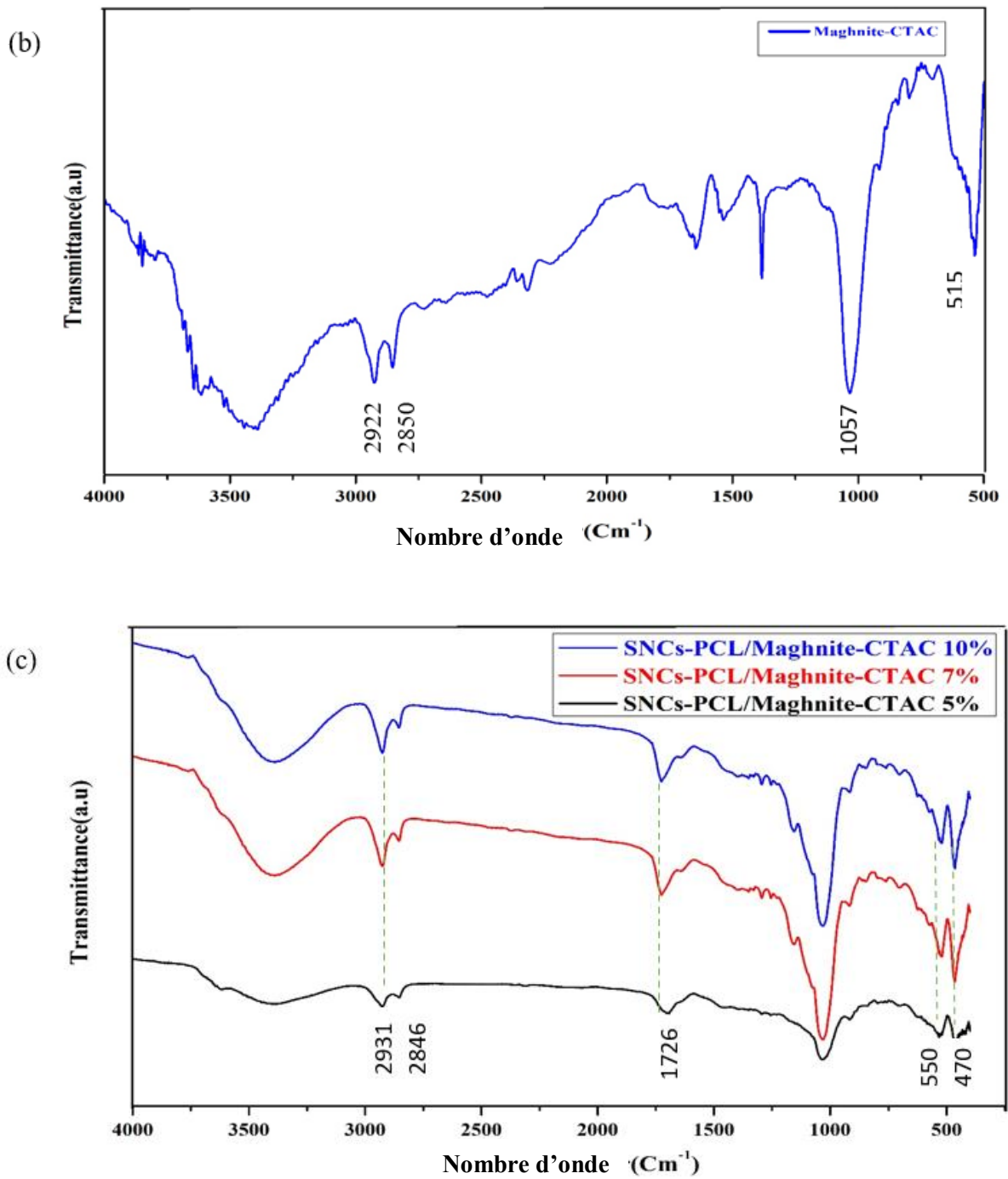


Figure .18 Spectres infrarouges de (a) Maghnite Na⁺, (b) Maghnite CTA⁺, (c) Nanocomposite SNCs-PCL/ Mag CTA⁺ 5%, SNCs-PCL/ Mag CTA⁺ 7%, SNCs-PCL/ Mag+ CTA 10%.

3.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Chapitre III : Synthèse de nanocomposite SNCs-g-PCL/ Mag CTA⁺

La Figure 19 représente les diffractogrammes de rayons X de la Mag-Na⁺ et la Mag-CTA⁺. L'espacement basal calculé (d_{001}) à l'aide de l'équation de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) est de 16,28 Å pour Mag-Na⁺ et de 18,31 Å pour Mag-CTA⁺. Cette augmentation signifie l'intercalation des ions d'ammonium alkylé du CTAC dans les galeries inter foliaires et un échange cationique de Na⁺ avec CTA⁺ [9], créant un environnement favorable pour la pénétration des molécules de monomère entre les couches de l'argile organique. Ensuite, la copolymérisation se produit. De plus, l'apparition du pic à 22,25 Å par rapport à la Maghnite CTA⁺ de l'argile est attribuée à l'intercalation efficace de Mag CTA⁺ dans le nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺ 10 %, entraînant des tactoïdes d'argile désordonnés et une faible occurrence d'agrégats d'argile [10].

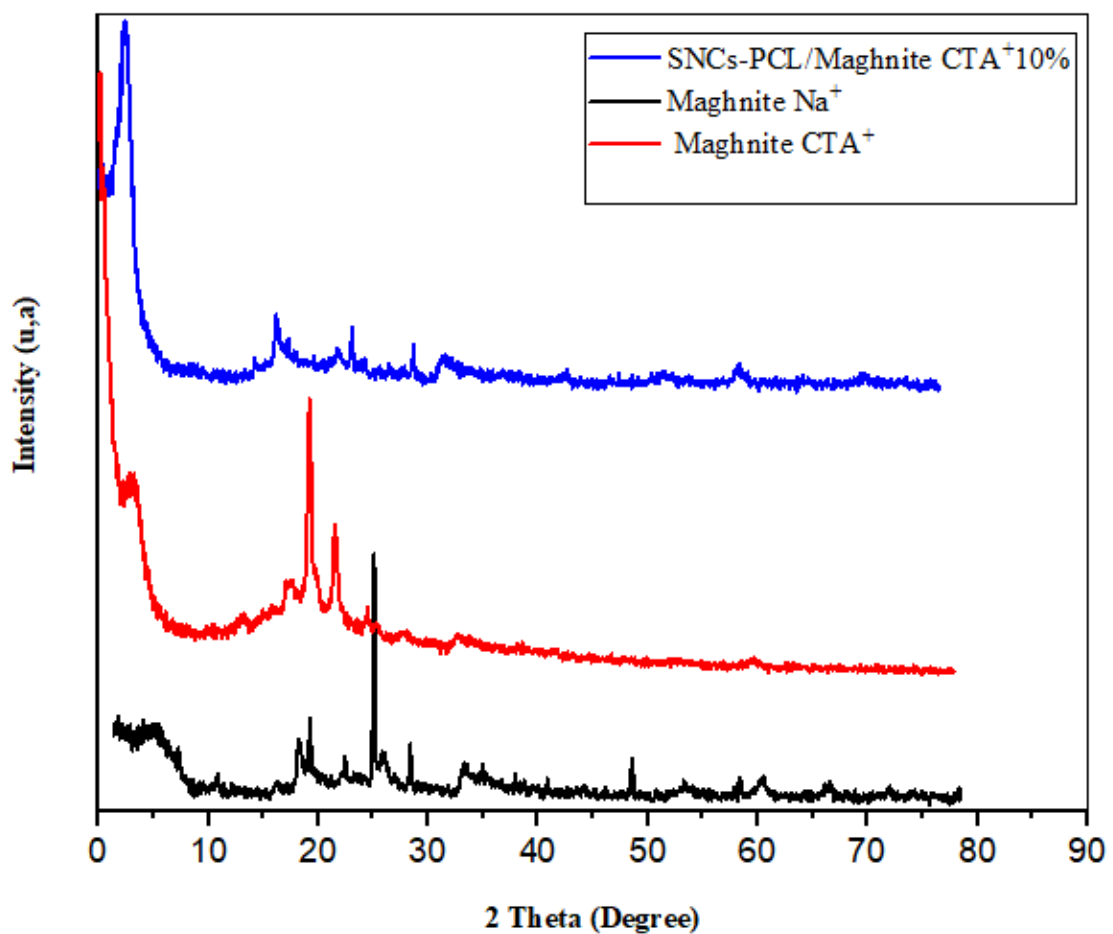


Figure .19 Diffractogramme DRX de la Maghnite Na⁺, la Maghnite CTA⁺, le nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺10%

3.3 Morphologie et la distribution des particules

3.3.1 DLS (la taille des particules)

Chapitre III : Synthèse de nanocomposite SNCs-g-PCL/ Mag CTA⁺

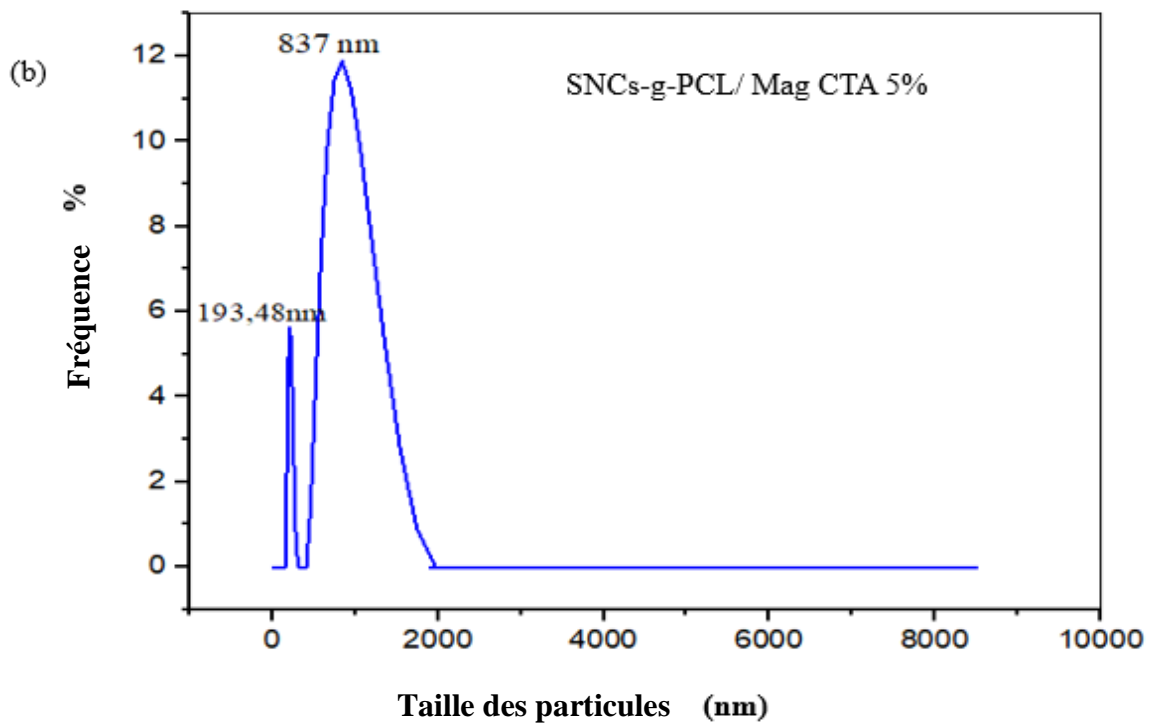
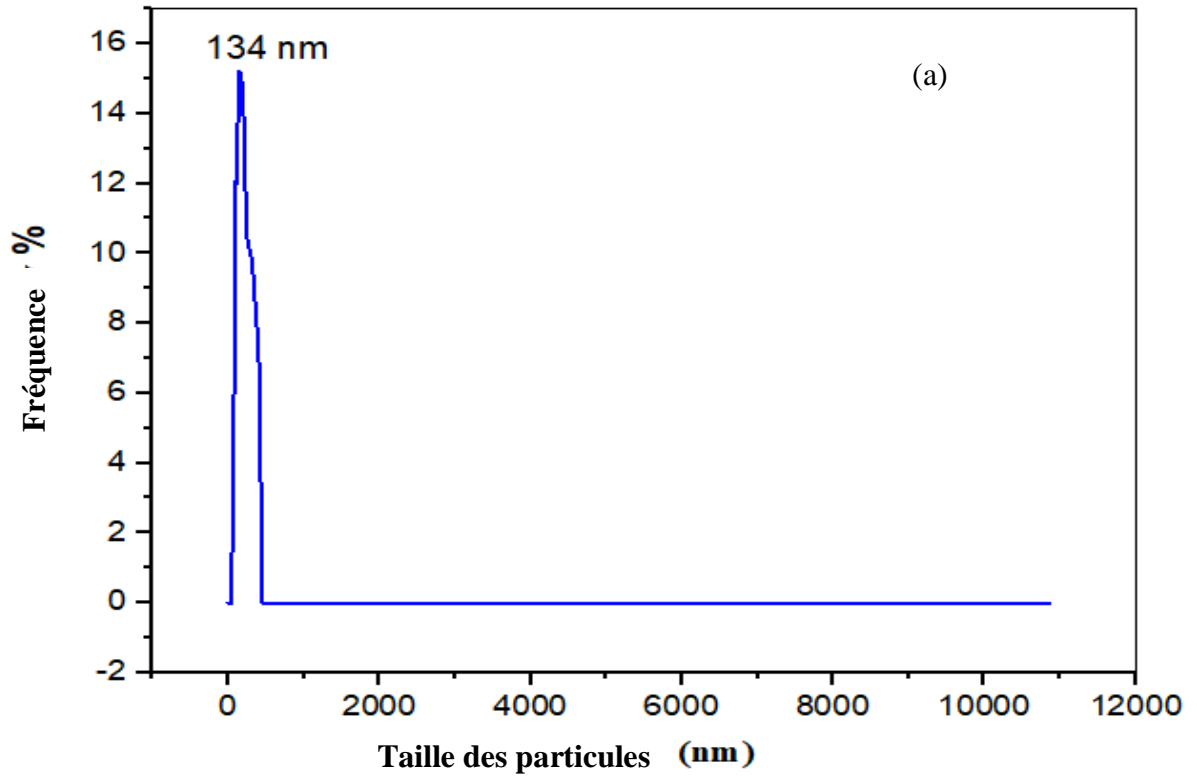
Selon les courbes de DLS (Figure. 20), la taille des particules du nanocomposite était dans la plage de 200 nm pour SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺ 5 % et SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺ 7 % (Figure. 20 b, Figure. 20c). Avec l'augmentation de la teneur en argile, la taille moyenne des particules a augmenté. Cependant, les nanocomposites SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺ 10 % ont présenté une distribution hétérogène des particules (Figure. 20 d).

Le Tableau 5 répertorie la taille des particules (taille moyenne) et l'indice de polydispersité. Le Mag CTA⁺ avait une taille de particule plus fine dans la plage de 134 nm, ce qui indique une surface homogène, tandis que les nanocomposites SNCs-PCL/Mag CTA⁺ présentent une taille moyenne plus grande, suggérant une exfoliation et une dispersion de l'argile dans le copolymère, comme indiqué dans l'analyse par MEB.

Tableau 5. Caractéristique physique des nanocomposites et de l'argile

Echantillons	Taille des particules (nm)	L'indice de polydispersité
Maghnite organophilic CTA ⁺	134	0.77
SNCs-g-PCL/Mag CTA ⁺ 5%	193	0.85
SNCs-g-PCL/Mag CTA ⁺ 7%	220	0.96
SNCs-g-PCL/ Mag-CTA ⁺ 10%	655	0.99

Chapitre III : Synthèse de nanocomposite SNCs-g-PCL/ Mag CTA⁺



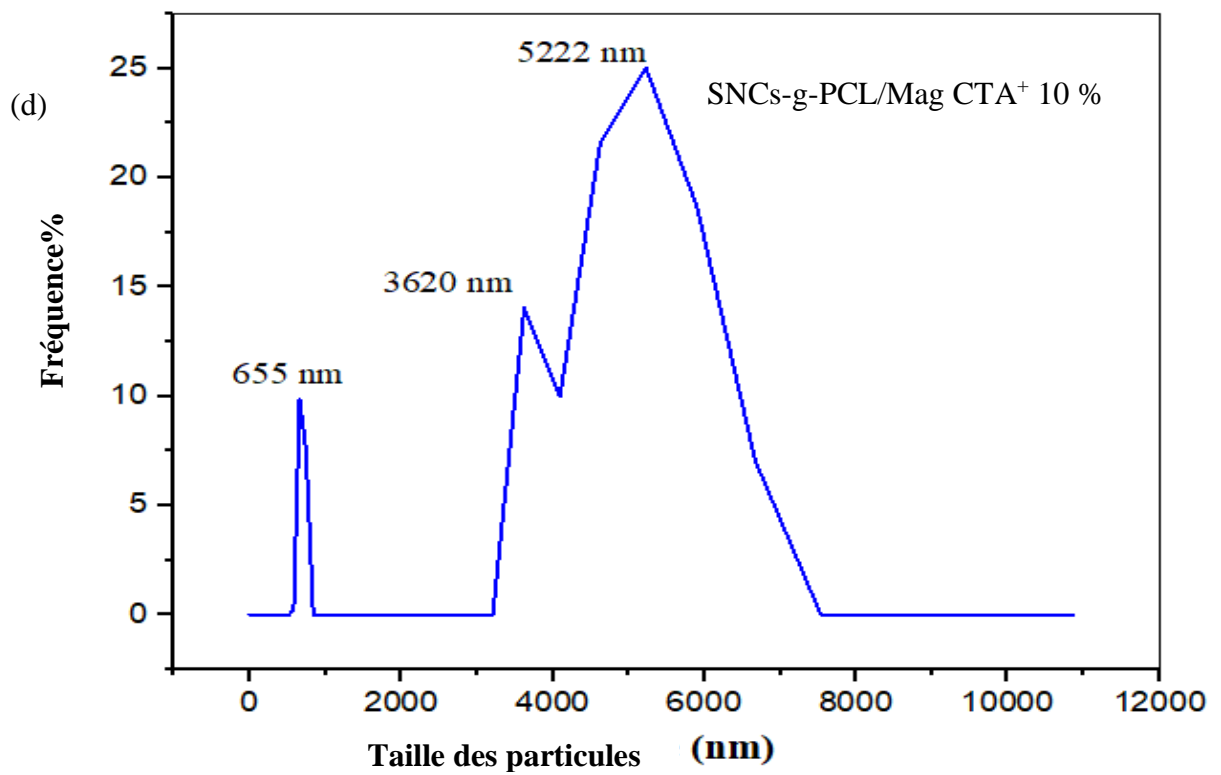
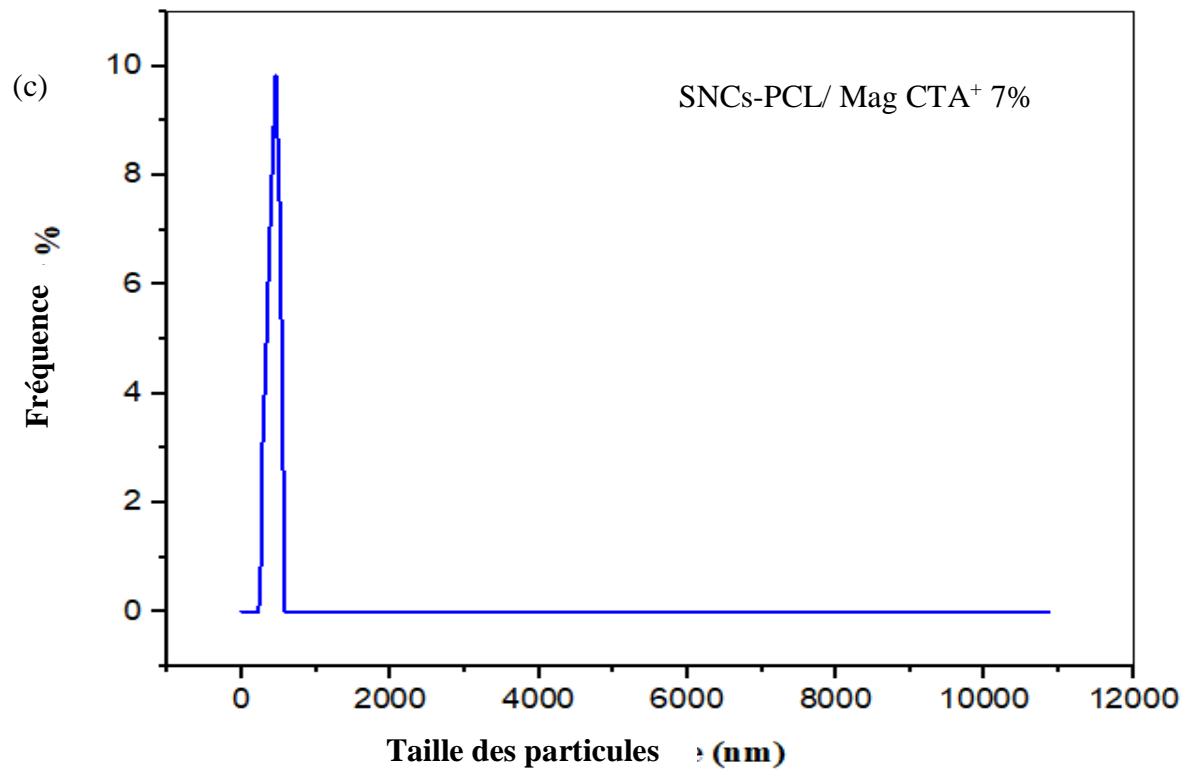
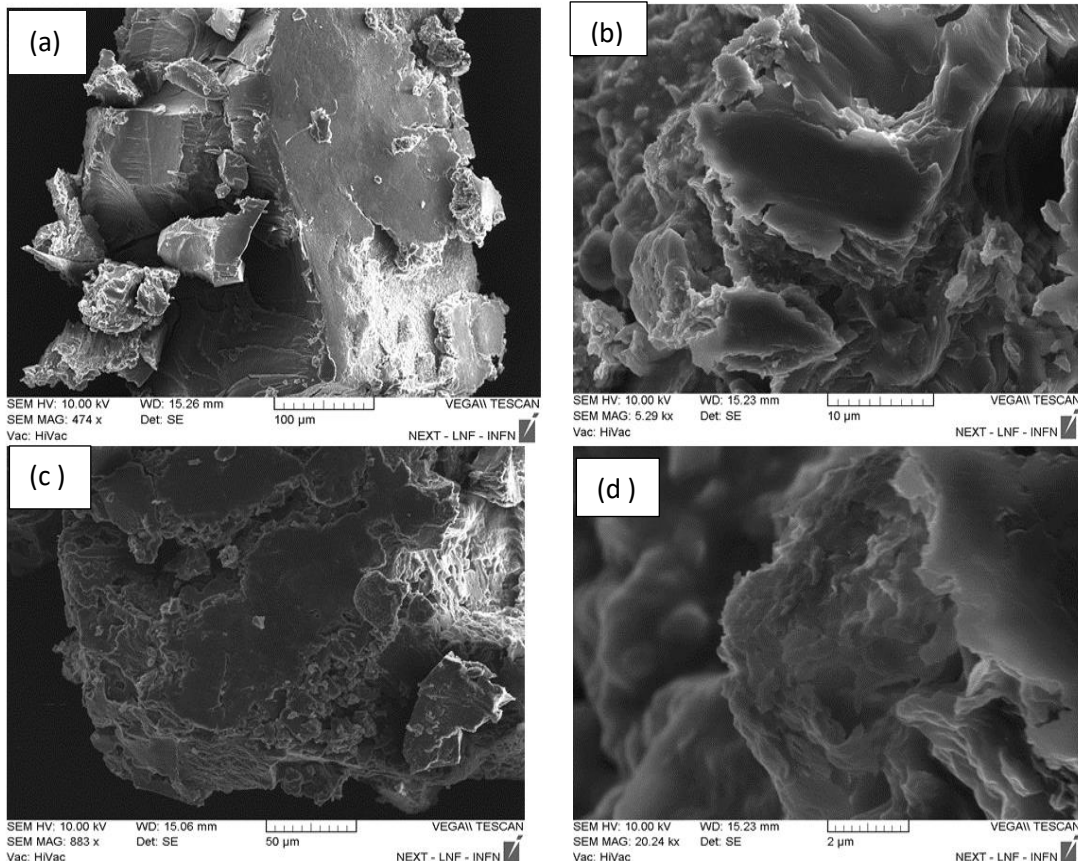


Figure .20 Spectres DLS du Magnite CTA⁺5(a), SNC-PCL/Mag CTA⁺ 5% (b), SNC-PCL/Mag CTA⁺ 7%(c), SNC-PCL/Mag CTA⁺10%(d).

3.3.2 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La Figure 21 montre les micrographes du Mag CTA⁺ et du nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺ à 5 %, 7 % et 10 % respectivement. Lorsque l'on compare la morphologie des nanocomposites (SNCs-g-PCL/Mag CTA 10 %) avec celle du Mag-CTA⁺, il est évident que la structure du Mag-CTA⁺ (Figure. 20a) diffère des nanocomposites intercalés SNCs-g-PCL/Mag CTA 10 % (Figure 21h) à 10 µm. La dernière présente une structure de petites particules de montmorillonite plus organisée, un motif observé de manière similaire dans les nanocomposites SNCs-g-PCL/Mag-CTA⁺ à 10 et 5 µm. En revanche, dans les nanocomposites SNCs-g-PCL/Mag-CTA⁺ à 5 % et 7 % (Figure 21d, Figure 21e, Figure 21f), les observations à 5 µm ont révélé la formation de plaques séparées de montmorillonite, présentant une surface plus rugueuse et un revêtement de la surface de la montmorillonite par le copolymère. De plus, une morphologie de surface hétérogène a été observée dans le nanocomposite indiquant que la montmorillonite organophile était dispersée dans la matrice polymère (SNCs-g-PCL), ce qui indique la formation d'une morphologie exfoliée. Ces résultats sont en accord avec l'analyse DLS. La dispersion du Mag CTA⁺ dans l'amidon (SNCs) est favorable, cependant, l'ajout du PCL a augmenté la viscosité du milieu et a amélioré la suspension des solides [11,12]



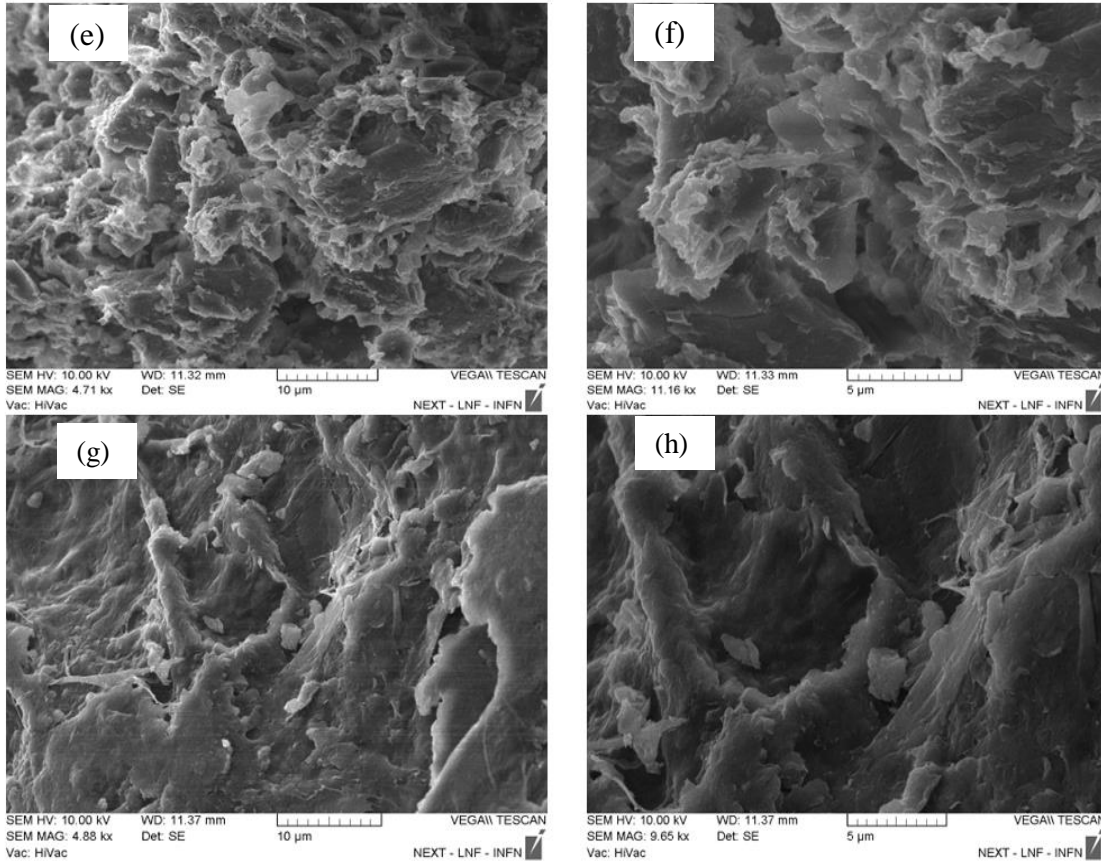


Figure .21 Images MEB de la Maghnite CTA⁺ et de nanocomposites SNCs-PCL/Mag CTA⁺ 5%, 7%, 10%

4. Conclusion

Le présent chapitre a exploré de manière approfondie le domaine des nanocomposites polymères biodégradables renforcés par l'argile de type SNCs-g-PCL/Maghnite, en se concentrant particulièrement sur leur synthèse et caractérisation. Les résultats obtenus révèlent une influence significative de la teneur en argile sur les propriétés des nanocomposites, tant du point de vue de la morphologie que des performances

Cette étude apporte une contribution significative à la compréhension des nanocomposites polymères biodégradables renforcés par l'argile, offrant des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux innovants et respectueux de l'environnement. Les résultats obtenus ouvrent la voie à de futures investigations visant à optimiser les propriétés des nanocomposites en vue de leurs applications pratiques.

Références bibliographiques

- [1] S Xudong, B. Zhihua Gan. Preparation and Characterization of Poly (propylene carbonate) /Montmorillonite Nanocomposites by Solution Intercalation. *Eur polym J*, 2007,43, 4852-4858. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.09.024
- [2] Baghdadli, M.C., Derdar, H., Cherifi, Z. *et al.* Nanocomposites by in situ polymerization based on Styrene-Maleic Anhydride Copolymer and Clay. *Polym. Bull.* 2023, 80, 6869–6883. DOI: 10.1007/s00289-022-04392-y
- [3] Abderrahmane N, Taha El A, Abdellatif El M, Gerrit A. L, Mustapha R, G´eraldine G, Pascal T, Khalid D, Mohammed L. Synthesis and Antibacterial behavior of bio-composite Materials-based on poly(ϵ -caprolactone) /bentonite. *Eur polym J*, 2021, 156, 110602 DOI : 10.1016/j.eurpolymj.2021.110602
- [4] Holešová, S.; Čech Barabaszová, K.; Hundáková, M.; Ščuková, M.; Hrabovská, K.; Jozsko, K.; Antonowicz, M.; Gzik-Zroska, B. Development of Novel Thin Polycaprolactone (PCL)/Clay Nanocomposite Films with Antimicrobial Activity Promoted by the Study of Mechanical, Thermal, and Surface Properties. *Polymers* 2021, 13, 3193. DOI :10.3390/polym13183193
- [5] Cicel, B. Mineralogical composition and distribution of Si, Al, Fe, Mg and Ca in the fine fractions of some Czech and Slovak bentonites. *Geol. Carpath. Ser. Clays* 1992, 43, 3–7.
- [6] Grenier, A.; Wendorff, H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 5670–5703. DOI : 10.1002/anie.200604646
- [7] N. Leila B, M Amin B, Mahmoud B, Amina M, Stefano B & Amine H. Manufacturing of Starch Nanocrystals Graft Polycaprolactone Catalyzed by Natural Clay : Synthesis, Characterizations, and Thermal and Antioxidant Properties, *J.Macromol Sci, Part B.Phys.* 2023 .DOI: 10.1080/00222348.2023.2290319
- [8] R. Kumar, G. Ghoshal, M. Goyal Development and Characterization of Starch -Sodium Alginate -Montmorillonite Biodegradables Anti-bacterial film, *Mate. Sci for Energy Technol*, 2020, 3, 672-678. DOI :10.1016/j.mset.2020.07.004
- [9] Yi-Lin Chung, S. Ansari, L. Estevez, S. Hayrapetyan, Emmanuel P. Giannelis, Hsi-Mei Lai. Preparation and Properties of Biodegradable Starch Clay Nanocomposites. *Carbohydr polym*, 2010, 79, 391-396. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.08.021

Chapitre III : Synthèse de nanocomposite SNCs-g-PCL/ Mag CTA⁺

- [10] Dardar, H.; Mitchell, G.R.; Chaibedraa, S.; Mahendra, V.S.; Cherifi, Z.; Bachari, K.; Chebout, R.; Touahra, F.; Meghabar, R.; Belbachir, M. Synthesis and Characterization of Copolymers and Nanocomposites from Limonene, Styrene and Organomodified-Clay Using Ultrasonic Assisted Method. *Polymers* 2022, *14*, 2820. DOI :10.3390/polym14142820
- [11] Yi-Lin C, Seema A, Luis E, Suren H, Emmanuel P. G, Hsi-Mei L. Preparation and properties of biodegradable starch clay nanocomposites. *Carbohydr Polym*, 2010, *79*, 391-396 DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.08.021
- [12] M. P. Guarás, V. A. Alvarez. Biodegradable nanocomposites based on starch/polycaprolactone/compatibilizer ternary blends reinforced with natural and organo-modified montmorillonite. *Appl. Polym. Sci.* 2016, *133*, 44163. DOI :10.1002/app.44163

Chapitre IV

L'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs- g-PCL/Mag CAT⁺

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

1. Introduction

L'exploration des activités biologiques, notamment l'activité microbienne et antioxydante, a suscité un intérêt croissant dans le domaine des emballages au cours des dernières décennies. Ces activités biologiques offrent des perspectives novatrices pour améliorer la durabilité, la sécurité et la qualité des emballages, tout en répondant aux préoccupations croissantes liées à l'environnement et à la préservation des produits alimentaires. Parmi les différentes applications, l'utilisation de micro-organismes et d'antioxydants dans la conception des emballages, en particulier en association avec des matériaux polymériques, a émergé comme une approche prometteuse.

L'activité microbienne, englobant notamment la bio activité des bactéries et des enzymes, offre des solutions diversifiées pour lutter contre la dégradation des emballages et la détérioration des produits qu'ils contiennent. Les micro-organismes peuvent être exploités pour inhiber la croissance de bactéries pathogènes, prolongeant ainsi la durée de conservation des produits tout en réduisant la dépendance aux agents chimiques traditionnels. De plus, l'utilisation d'antioxydants d'origine biologique contribue à minimiser les réactions d'oxydation responsables de la détérioration des aliments, préservant ainsi leur fraîcheur et leur qualité nutritionnelle.

La combinaison de ces activités biologiques avec les matériaux polymériques offre une synergie prometteuse. Les polymères biocompatibles et biodégradables peuvent être modifiés pour intégrer des agents antimicrobiens et antioxydants naturels, créant ainsi des emballages fonctionnels et respectueux de l'environnement. Cette approche ouvre la voie à des emballages plus durables, réduisant l'empreinte environnementale tout en répondant aux exigences de sécurité alimentaire.

Dans cette perspective, ce chapitre explore les avancées récentes dans le domaine de l'activité microbienne et antioxydante, mettant en lumière la relation étroite entre ces activités biologiques et les matériaux polymériques.

2. Activité microbienne (anti bactérienne)

2.1 bactéries

Les bactéries sont des organismes unicellulaires et microscopiques qui appartiennent au règne des procaryotes. Ce sont des êtres vivants souvent unicellulaires et généralement de petite

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

Taille, ne possédant pas de noyau ni d'organites membranaires internes délimités par des membranes, contrairement aux eucaryotes [1].

Les bactéries se caractérisent par leur diversité morphologique, physiologique et génétique. Elles peuvent présenter différentes formes (sphériques, en bâtonnets, spiralées, etc.) et se trouvent dans des environnements très variés, qu'ils soient terrestres, aquatiques, ou même extrêmes comme les environnements très chauds, froids ou acides [2].

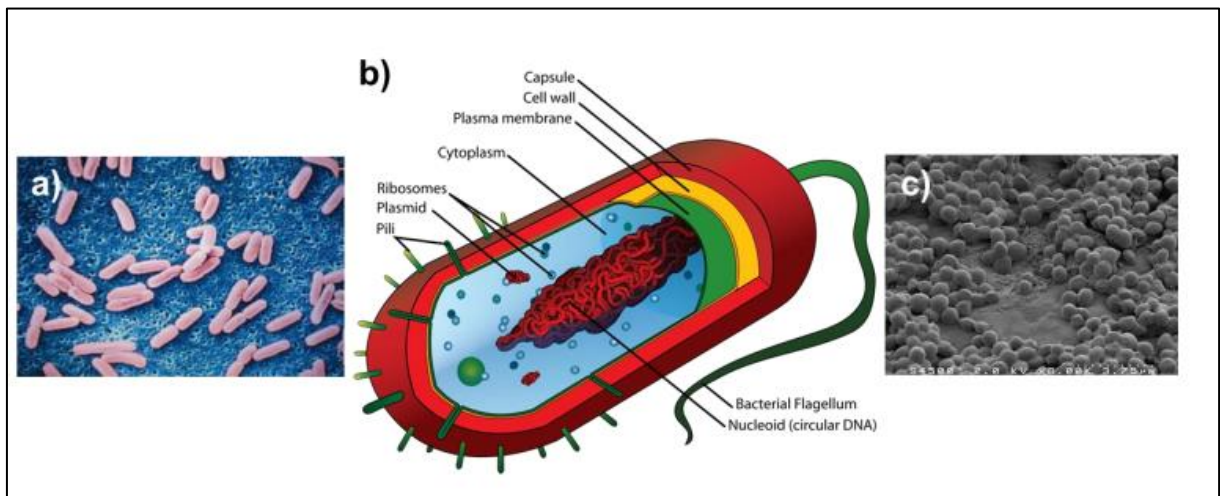


Figure .22 : Structure générale d'une bactérie (b) et leurs différentes formes : bâtonnets (a), sphériques (c) [30]

2.2 types des bactéries

La configuration des bactéries joue un rôle déterminant dans le processus de coloration de Gram, en particulier en ce qui concerne les différences entre les bactéries Gram positif et Gram négatif.

Pour **les bactéries Gram positif**, le peptidoglycane entoure la membrane cytoplasmique, formant la couche la plus externe. Cette couche de peptidoglycane est plus épaisse que celle présente chez les bactéries Gram négatif.[3]

En revanche, **les bactéries Gram négatif** présentent une membrane externe qui entoure le peptidoglycane. Cette membrane externe a une structure résistante aux défenses de l'hôte. Elle est constituée d'un feuillet interne essentiellement composé de phospholipides et d'un feuillet

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

externe principalement composé de lipopolysaccharides, également appelés endotoxines, responsables des chocs endotoxiques dans les infections à Gram négatif.[4]

L'espace périplasmique, situé entre les deux membranes, renferme le peptidoglycane et diverses enzymes, dont les bêta lactamases. Ces dernières sont des protéines liant la pénicilline (PLP) ancrées dans la membrane cytoplasmique, émergeant dans l'espace périplasmique. Les PLP jouent un rôle dans la synthèse du peptidoglycane, et leur activité peut être inhibée par les bêtalactamines.

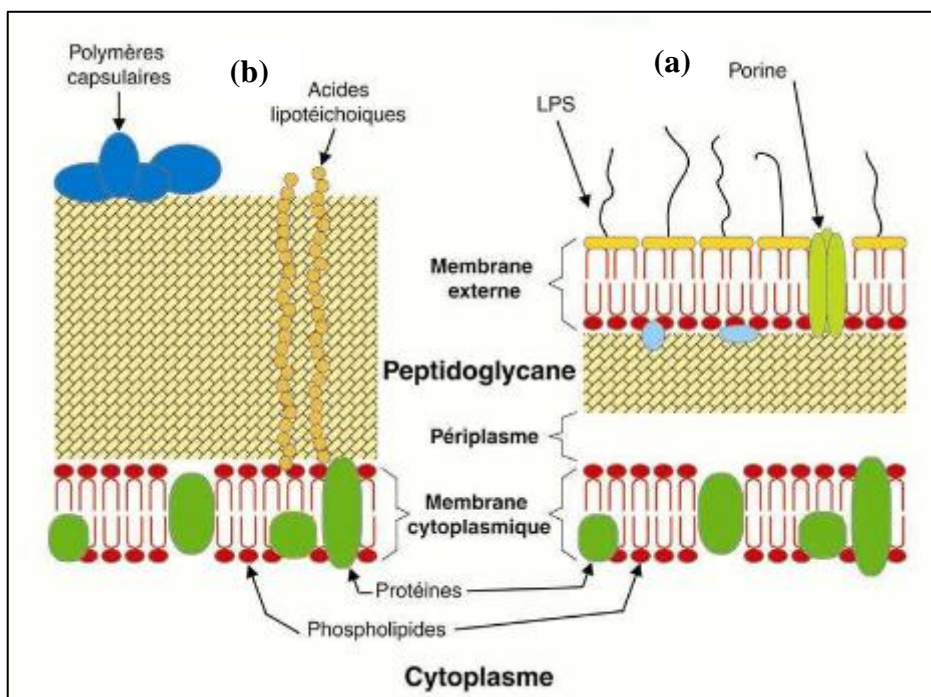


Figure. 23 Représentation schématique de l'enveloppe cellulaire des bactéries à Gram positive (a) et à Gram négative (b).

2.3 Méthode d'étude de l'activité antimicrobienne

2.3.1 Méthode de diffusion sur disque

L'évaluation de l'activité antibactérienne des microorganismes commence généralement par la méthode de diffusion sur disques, en raison de sa simplicité et de son efficacité pour évaluer la sensibilité des bactéries. Il existe différents types d'aromatogrammes, que ce soit en milieu solide ou liquide. Cependant, dans la pratique courante, le milieu solide est privilégié en raison de sa simplicité et de sa reproductibilité accrue [5].

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

Cette approche constitue une méthode *in vitro* pour mesurer le pouvoir antibactérien des huiles essentielles, équivalente à un antibiogramme où les antibiotiques sont substitués par des essences préalablement sélectionnées et reconnues. Elle est réalisée dans un milieu gélosé à l'agar contenu dans une boîte de Pétri. Le contact avec les bactéries se fait au moyen d'un disque de papier (cellulose) de 6 mm sur lequel est déposée une quantité définie d'huile essentielle (10 µl). Après ensemencement et incubation, le diamètre des zones d'inhibition est mesuré [6].

2.3.2 Méthode de diffusion en puit

Une alternative à la méthode de diffusion sur disques consiste en une technique sans disque, où un puits d'environ 6 mm est excavé dans la gélose, dans lequel une quantité d'huile essentielle brute ou diluée est versée. Après l'incubation, des zones d'inhibition de la croissance bactérienne se forment (pour les huiles actives) et sont ensuite mesurées [7].

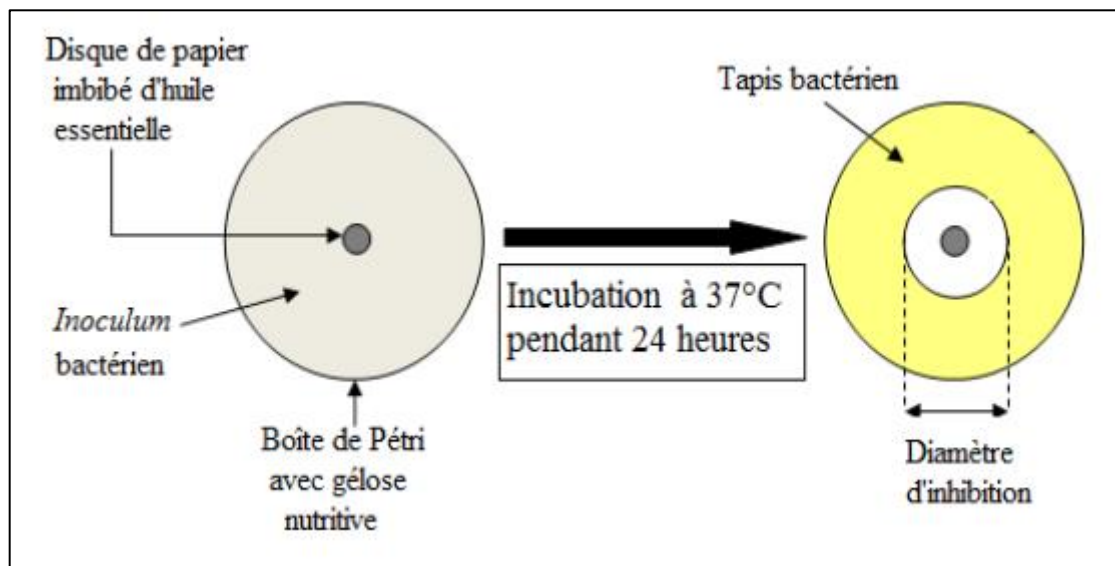


Figure .24 Principe de la méthode de disque

2.4 Les nanocomposites à base d'argile (bentonite) et l'activité antibactérienne

Un travail effectué par Taha Ellassimi et ses collaborateurs sur les nanocomposites PCL/bentonite représente une avancée significative dans le domaine des matériaux antimicrobiens. En se concentrant sur la combinaison du polycaprolactone (PCL) et de la bentonite, Ellassimi a visé à créer des nanocomposites dotés de propriétés antibactériennes remarquables. Cette étude a impliqué une approche novatrice dans la modification de la

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

bentonite et son incorporation synergique avec la PCL, visant à renforcer les propriétés antibactériennes du matériau final. Les résultats obtenus suggèrent que ces nanocomposites présentent un fort potentiel pour diverses applications, notamment dans le domaine médical et la fabrication de produits antimicrobiens. Le travail de Taha Ellassimi offre ainsi des perspectives prometteuses pour le développement de nouveaux matériaux dans la lutte contre les infections bactériennes.

3. Activité antioxydante

Les antioxydants sont des molécules qui inhibent l'oxydation d'autres molécules. L'oxydation est une réaction chimique qui transfère des électrons ou de l'hydrogène d'une substance à un agent oxydant. Les réactions d'oxydation peuvent produire des radicaux libres. À leur tour, ces radicaux peuvent déclencher des réactions en chaîne. Lorsque ces réactions en chaîne se produisent dans une cellule, elles peuvent causer des dommages ou la mort de la cellule. Les antioxydants mettent fin à ces réactions en chaîne en éliminant les intermédiaires des radicaux libres et en inhibant d'autres réactions d'oxydation. Ils le font en s'oxydant eux-mêmes. Les antioxydants sont souvent des agents réducteurs tels que les thiols, l'acide ascorbique ou les polyphénols [8]. Le terme antioxydant a été défini de différentes manières, comme des substances qui, en petites quantités, sont capables de prévenir ou de retarder considérablement l'oxydation de matériaux facilement oxydables, ou toute substance qui, lorsqu'elle est présente en faibles concentrations par rapport à celles d'un substrat oxydable, retarde significativement ou prévient l'oxydation de ces substances [9].

3.1 Méthode d'évaluation de l'activité antioxydante

Il existe plusieurs méthodes couramment utilisées pour évaluer l'activité antioxydante des composés, des extraits naturels ou des substances synthétiques. Parmi les méthodes les plus fréquemment employées :

3.1.1 Test DPPH

Le radical DPPH•, ou 1,1-diphényl-1-picrylhydrazyle, est un radical organique stable de couleur violette, présentant un électron non apparié sur un atome de l'azote du pont (Figure 1-2). Il atteint une absorption maximale à $\lambda = 517$ nm dans le méthanol ou l'éthanol. Les antioxydants agissent en tant qu'agents de terminaison en bloquant la phase de propagation. Ils

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

Réduisent ce radical en transférant un atome d'hydrogène, ce qui produit un composé jaune : le DPPH-H, ou 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine [10].

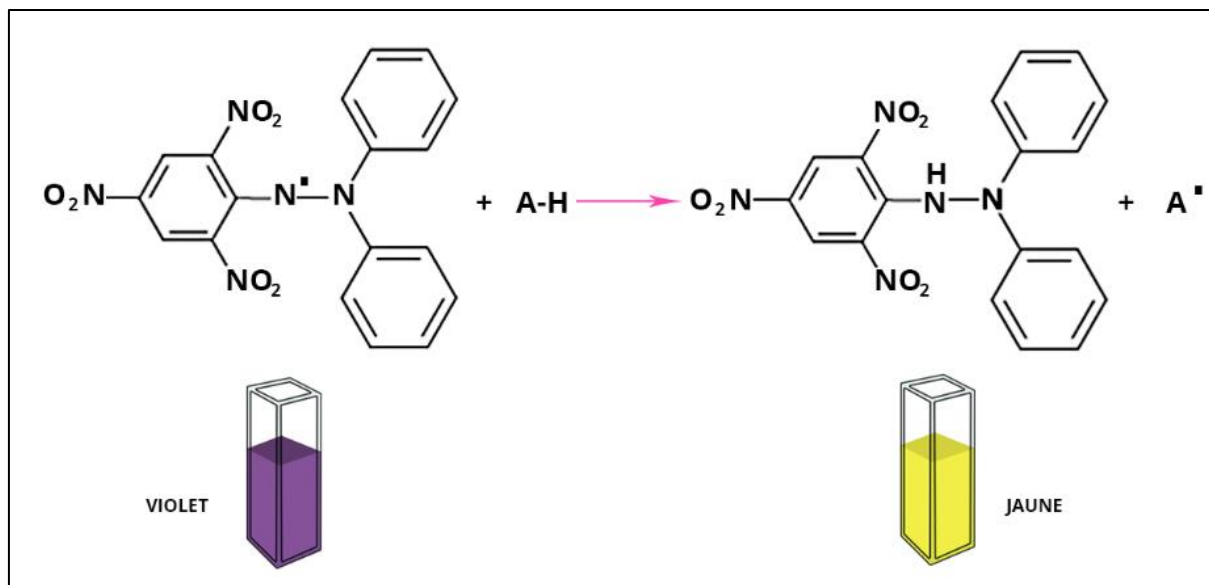


Figure .25 Mécanisme de piégeage de DPPH par un antioxydants (A-H)

3.1.2 Test de l'ABTS

Le radical cation ABTS^{•+}, de couleur bleu au vert, est formé chimiquement en arrachant un électron à un atome d'azote de l'ABTS (sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-(3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonique)) en présence de persulfate de potassium (K₂S₂O₈). Ce radical présente une bande d'absorption significative à 750 nm. En présence d'un antioxydant, le sel d'ammonium de l'acide 2,2'-azinobis-3-(éthylbenzothiazoline-6-sulfonate) capture un H[•] et se transforme en un composé incolore : le ABTSH⁺

3.1.3 Test de FRAP

Le test FRAP (Ferric Reducing Antioxidants Power) est une méthode qui évalue la capacité d'une substance à réduire les ions ferriques (Fe³⁺) à des ions ferreux (Fe⁺²), mesurant ainsi son pouvoir antioxydant. La réduction des ions ferriques est détectée par un changement de couleur ou d'absorbance, généralement mesuré à une longueur d'onde spécifique.

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

La procédure du test FRAP implique généralement la préparation d'une solution de réactif FRAP, qui contient des ions ferriques et un agent réducteur potentiel (par exemple, un composé antioxydant). Lorsque l'échantillon est ajouté au réactif FRAP, il réduit les ions ferriques, provoquant un changement de couleur du réactif. La mesure de ce changement de couleur permet d'estimer la capacité antioxydante de l'échantillon [12].

Le test FRAP est largement utilisé pour évaluer l'activité antioxydante dans divers échantillons, tels que les extraits de plantes, les aliments et les suppléments nutritionnels. Il fournit des informations sur la capacité des composés à neutraliser les espèces réactives de l'oxygène, contribuant ainsi à l'évaluation de la protection antioxydante globale d'une substance.

Pour que l'étude de l'activité antioxydante soit complète et fiable, il est vivement recommandé d'utiliser au minimum deux méthodes [11]. Dans notre étude, nous avons utilisé deux tests à savoir : le test au radical DPPH• et le test de FRAP.

4. Matériel et méthodes

4.1 Activité antibactérienne

Les nanocomposites testés ont été obtenus par voie de synthèse chimique précédemment présentée dans le chapitre 3

Pour tester l'effet antimicrobien de molécules chimiques synthétisé nous avons utilisé quatre souche indicatrice (*Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonia*, *Bacillus cereus*, et *Staphylococcus aureus*).

Pour tester l'activité microbienne des nanocomposites, nous avons choisis, la méthode de diffusion des disques sur la gélose Mueller Hinton

Le principe de cette méthode est analogue à celui d'antibiogramme [13]

L'ensemencement est réalisé par un écouvillonnage à partir d'un inoculum dilué à 0,1 (environ 10⁷ UFC/ml) conformément aux recommandations du CA-SFM, 2010. En utilisant un écouvillon stérile, plongé dans la suspension bactérienne puis égoutté contre la paroi interne du tube, des stries parallèles et étroitement espacées sont tracées à la surface d'une boîte de Pétri préalablement coulée avec de la gélose de Mueller-Hinton. Cette action est répétée deux fois en pivotant la boîte de 60 degrés et en faisant pivoter l'écouvillon sur lui-même.

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

Des disques de papier filtre de 6 mm de diamètre sont préparés et stérilisés. Ils sont ensuite imprégnés de 50 µl du dérivé testé, dispersé dans l'eau distillée, et déposés à la surface des boîtes de Pétriensemencées. La quantité finale de dérivé sur chaque disque est de 1 mg.

Pour chaque type de dérivé. Ensuite, les boîtes sont incubées pendant 24 heures à 37 °C. La lecture se fait en mesurant les diamètres des zones d'inhibition (exprimés en mm) à l'aide d'une règle graduée.

4.2 Activité antioxydante

L'activité antioxydante du SNCs-g-PCL a été évaluée par deux méthodes : piégeage du radical libre DPPH et la réduction du fer (FRAP).

4.2.1 Test de réactif DPPH

L'activité antiradicalaire des matériaux et de l'antioxydant standard (acide ascorbique) vis-à-vis du radical DPPH a été évaluée en suivant la réduction de ce radical DPPH en composé DPPH-H. Cette capacité de réduction est déterminée par une diminution de l'absorbance induite par des substances antiradicalaires

Des solutions de SNCs (nanocristaux d'amidon) et de SNCs-g-PCL à des concentrations de (200-6.25 mg/ml) ont été préparées dans du DMSO. Dans une solution de DPPH de 2 ml dans du DMSO (60 mg/ml), 100 microlitres de SNCs-g-PCL ont été ajoutés. Le mélange a été vigoureusement vortexé et laissé dans l'obscurité à température ambiante pendant 60 minutes. Ensuite, l'absorbance du mélange réactionnel a été mesurée à 517 nm. La formule suivante a été utilisée pour déterminer l'activité de piégeage des radicaux libres du DPPH [14] :

$$\text{DPPH radical scavenging} = \frac{A(\text{contrôle}) - A(\text{échantillon})}{A(\text{échantillon})}$$

Avec A(contrôle) le degré d'inhibition de DPPH et A(échantillon) le degré d'inhibition du SNCs-PCL, SNCs, Acide ascorbique

4.2.2 Réduction du fer (FRAP)

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

Le pouvoir réducteur du fer dans les différents extraits est évalué selon la méthode décrite par Oyaizu [15]. Cette méthode est basée sur la réduction de l'ion ferrique (Fe^{3+}) en ion ferreux (Fe^{2+}). Un millilitre (1 ml) de différentes concentrations (6.25, 12.5, 25, 50, 100, 200 mg/ml) de chaque matériaux (SNCs, SNCs-PCL, acide ascorbique) est mélangé avec 2,5 ml d'une solution tampon phosphate 0,2 M (pH 6,6) et 2,5 ml d'une solution de ferricyanure de potassium $\text{K}_3 \text{Fe} (\text{CN})_6$ à 1 %. Les mélanges sont incubés à 50 °C pendant 20 min ; 2,5 ml d'acide trichloracétique (10 %) sont ensuite additionnés pour arrêter la réaction. Après centrifugation des tubes, 2,5 ml du surnageant de chaque concentration sont mélangés avec 2,5 ml d'eau distillée et 0,5 ml de FeCl_3 et 6 H_2O (0,1 %). La lecture de l'absorbance est mesurée à 700 nm contre un blanc. L'acide ascorbique est utilisé comme contrôle positif, dont l'absorbance a été mesurée dans les mêmes conditions que les échantillons testés. L'augmentation de l'absorbance correspond à une augmentation du pouvoir réducteur des matériaux testés [16]

5. Résultats et discussion

5.1 Activité antibactérienne

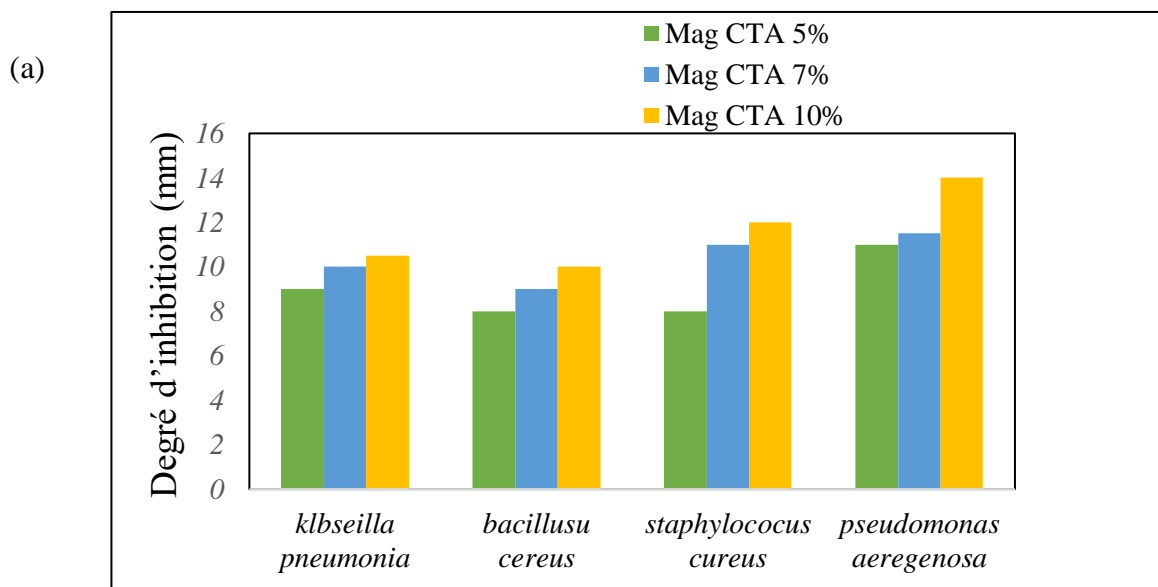
La majorité des nanocomposites testés présentent une activité antimicrobienne d'après les valeurs des diamètres des zones d'inhibition, tous les produits testés aux trois concentrations du Maghnite CTA⁺ sont actifs sur les bactéries à gram positifs et les bactéries à gram négatifs.

Cependant, le copolymère pur ne présentait aucune zone d'inhibition, comme illustré dans la Figure 26, indiquant l'absence de toute activité antimicrobienne. En revanche, le bionanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺, distinctement, a entravé la croissance des deux souches bactériennes (Gram-positives et Gram-négatives). De plus, le diamètre de la zone d'inhibition a augmenté de manière proportionnelle à la quantité de bentonite modifiée intégrée dans le bionanocomposite. Tous les micro-organismes manifestent une efficacité inhibitrice, comme illustré dans la Figure 6, avec *Pseudomonas aeruginosa* ayant un diamètre de 11-14 mm, *Klebsiella pneumonia* de 8-10 mm, *Bacillus cereus* de 9-11 mm, et *Staphylococcus aureus* de 11-12 mm.

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

L'augmentation de l'activité antimicrobienne peut être attribuée à l'intercalation de CTAC dans la montmorillonite organophile [17]. Il a été démontré qu'il existe une interaction électrostatique entre le CTAC positivement chargé et la membrane bactérienne négativement chargée. Ainsi, la charge cationique sur l'ammonium alkylé tue les bactéries en endommageant la membrane externe de la paroi cellulaire des bactéries Gram-négatives et Gram-positives ainsi que la membrane cytoplasmique [18,19]. De plus, certains auteurs ont également révélé que le poly(ϵ -caprolactone) possède également des propriétés antibactériennes [20, 21]. Selon la littérature, le bionanocomposite basé sur le polycaprolactone et l'argile a démontré une forte activité antibactérienne contre *S. epidermis* et *S. aureus*. D'autre part, l'ajout d'huiles essentielles aux films à base d'amidon semble être très efficace contre diverses bactéries [22]. De plus, il existe une documentation approfondie indiquant que des films spécifiques fabriqués à partir de nanocomposites polymère/argile organique ont démontré des capacités antibactériennes améliorées [23-24]. En outre, Zhao et al. ont fait des progrès significatifs en détaillant la modification innovante de l'amidon à des fins antibactériennes par l'incorporation de polycaprolactone (PCL) à l'aide du processus de modélisation par dépôt fondu [25].

Afin de visualiser l'action des copolymères sur les souches microbiennes testées, il semblait plus approprié de représenter les résultats sous forme d'histogramme, comme indiqué dans la figure 26 a.



Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

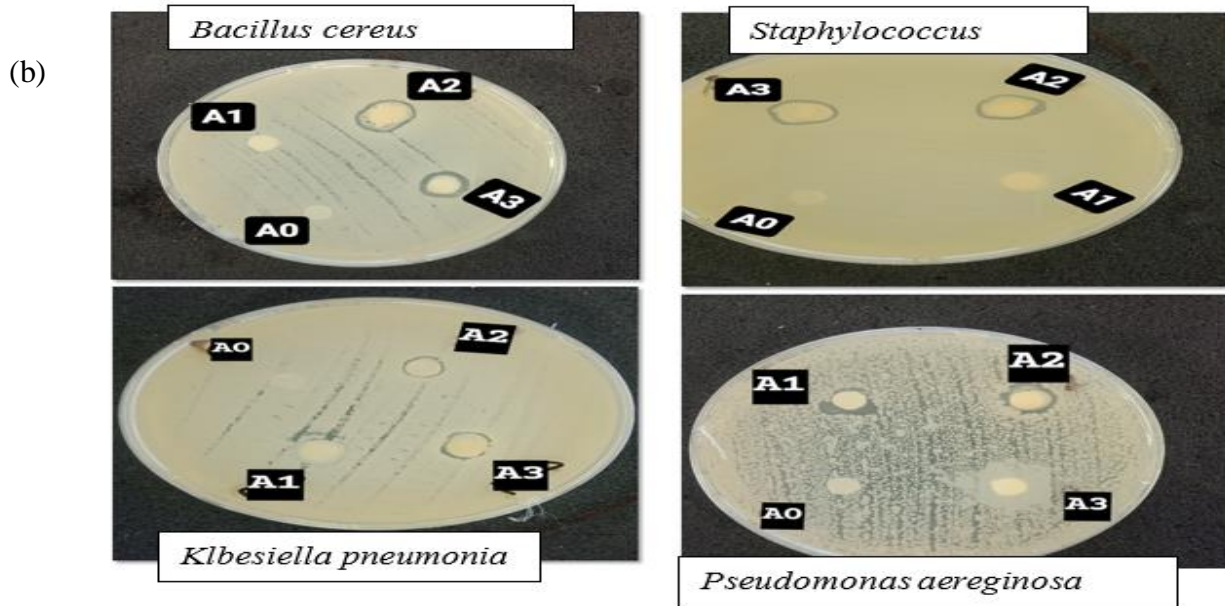


Figure .26 Résultat de l'activité antibactérienne sur quatre couches

5.2 Activité antioxydante

5.2.1 Test DPPH

La Figure 27 représente les activités antiradicalaires des SNCs (nanocristaux d'amidon) et des SNC-g-PCL (nanocristaux d'amidon greffés avec du polycaprolactone). Les nanocristaux d'amidon greffés avec du polycaprolactone montrent une activité de piégeage significative par rapport aux nanocristaux d'amidon (SNCs), avec une augmentation de la concentration en SNCs. Le taux d'inhibition augmente notablement passant de 9 % à 12,7 %. Cependant, les SNCs-g-PCL passent de 45 % à 61 %. De plus, l'acide ascorbique présente un taux de piégeage du DPPH de 88 %.

Avec l'augmentation de la concentration en SNCs-g-PCL, il est observé que l'activité antioxydante augmente régulièrement, atteignant son pic à 0,2 g/ml. La polycaprolactone présente une bonne activité antioxydante qui améliore l'activité antioxydante des SNCs avec une EC₅₀ d'environ 100 mg/ml. L'augmentation de l'activité DPPH peut être liée à la présence et à l'orientation des groupes hydroxyle dans les molécules de polymère, ce qui détermine l'activité antioxydante des dérivés d'amidon [26]. De plus, selon la littérature, les substances conjuguées avec des groupes cétone et des groupes hydroxyle ont des effets antioxydants [27-28]. La concentration d'antioxydant qui provoque une diminution de 50 % de l'absorbance du DPPH est connue sous le nom de valeur EC₅₀, fréquemment utilisée pour communiquer les résultats [29,30].

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

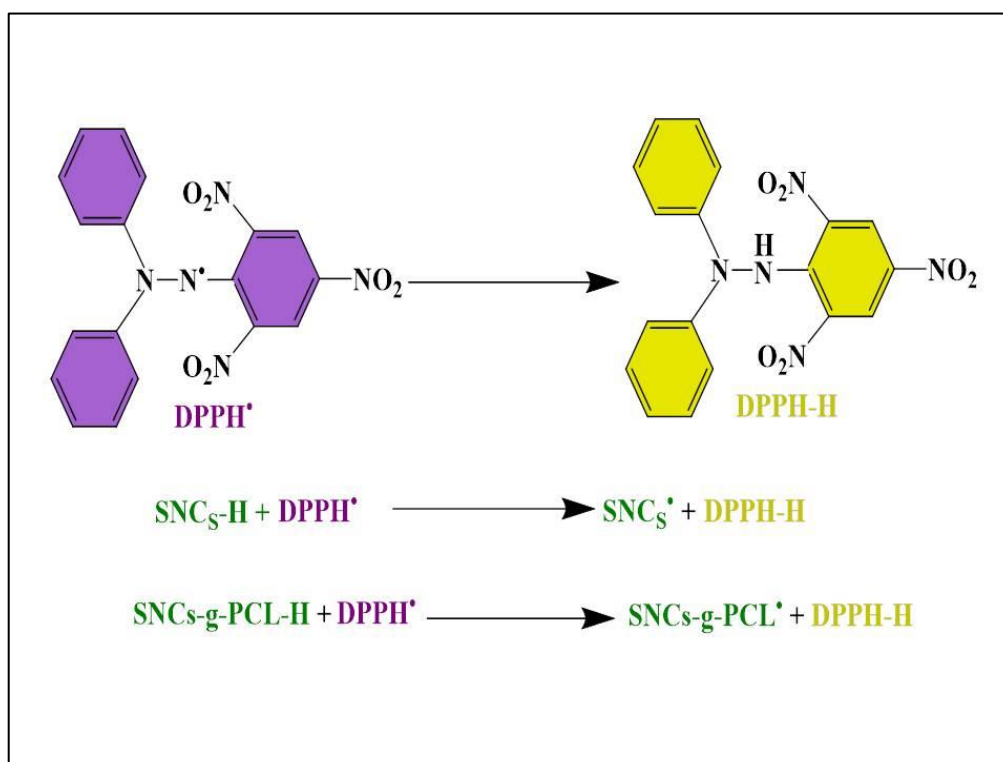
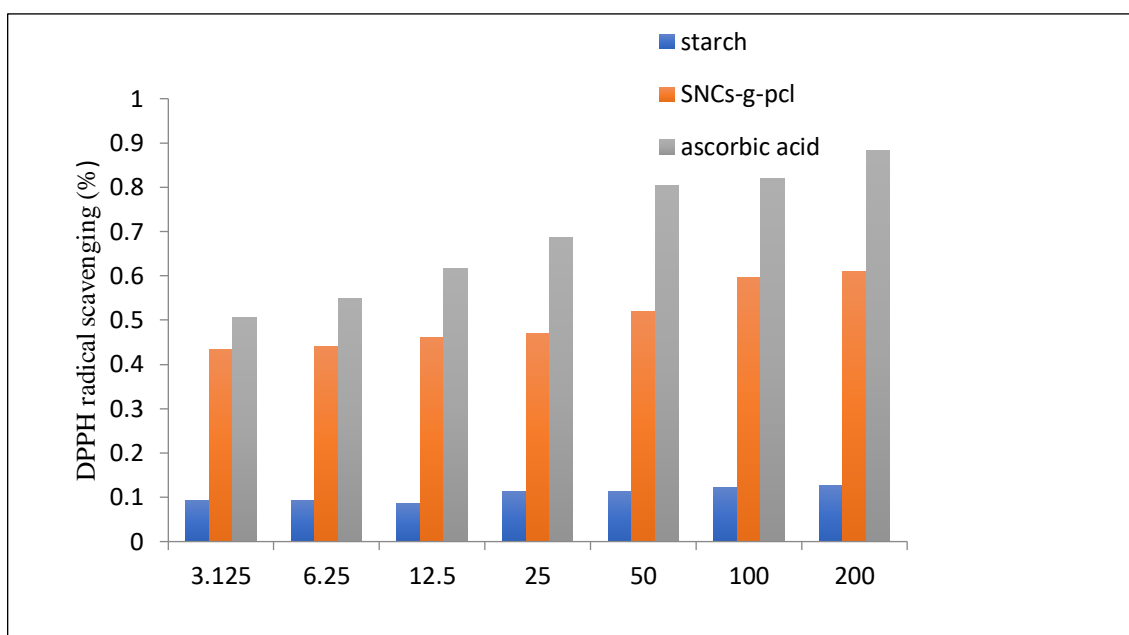
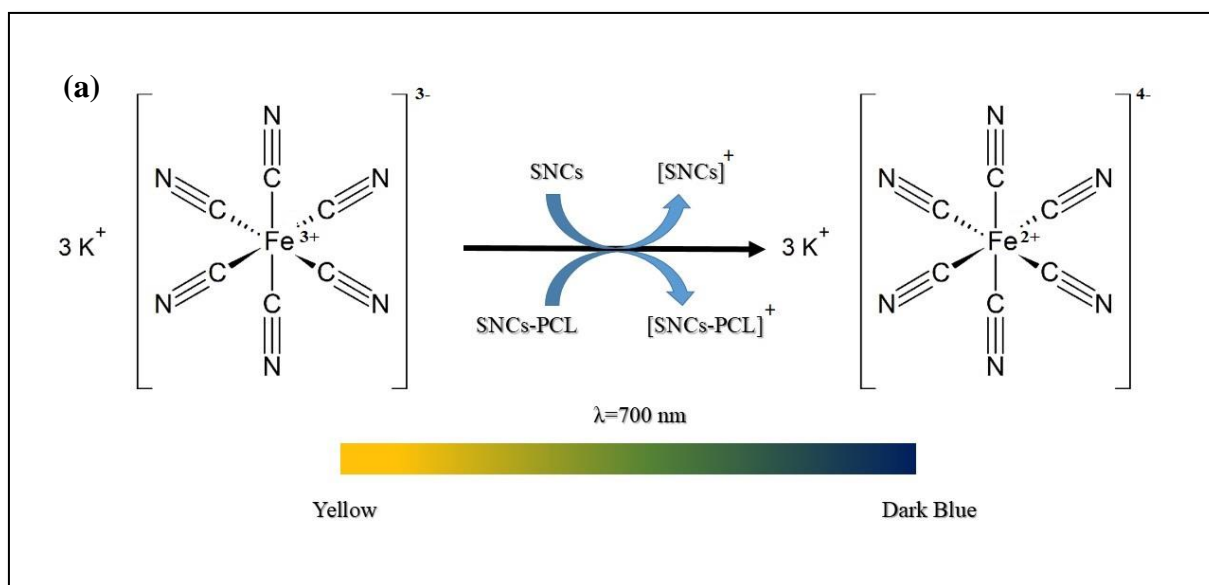


Figure. 27 (a) Mécanisme de réaction du DPPH avec un antioxydant : (b) Propriétés antioxydantes des SNC (nanocristaux d'amidon), SNCs-g-PCL et de l'acide ascorbique.

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

5.2.2 Test de FRAP

Le mécanisme de pouvoir antioxydant réducteur ferrique (FRAP) repose sur le transfert d'électrons plutôt que sur le transfert d'atomes d'hydrogène (Fig. 27a) [29]. Les résultats sont représentés sous forme d'histogrammes montrant les valeurs d'absorbance mesurées à $\lambda = 700$ nm (Fig. 27b) par rapport à la concentration des échantillons. La variation de la densité optique a augmenté en fonction de la concentration des échantillons. Notamment, les SNCs-g-PCL ont présenté l'activité réductrice la plus élevée parmi nos échantillons, représentée par une absorbance de 2,62 à une concentration de 200 mg/ml, dépassant la valeur des SNCs de 2,05. En comparaison, la PCL, utilisé comme antioxydant biodégradable, a montré une activité réductrice significativement plus élevée dans les SNCs-g-PCL que dans les SNCs (Fig. 28b). De plus, la vitamine C standard (acide ascorbique) a présenté une absorbance de 4,1 à une concentration de 200 mg/ml. Les résultats obtenus à partir du test FRAP ont démontré d'excellents résultats reproductibles pour toutes les concentrations testées.



Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

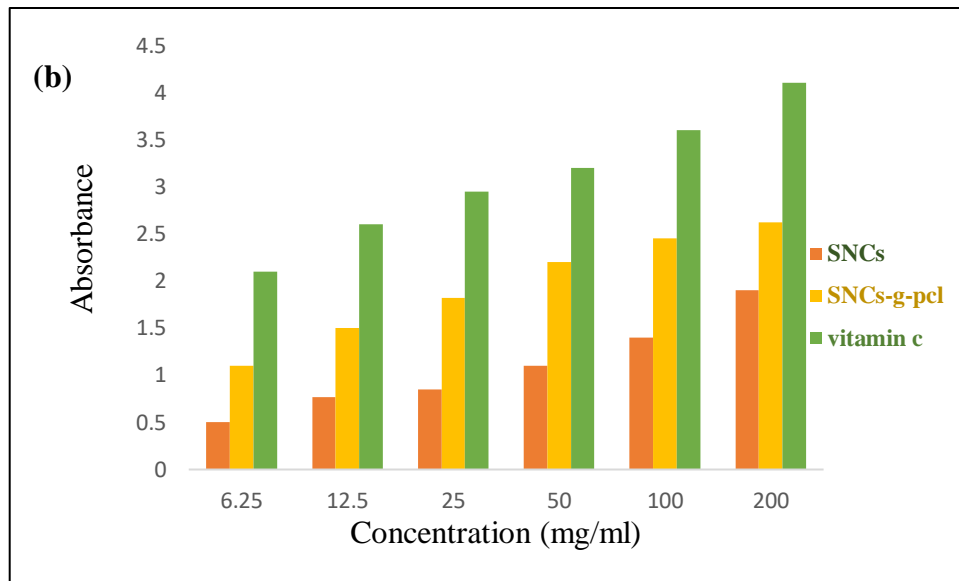


Figure .28 (a) Mécanisme de réaction du réactif FRAP avec un antioxydant : (b) Propriétés antioxydantes des SNC (nanocristaux d'amidon), SNCs-g-PCL et de l'acide ascorbique.

6. Conclusion

Les résultats obtenus mettent en lumière une activité antioxydante significative du copolymère, en particulier dans le cas des SNCs-g-PCL, dépassant même l'activité des SNCs seuls. Le copolymère de polycaprolactone (PCL) montre une activité réductrice ferrique (FRAP) élevée, avec une absorbance de 2,62 à une concentration de 200 mg/ml. Cette propriété pourrait être attribuée à la structure du SNCs-PCL, démontrant ainsi son fort potentiel en tant qu'antioxydant.

En ce qui concerne l'activité microbienne des nanocomposites renforcés par la Maghnite organophile, des études supplémentaires sont nécessaires pour tirer des conclusions définitives. Les résultats actuels indiquent une promesse, mais des analyses plus approfondies, notamment en termes d'inhibition de la croissance microbienne et de résistance aux micro-organismes, sont essentielles pour évaluer pleinement l'efficacité des nanocomposites dans ce contexte. Ces résultats préliminaires suggèrent cependant un potentiel d'application dual, où le copolymère peut agir à la fois comme un puissant antioxydant et comme un matrix bénéfique pour les nanocomposites face aux micro-organismes.

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

Références bibliographiques

- [1] Bishop, C.J., Aanensen, D.M., Jordan, G.E. *et al.* Assigning strains to bacterial species via the internet. *BMC Biol* **7**, 3 (2009). <https://doi.org/10.1186/1741-7007-7-3>
- [2] Guan Y, Qian L, Xiao H, Zheng A. Preparation of novel antimicrobial modified starch and its adsorption on cellulose fibers: Part I. Optimization of synthetic conditions and antimicrobial activities. *Cellulose*. 2008; 15:609-618. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9208-6>
- [3] Russell, A. D, Plasmids and bacterial resistance to biocides. *Journal Applied Microbiology*, 1997, 83, 155. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.1997.00198.x>
- [4] Hancock, R. E. W. resistance mechanisms in pseudomonas aeruginosa and other non-fermentative gram-negative bacteria. *Clinical Infectious Diseases*, 1998, 27, 93-99. <https://doi.org/10.1086/514909>
- [5] Derek F. J. Brown, Mandy Wootton, Robin A. Howe, Antimicrobial susceptibility testing breakpoints and methods from BSAC to EUCAST, *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, Volume 71, Issue 1, January 2016, Pages 3–5, <https://doi.org/10.1093/jac/dkv287>
- [6] F. Haddouchi, H. A. Lazouni, P. Naturels, D. De Biologie, F. Sciences, and U. A. Belkaid, "Etude physicochimique et microbiologique de l'huile essentielle de *Thymus fontanesii* Boiss & Reut Résumé," 2009, 05, 2, 246–259. <https://doi.org/10.4314/afsci.v5i2.61738>
- [7] Dorman, H. J. D. (2000). Antimicrobial agents from plants: Antibacterial activity of plant volatile oil. *Journal of Applied Microbiology*. 88-308-316. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2000.00969.x>
- [8] Villasante, J.; Pérez-Carrillo, E.; Heredia-Olea, E.; Metón, I.; Almajano, M.P. In Vitro Antioxidant Activity Optimization of Nut Shell (*Carya illinoensis*) by Extrusion Using Response Surface Methods. *Biomolecules* 2019, 9, DOI :10.3390/biom9120883
- [9] Barry Halliwell (1999) Antioxidant defence mechanisms: From the beginning to the end (of the beginning), *Free Radical Research*, 31:4, 261-272, DOI: 10.1080/10715769900300841

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

- [10] Guerra, A.P.; Bitencourt Cervi, C.M.; Dos, V.A.; Garcia, S.; da Silva, C. Incorporation of active compounds from mango peel (*Mangifera indica* L. Cv. "tommy atkins") into corn starch based oral disintegrating films. *Lat. Am. Appl. Res.* 2019, 49, 93–97.
- [11] Cano, A.; Maestre, A.B.; Hernández-Ruiz, J.; Arnao, M.B. ABTS/TAC Methodology: Main Milestones and Recent Applications. *Processes* 2023, 11, 185. <https://doi.org/10.3390/pr11010185>
- [12] Soobrattee MA et al (2005) Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: mechanism and actions. *Mutat Res*, 2005, 579, 200–213 <https://doi.org/10.1016/j.mrfmmm.2005.03.023>
- [13] K. Wang, and M. Nicholaou, Suppression of antimicrobial resistance in MRSA using CRISPR-dCas9. *American Society for Clinical Laboratory Science*, 2017, vol. 30, no. 4, p. 207-213. <https://doi.org/10.29074/ascls.30.4.207>
- [14] Sanchez-Moreno, C.; Larrauri, J. A.; Saura-Calixto, F. A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *J Sci Food Agric.* 1998, 76, 270-276. DOI: 10.1002/(sici)1097-0010(199802)76:2<270: aid-jsfa945>3.0.co;2-9.
- [15] Oyaizu, M. Studies on Product of Browning Reaction Prepared from Glucose Amine. *J. Jpn. J. Nutr.* 1986, 44, 307–315. DOI: 10.5264/eiyogakuzashi.44.307.
- [16] Cao H, Polansky MM, Anderson RA. Cinnamon extract and polyphenols affect the expression of tristetraproline, insulin receptor, and glucose transporter 4 in mouse 3T3-L1 adipocytes. *Arch Biochem Biophys* 2007; 459: 214-22 <https://doi.org/10.1016/j.abb.2006.12.034>
- [17] Rhim, J. W., Hong, S. I., Park, H. M., & Ng, P. K. W. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2006, 54, 5814-5822. <https://doi.org/10.1021/jf060658h>

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

- [18] A.F. Martins, S.P. Facchi, H.D. Follmann, A.G. Pereira, A.F. Rubira, E.C. Muniz, Antimicrobial Activity of Chitosan Derivatives Containing *N*-Quaternized Moieties in Its Backbone: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 2014, *15*(11), 20800-20820 ;<https://doi.org/10.3390/ijms151120800>
- [19] S. Augusta, H.F. Gruber, F. Streichsbier. Synthesis and antibacterial activity of immobilized quaternary ammonium salts. *Appl. Polym. Sci.* 1994, *53*, 1149-1163. DOI :10.1002/app.1994.070530903
- [20] Syafiq, R.; Sapuan, S.M.; Zuhri, M.Y.M.; Ilyas, R.A.; Nazrin, A.; Sherwani, S.F.K.; Khalina, A. Antimicrobial Activities of Starch-Based Biopolymers and Biocomposites Incorporated with Plant Essential Oils: A Review. *Polymers* 2020, *12*, 2403. DOI :10.3390/polym12102403
- [21] Rhim, J. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydr Polym* 2011, *86*, 691-699 DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.05.010
- [22] Vilarinho F, Vaz MF, Silva AS. The Use of Montmorillonite (MMT) in Food Nanocomposites: Methods of Incorporation, Characterization of MMT/Polymer Nanocomposites and Main Consequences in the Properties. *Recent Pat Food Nutr Agric.* 2020, *11*, 13-26. DOI: 10.2174/2212798410666190401160211.
- [23] A. Giannakas, M. Vlacha, C. Salmas, A. Leontiou, P. Katapodis, H. Stamatis, N-M. Barkoula, A. Ladavos. Preparation, characterization, mechanical, barrier and antimicrobial properties of chitosan/PVOH/clay nanocomposites. *carbohydr Polym* 2016, *140*, 408-415. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.072
- [24] Y. Zhao, J. Yang, X. Ding, X. Ding, S. Duan, F. Xu. Polycaprolactone/polysaccharide functional composites for low- temperature fused deposition modelling. *Bioact. Mater.* 2020 *5*, 185–191. DOI : 10.1016/j.bioactmat.2020.02.006
- [25] Y. Zhao, J. Yang, X. Ding, X. Ding, S. Duan, F. Xu. Polycaprolactone/polysaccharide functional composites for low- temperature fused deposition modelling. *Bioact. Mater.* **2020** *5*, 185–191. DOI : [10.1016/j.bioactmat.2020.02.006](https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.02.006)

Chapitre IV : l'activité antioxydante de copolymère SNCs-g-PCL et l'activité antibactérienne de nanocomposite SNCs-g-PCL/Mag CTA⁺

[26] an, L. ; Fu, D. ; Li, C. ; Blechl, A. ; Tranquilli, G. ; Bonafede, M. A., et al. The wheat and barley vernalization gene VRN3 is an orthologue of FT. Proc. Natl. Acad. Sci. 2006, 103, 19581-6. DOI: 10.1073/pnas.0607142103.

[27] Xue, C.; Yu, G.; Hirata, T.; Terao, J.; Lin, H. Antioxidative Activities of Several Marine Polysaccharides Evaluated in a Phosphatidylcholine-liposomal Suspension and Organic Solvents. Biosci. Biotechnol. Biochem. 1998, 62, 206–209. DOI: 10.1271/bbb.62.206.

[28] Siddhuraju, P.; Becker, K. The antioxidant and free radical scavenging activities of processed cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) seed extracts. Food Chem. 2007, 101, 10–19. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.01.004.

[29] Cuvelier, M.E.; Berset, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT Food Sci. Technol. 1995, 30, 25–30. DOI: 10.1016/s0023-6438(95)80008-5.

[30] Sarah BERNARDI Surfaces polymères antibactériennes à base de polyionènes : synthèses et études aux interfaces en physicochimie et biologie thèse de doctorat 2020 de l'université paris saclay.

[31] Abderrahmane Nabgui , T.ElAssimi , A. ElMeziane , Gerrit A. Luinstra , M Raihane , Géraldine Gouhier , P.Thébault , K.Draoui , M. Lahcin , Synthesis and antibacterial behavior of bio-composite materials-based on poly(ϵ -caprolactone)/bentonite, Eur.pol. J.202, 156 <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110602>.

Conclusion générale

Conclusion générale

La présente thèse de doctorat s'est penchée avec rigueur et profondeur sur l'étude des nanocristaux d'amidon greffé par polycaprolactone (PCL), catalysé par un acide vert la Maghnite H⁺. Le travail de recherche a été caractérisé par une exploration méthodique, utilisant une variété de techniques d'analyse pour examiner en détail la structure et les caractéristiques des nanocristaux obtenus.

La première partie de la thèse a mis en lumière le processus de synthèse des nanocristaux d'amidon greffé par PCL, en mettant particulièrement l'accent sur l'utilisation innovante d'un acide vert l'argile comme catalyseur.

L'étude structurale par DRX a montré l'absence d'une structure cristalline marquée. Ce résultat a été confirmé par l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui ont révélé que les nanocristaux d'amidon greffés par la polycaprolactone présentent un caractère amorphe, une analyse par microscope électronique à balayage (MEB) a permis de fournir des indications sur la morphologie des SNCs-PCL, de plus, les propriétés antioxydantes des nanocristaux ont été minutieusement étudiées, offrant ainsi un aperçu approfondi de leur potentiel dans des applications liées à la protection contre les radicaux libres et le stress oxydatif.

La seconde partie de cette recherche a été consacrée à la synthèse de nanocomposites verts, combinant les nanocristaux d'amidon greffés par PCL avec la Mag CTA⁺ comme nano renfort

L'étude de la morphologie de ces matériaux montre qu'il est possible d'aboutir à des structures exfoliées et ou intercalées en fonction du pourcentage de la Maghnite CTA⁺ employé dans la synthèse

Cette approche a ouvert la voie à une nouvelle génération de nanocomposites avec des propriétés thermiques améliorées, ouvrant des perspectives prometteuses pour des applications diverses.

Enfin, une part significative de ce travail a porté sur l'étude antibactérienne des nanocomposites obtenus. L'analyse approfondie de leurs propriétés antimicrobiennes a permis de mettre en évidence leur potentiel en tant qu'agents antibactériens efficaces, suggérant ainsi des applications pratiques dans des domaines tels que la médecine et l'emballage alimentaire.

En conclusion, cette thèse offre une contribution substantielle à la compréhension des nanocristaux d'amidon greffé par PCL, en mettant en évidence leurs propriétés antioxydantes et en explorant de nouvelles avenues avec la synthèse de nanocomposites verts. Les résultats

de l'étude antibactérienne ouvrent des perspectives passionnantes pour des applications pratiques dans des domaines cruciaux pour la santé humaine et l'industrie. Ce travail constitue ainsi une avancée significative dans le domaine émergent des matériaux biomimétiques, promettant des implications pratiques et des développements futurs stimulants.

ANNEXE

Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse sont :

L'ε-caprolactone grade 99% (Aldrich) : le monomère est d'une grande Pureté, il est utilisé sans purifications supplémentaires.

L'amidon de maïs Sigma Aldrich

L'acide sulfurique Sigma Aldrich

Le chlorure de cetyltriméthyl ammonium (CTAC) Sigma Aldrich.

L'acide ascorbique Sigma Aldrich.

Le 2,2- diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) Sigma Aldrich

La Gylose, le Mueller-Hinton, le *Bacillus cereus* ATCC 10876, le *Staphylococcus aureus* ATCC 33862 et le *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, ainsi que le *Klebsiella pneumoniae* ATCC 13883 ont été obtenus auprès de l'Institute of Microbial Technology (IMTECH) à Chandigarh, Inde.

Les solvants utilisés

Les solvant utilisés lors de la purification des produits sont

Le diméthylsulfoxyde (DMSO), le dichlorométhane (CH₂CL₂), et l'éthanol, C₂H₅OH ont été acheté chez Sigma Aldrich.

Les catalyseurs utilisés

Les catalyseurs utilisés sont des catalyseurs verts écologiques non toxique ont été fournis à l'état brut par la société ENOF (Maghnia-Algérie). La Maghnite brute a été modifiée par un simple échange

La Maghnite H⁺ comme catalyseur.

La Maghnite CTA⁺ comme catalyseur et en même temps un nano renfort.

Technique de caractérisation

1. IR-TF

Les spectres Infrarouges à Transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisées, à l'aide d'un spectromètre Infrarouge de type shimadzou 1240, contrôlé par ordinateur pour une gamme

d'absorbance comprise entre 500 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons en poudre ont été dispersés dans du KBr et comprimés en pastilles contenant $0,5\%$ de l'échantillon à analyser. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} (Figure1)



Figure 1 : Spectromètre Infrarouge (Shimadzu 1240) à transformée de Fourier).

2. ATG-DSC

L'analyse thermogravimétrique et la différentiel scanning calorimétrie ont été réalisées au laboratoire structure élaboration et application des matériaux moléculaire (SEA2M) de l'université de Mostaganem sur un appareil Discovery SDT650, sur un intervalle de température allant de 17 à 700 °C et avec une vitesse de chauffage de $10\text{ °C}/\text{min}$ sous une atmosphère d'azote (Figure 2).



Figure 2 : Dispositif de mesure DSC et ATG (Discovery SDT650)

3. DLS (diffusion dynamique de la lumière)

La taille des particule et l'indice de polydispersité ont été évalués au laboratoire de structure élaboration et application des matériaux moléculaires (SEA2M) sur un appareil Zeta mètre de type Horiba ZS -100 en utilisant un indice de réfraction moyen de 1,33 et une viscosité de 0,799 mPa.s à un angle de diffusion de 173°. Afin d'obtenir une concentration appropriée, les échantillons ont été dilués avec de l'eau distillée.



Figure 3 : Analyseur de nanoparticules (SZ-100V2)

4. RMN

L'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) a été réalisée au centre de recherche en analyse physico chimique CRAPC sur un spectromètre Avance III HD Bruker, fonctionnant à 400 MHz. Les déplacements chimiques sont rapportés en parties par million (ppm), en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme composé de référence.



Figure 4 Spectromètre RMN (Bruker advance III HD).

5. DRX

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a été réalisée à l'aide d'un appareil

Discover D4 Bruker (université de Tiaret), équipé d'une radiation CuK α ($K\alpha$ $k = 1,5418$ Å) dans la plage de 2θ allant de 3° à 60° , avec un pas de $2^\circ/\text{min}$.



Figure 5 . Diffraction des rayons X (Effort DISCOVER Bruker D4)

6. MEB

La morphologie des matériaux a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un instrument VEGA -TESCAN, équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie, fonctionnant sous vide.



Figure 6 : Microscope électronique à balayage VEGA/TESKAN

7. UV -visible

L'absorption des échantillons a été analysée à l'aide d'un spectromètre UV-visible Specord 210 plus



Figure 7 : Spectrophotomètre UV/Visible (Specord 210 plus).

Manufacturing of Starch Nanocrystals Graft Polycaprolactone Catalyzed by Natural Clay: Synthesis, Characterizations, and Thermal and Antioxidant Properties

Nacera Leila Belkhir, Mohammed Amin Bezzekhami, Mahmoud Belalia, Amina Mostefai, Stefano Bellucci & Amine Harrane

To cite this article: Nacera Leila Belkhir, Mohammed Amin Bezzekhami, Mahmoud Belalia, Amina Mostefai, Stefano Bellucci & Amine Harrane (30 Nov 2023): Manufacturing of Starch Nanocrystals Graft Polycaprolactone Catalyzed by Natural Clay: Synthesis, Characterizations, and Thermal and Antioxidant Properties, Journal of Macromolecular Science, Part B, DOI: [10.1080/00222348.2023.2290319](https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2290319)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00222348.2023.2290319>



Published online: 30 Nov 2023.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Manufacturing of Starch Nanocrystals Graft Polycaprolactone Catalyzed by Natural Clay: Synthesis, Characterizations, and Thermal and Antioxidant Properties

Nacera Leila Belkhir^{a,b}, Mohammed Amin Bezzekhami^{a,b}, Mahmoud Belalia^{a,b},
Amina Mostefai^{a,b}, Stefano Bellucci^c, and Amine Harrane^{a,d}

^aDepartment of Chemistry, Faculté de Sciences Exactes et de l'Informatique, University Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algeria; ^bLaboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires, Mostaganem, Algeria; ^cINFN-Laboratori Nazionali di Frascati, Frascati, Italy; ^dLaboratoire de Chimie des Polymères, Department of Chemistry, Faculté de Sciences Exactes et Appliquées, University of Oran, Oran, Algeria

ABSTRACT

This study presents an innovative approach for the production of starch nanocrystals (SNCs) grafted with polycaprolactone (PCL). Corn starch was subjected to hydrolysis using sulfuric acid (H₂SO₄), resulting in the formation of SNCs. These SNCs were subsequently grafted with polycaprolactone using Maghnite-H⁺ (an Algerian modified montmorillonite clay) as a solid acid catalyst. The resulting nanomaterial, denoted as SNCs-g-PCL, exhibited improved hydrophobic properties. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) revealed the presence of a distinctive carbonyl C=O band at 1726 cm⁻¹ in the SNCs-g-PCL, indicating successful grafting. Nuclear Magnetic Resonance of protons (¹H-NMR) exhibited new signals from the protons of PCL in the SNCs-g-PCL. Dynamic light scattering (DLS) measurements demonstrated an increase in the diameter of the starch nanocrystals after PCL grafting. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis revealed a reduction in crystallinity and a transition from well-defined SNCs nanocrystals to a disordered structure upon PCL grafting. Furthermore, the antioxidant properties of the SNCs, both before and after grafting, were evaluated using 1,1-diphenyl-2-phenyl hydrazine radical scavenging assays and ferric reducing antioxidant power assays. Nonetheless, the observed antioxidant activity was found to be comparable to that of ascorbic acid (vitamin C) with an EC₅₀ (Half maximal effective concentration) of around 100 mg/ml. This study highlights the potential of SNCs-g-PCL nanocrystals as a promising nanomaterial with antioxidant properties, making them suitable for various applications in the fields of materials science.

ARTICLE HISTORY



Received 22 October 2023
Accepted 26 November 2023

KEYWORDS

antioxidant; corn starch
nanocrystals; grafting;
Maghnite H⁺;
polycaprolactone

1. Introduction

The synthesis of biodegradable polymers using renewable resources, such as starch and cellulosic materials, has become a compelling area of research. Starch, a naturally occurring high polyol compound, has garnered significant attention from both academic and

CONTACT Nacera Leila Belkhir  leila.belkhir.etu@univ-mosta.dz  Department of Chemistry, Faculté de Sciences Exactes et de l'Informatique, University Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algeria.

industrial sectors in recent decades due to its natural availability, low cost, and biodegradability.^[1] The fact that starch is derived from biomass makes it readily available and economically viable.^[2] The increasing demand for biodegradable and biocompatible polymers, driven by both biomedical applications and environmental concerns, has led to the large-scale production of these materials for their beneficial characteristics. In comparison to natural starch, starch nanocrystals (SNCs) exhibit exceptional properties.^[3,4] The reactive surfaces of starch nanocrystals make them ideal for chemical reactions and grafting operations. These surface modifications enhance the miscibility of starch nanocrystals with a polymer matrix, alter the crystal surface's hydrophobicity, and improve dispersion. Notably, grafting introduces lengthy tails on the surface of starch nanocrystals, facilitating their penetration into the polymer matrix and resulting in increased interfacial contact and adhesion.^[5] The starch molecule undergoes chemical modification by adding functional groups, leading to significant changes in its physico-chemical characteristics. Such alterations to native granular starches substantially impact their gelatinization and retrogradation behavior.^[6]

In the literature, three grafting techniques onto the surface of polysaccharides have been reported. The first technique, known as 'grafting to,' involves polymers with end-functionalization interacting with the polysaccharide backbone. The second technique, called 'grafting from,' entails growing polymer chains directly from the polysaccharide backbone. The third technique, 'grafting through,' involves (co)polymerizing macromonomers. The second method is currently the most widely used due to its ability to achieve higher grafting densities, attributed to lower steric hindrance of diffusing small monomers compared to polymer chains.^[7-9]

In this report, a novel approach to produce SNCs grafted with polycaprolactone is proposed. The polar hydroxyl groups on the surface of starch nanocrystals serve as termination agents for growing polymer chains, allowing polycaprolactone (PCL) chains to be linked to SNCs *via* ester groups. Polycaprolactone is an ordinary aliphatic polyester characterized by complete biodegradability, biocompatibility, and non-toxicity. It is formed by ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) monomer and exhibits excellent resistance to water, oil, solvent, and chlorine.^[10,11]

In a previous work we reported the polymerization of ϵ -caprolactone using Maghnite- H^+ , a modified montmorillonite clay, as a solid catalyst.^[12] This environmentally friendly catalyst was utilized in the current work to produce PCL-grafted SNCs nanoparticles. Maghnite has demonstrated excellent catalytic activity in various polymerization operations and esterification reactions.^[12-14] It is recommended for its advantages, including low cost compared to other catalysts and the simplicity with which it can be removed from the reaction mixture at the end of the reaction. Maghnite can also be regenerated by heating to a temperature over 100 °C and reused several times.^[15,16] In addition, modified montmorillonite clay has been extensively investigated for its effectiveness as an adsorbent and drug delivery system.^[17]

Antioxidants play a crucial role in preventing the production of reactive oxygen species, reducing oxidative stress in animal cells, and proving beneficial in the treatment of several human diseases, including cancer and cardiovascular diseases.^[18,19] The synthesis of antioxidant nanoparticles using green technology also imparts intrinsic antioxidant properties, making them highly appealing for biomedical applications.

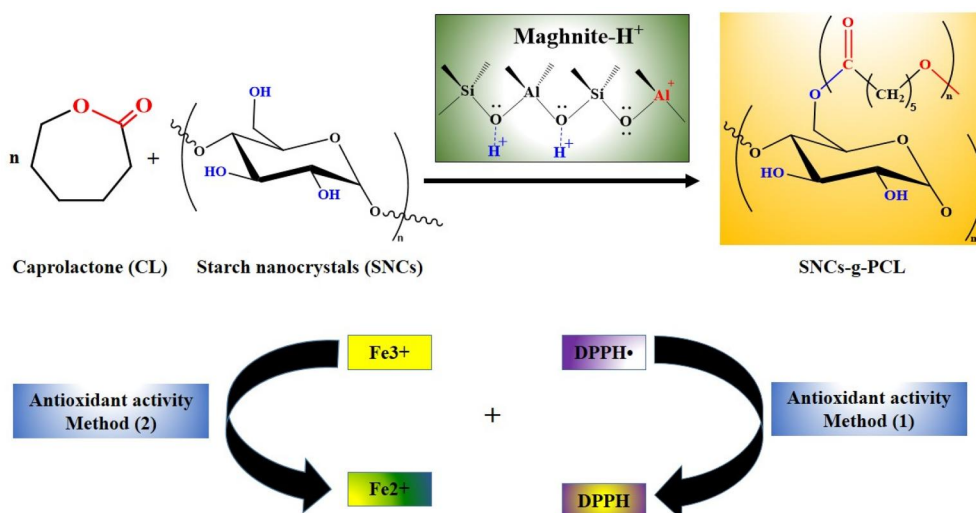


Figure 1. Depicts the process of synthesizing polycaprolactone (PCL) esterified with starch nanocrystals (SNCs), along with its antioxidant's activities.

The objective of this study was to prepare starch nanocrystal-grafted polycaprolactone (SNCs-g-PCL) using Maghnite H^+ as an eco-catalyst. The successful grafting process was confirmed through a comprehensive analysis involving FTIR, 1H NMR, XRD, SEM, DLS. Furthermore, the thermal properties of SNCs-g-PCL were investigated using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Additionally, the antioxidant capability of the copolymer was assessed through 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) and ferric reducing antioxidant power (FRAP) assays (Fig. 1).

2. Materials and methods

Caprolactone (99%) was obtained from Alfa Aesar Co., Thermo Fisher Scientific Corp. (USA). Chemical reagents, including corn starch, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), ascorbic acid, dimethyl sulfoxide (DMSO), dichloromethane, ethanol, trichloroacetic acid, iron chloride ($FeCl_3$), potassium ferricyanide ($K_3Fe(CN)_6$), and sulfuric acid, were provided by Sigma-Aldrich Co., Thermo Fisher Scientific Corp. (USA). The raw Maghnite clay (Algerian Montmorillonite) was sourced from 'BENTALL' (National Company of Nonferrous, Algeria) and originated from a quarry in the region of Maghnia (Northwest Algeria).

2.1. Preparation of Maghnite- H^+

Maghnite- H^+ was prepared according to the process reported in our previous studies.^[13,14] Raw Maghnite (40 g) was placed in an Erlenmeyer flask with 500 mL of distilled water. The Maghnite/water mixture was stirred using a magnetic stirrer and combined with a 100 mL solution of sulfuric acid (0.25 M). Saturation of the Maghnite

Table 1. Chemical composition of raw Maghnite and Maghnite H⁺ [12,20].

Species	Raw Maghnite (wt %)	Maghnite-H ⁺ (wt %)
SiO ₂	69.3	71.7
Al ₂ O ₃	1.16	0.71
Fe ₂ O ₃	0.3	0.28
MgO	0.5	0.21
CaO	1.07	0.80
Na ₂ O	0.79	0.77
K ₂ O	0.16	0.15
TiO ₂	0.91	0.34

was allowed to occur over 2 days at room temperature. The filtered mineral was washed with distilled water until reaching a neutral pH and then dried at 105 °C. Before each use, the activated Maghnite was oven-dried at 105 °C overnight to remove water. The activated clay is consistently referred to as activated Maghnite, or Maghnite-H⁺ (Mag H⁺).

The analysis presented in Table 1, obtained from the references,^[12,20] compares the composition of raw and treated Maghnite, revealing notable changes induced by the acid treatment. The results indicated an enrichment of Silica and a reduction in the amount of Alumina in the treated substance. Additionally, the levels of iron oxide and calcite impurities were found to decrease. The structural integrity of Maghnite was further confirmed through FTIR and XRD analyses, described below, the efficacy of the acid treatment process.

2.2. Preparation of starch nanocrystals (SNCs)

Twenty-five grams of corn starch were added to a 500 mL solution of 3.16 mol/L H₂SO₄ and placed at an ambient temperature of 22 °C. The resulting mixture was stirred for 2 wk.^[21] Subsequently, the suspension underwent centrifugation for 20 min at 8000 rpm and was washed five times with 500 mL of distilled water until the pH reached 7

2.3. Synthesis of starch grafted polycaprolactone (SNCs-g-PCL)

Ring-opening polymerization was conducted under reflux in bulk to prepare SNCs grafted polycaprolactone (Fig. 2). The procedure involved placing SNCs and ϵ -caprolactone monomer (CL) in a 1:4 weight ratio (0.4 g of SNCs and 1 g of monomer) and the catalyst Maghnite-H⁺ (0.1g) in a two-necked flask equipped with a mechanical stirrer and a condenser. The mixture was heated in an oil bath at 90 °C and stirred for 48 h. The resulting product (viscous liquid) was dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO), precipitated in cold ethanol, and subjected to multiple washes with dichloromethane to remove un-grafted polycaprolactone, and filtered.

2.4. Antioxidant properties of the SNCs-g-PCL

2.4.1. DPPH assay

The DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) radical scavenging activity of the starch nanocrystals samples was evaluated. Solutions of SNCs and SNCs-g-PCL at

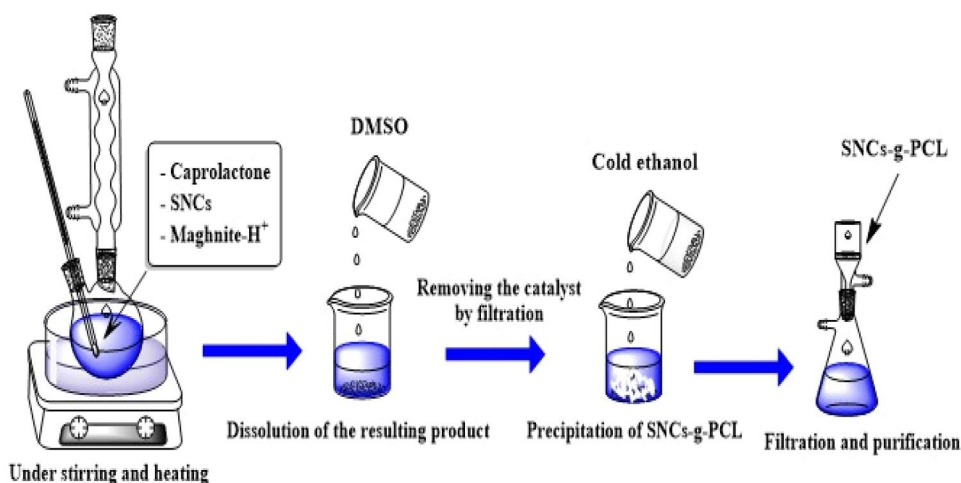


Figure 2. Preparation of starch nanocrystals graft polycaprolactone.

concentrations of 200 mg/mL were prepared in DMSO. In a 2 mL DPPH solution in DMSO (60 µg/ml), 100 microliters of the SNCs-g-PCL were added. The mixture was vortexed vigorously and left in the dark at room temperature for 60 min. Using an UV-Visible spectrophotometer SPECORD 210 PLUS (Analytik Jena co., Germany) the absorbance of the reaction mixture was determined at 517 nm. The following formula was used to determine the DPPH radical scavenging activity:^[22]

$$\text{DPPH radical scavenging} = \frac{A(\text{control}) - A(\text{sample})}{A(\text{control})}$$

where A (control) is the absorbance of the DPPH solution and A (sample) the absorbance of the SNCs-g-PCL and SNCs.

2.4.2. FRAP assay (ferric reducing antioxidant power)

The reducing power was determined using the Oyaizu method (1986),^[23] based on the reduction of ferric iron (Fe³⁺) from the ferricyanide-Fe³⁺ complex to ferrous iron (Fe²⁺) in the presence of reducing antioxidants. One milliliter of samples (SNCs, SNCs-g-PCL) at different concentrations (ranging from 6.25 to 200 mg/mL) was mixed with 2.5 mL of a 0.2 M phosphate buffer (pH 6.6) and 2.5 mL of a 1% potassium ferricyanide (K₃Fe (CN)₆) solution. The combination was incubated in a water bath at 50 °C for 20 min, followed by the addition of 2.5 mL trichloroacetic acid (10%) to stop the reaction. The tubes were then centrifuged at 3000 rpm for 10 min. A portion (2.5 mL) of the supernatant was combined with 2.5 ml distilled water and 0.5 mL of a 0.1% FeCl₃ aqueous solution. The absorbance of the reaction medium was read at 700 nm against a similarly prepared blank. For calibration, distilled water was used, replacing the samples.

2.5. Characterization of the starch nanocrystals grafted polycaprolactone

FTIR spectra were recorded in the range of 500–4000 cm^{-1} using a 1240 spectrometer (Shimadzu Corp, Japan). The powdered samples were dispersed in KBr and compressed into pellets. Nuclear magnetic resonance (NMR) analysis was conducted on an Avance III HD spectrometer (Bruker Corp., Germany), operating at 400 MHz; Chemical shifts are reported in ppm using tetramethyl silane (TMS) as the reference compound. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed using a Discover D4 instrument (Bruker Corp., Germany), equipped with a $\text{CuK}\alpha$ radiation ($K \hat{\alpha} \lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) in the 2θ range 3° – 60° with a step size of $2^\circ/\text{min}$. Thermogravimetric analyses (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out with SDT 650 discovery equipment (TA Instrument Co., USA). The measurements were performed using 15–20 mg of samples placed in a ceramic crucible and heated from 25 to 700°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under a nitrogen atmosphere with a gas flow rate of 30 mL/min. The powder surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) using a VEGA (TESCAN Co., Czech Republic), instrument equipped with an energy dispersive spectrometer operated in a high vacuum. The absorption of the samples was analyzed using a Specord 210 plus UV visible spectrometer (Analytik Jena Co., Germany). The particle size and polydispersity index (PI) were determined at 30°C by a Nanoparticle Analyzer Zeta Sizer SZ-100 V Instrument, Horiba Scientific, (Malvern Panalytical Co., Japan), using a medium refractive index of 1.33 and a viscosity of 0.799 mPa.s at a 173° scattering angle. To achieve an appropriate concentration, the samples were diluted with distilled water.

2.6. Determination of the grafting parameters

The material was vacuum-dried to a consistent weight after dichloromethane extraction. The weights before and after the extraction were used to calculate the grafting parameters using the following formulas:^[24]

$$\begin{aligned} \text{Graft}(\%) &= \frac{\text{PCL grafted weight}}{\text{SNCs weight}} \times 100 \\ \text{Graft}(\%) &= \frac{W_{\text{if}} - W_{\text{snscs}}}{W_{\text{snscs}}} \times 100 \\ \text{Addition}(\%) &= \frac{\text{PCL grafted weight}}{\text{total weight copolymer (SNCs-g-PCL)}} \times 100 \\ &= \frac{W_{\text{if}} - W_{\text{snscs}}}{W_{\text{if}}} \times 100 \\ \text{Grafting efficiency}(\%) &= \frac{\text{PCL grafted weight}}{\text{PCL formed weight}} \times 100 \\ &= \frac{W_{\text{if}} - W_{\text{snscs}}}{W_{\text{hp}} + (W_{\text{if}} - W_{\text{snscs}})} \times 100 \end{aligned}$$

where W_{if} represents the weight of the copolymer (SNCs-g-PCL), W_{hp} the weight of un-grafted polymer and W_{snscs} the weight of the corn starch nanocrystals

3. Results and discussion

3.1. Kinetics of starch nanocrystals grafting PCL

The purpose of the research described in this section was to investigate the kinetics of grafting the SNCs with PCL using Maghnite-H⁺. This involves systematically altering various parameters, such as catalyst quantity, reaction time, and temperature. Additionally, the amount of the SNCs and ϵ -CL were kept constant during all the reactions and were 0.2 g and 1 g respectively.

3.1.1. The effect of catalyst content

It was observed that an increase in the amount of catalyst (5%, 10%, 25%) tended to increase the grafting parameters (Table 2). Interestingly, an excess of catalyst appeared to result in the homopolymerization of ϵ -caprolactone, as evidenced by reduced grafting parameters observed for the highest catalyst content samples; all reactions were performed at 90 °C and for 36 h

3.1.2. The effect of time

The copolymerization was carried out at 100 °C and the amount of Maghnite was 25%. The results reported in Table 2 indicate that a longer reaction time, exceeding 36 h, resulted in a lower grafting copolymer yield and grafting efficiency. Interestingly, the extended reaction time up to 36 h between the starch nanocrystals and the Maghnite-H⁺ content (25%) led to higher SNCs-g-PCL. This can be attributed to the formation of more active sites on the surface and an increase in available internal grafting sites, enabling the fixation of additional PCL chains and consequently achieving a higher grafting efficiency.

3.1.3. The effect of temperature

As demonstrated in Table 2, the grafting parameters reached their peak values at 90 °C and subsequently began to decline. The initial influence of temperature on grafting can be attributed to the enhanced diffusion of monomer molecules into the starch structure. This increase in mobility facilitated their collision with starch nanocrystals, contributing to the observed improvement in grafting efficiency; additionally, the decrease in grafting parameters at higher temperature may be attributed to the transesterification reactions and degradation of the copolymer

Table 2. Effects of reaction conditions (raw Maghnite %, time and temperature) on the grafting parameters (rows 3–5).

Grafting parameters	Catalyst percentage (%)				Time (h)				Temperature (°C)			
Experimental conditions	5.0	10.0	25.0	50.0	12	24	36	48	50.0	90.0	100.0	120.0
Addition (%) of polycaprolactone	12.0	18.0	32.0	24.5	9	21	36	32	11.0	28.0	25.0	18.0
Grafting degree (%)	13.5	17.2	33.5	28.1	11	23	38	33	15.0	34.0	32.1	25.7
Grafting efficiency (%)	18.5	32.3	51.2	48.1	17	25	52	48	19.3	50.1	48.2	41.3

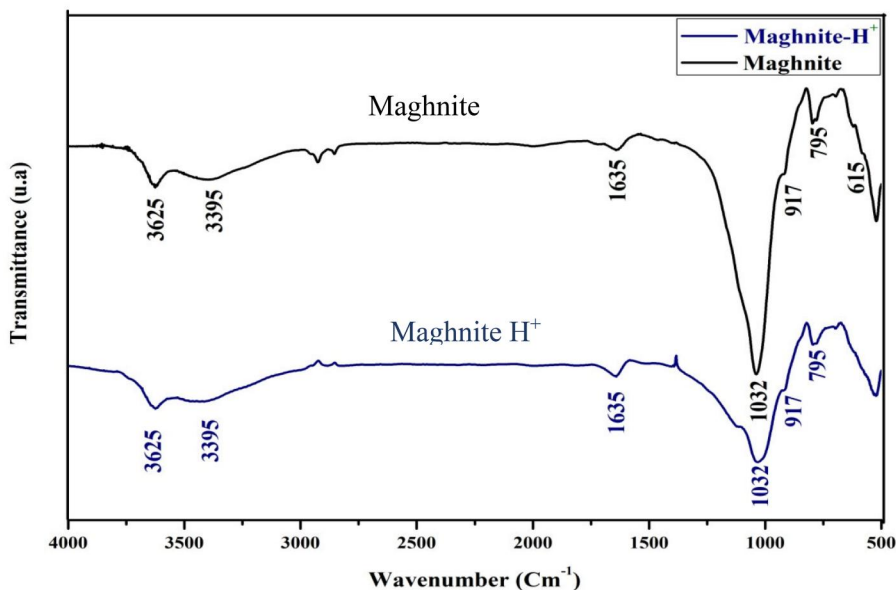


Figure 3. Infrared spectra of raw Maghnite and Maghnite H⁺.

3.2. Characterization of starch nanocrystals grafted polycaprolactone

3.2.1. FTIR analysis

The FTIR spectra of Mag-H⁺ and crude Maghnite (Mag) are displayed in Fig. 3. The broad band with peaks at 3625 and 3395 cm⁻¹ represents the octahedral aluminum connected by OH groups. SiO's valence vibration in the tetrahedral layer is responsible for the strong band observed at 1032 cm⁻¹. Due to the presence of amorphous silica, a weak band appeared at 795 cm⁻¹ and can be attributed to the tetravalent silicon. The montmorillonite clay structure is responsible for a number of Si-O vibrational modes observed at wavenumbers of 1032, 917, and 615 cm⁻¹. The observed absorption bands in the FTIR spectra demonstrate that the compound's structure was in good accordance with the structure based on the literature.^[25]

The IR Spectra (Fig. 4) of native starch (curve b) and starch nanocrystals (curve c) showed a large band between 3250 cm⁻¹ and 3600 cm⁻¹ which is attributed to the stretching vibrations of the hydroxyl groups (OH) present in the anhydroglucose units. There was also a peak at 1650 cm⁻¹ due to the bending vibrations of the same groups.^[26,27] The PCL spectrum (a) had an intense peak at 1725 cm⁻¹ which corresponds to the stretching vibrations of the carbonyl groups C=O of the polyester. In addition, the absorption bands at 1029 cm⁻¹, 1078 cm⁻¹ and 1157 cm⁻¹ are attributable to the glucose unit C-O stretching vibrations. In comparison to native corn starch the peak corresponding to the OH stretching vibrations at 3300 cm⁻¹ of SNCs-g-PCL (d) showed a decrease in intensity.^[28] In addition, the stretch vibrations peak of the PCL ester carbonyl group was present at 1726 cm⁻¹, which was a sign of grafting.^[28] Two additional signals can be seen in the spectrum at 2866 and 2945 cm⁻¹ respectively, which represent the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the methylene groups - CH₂.

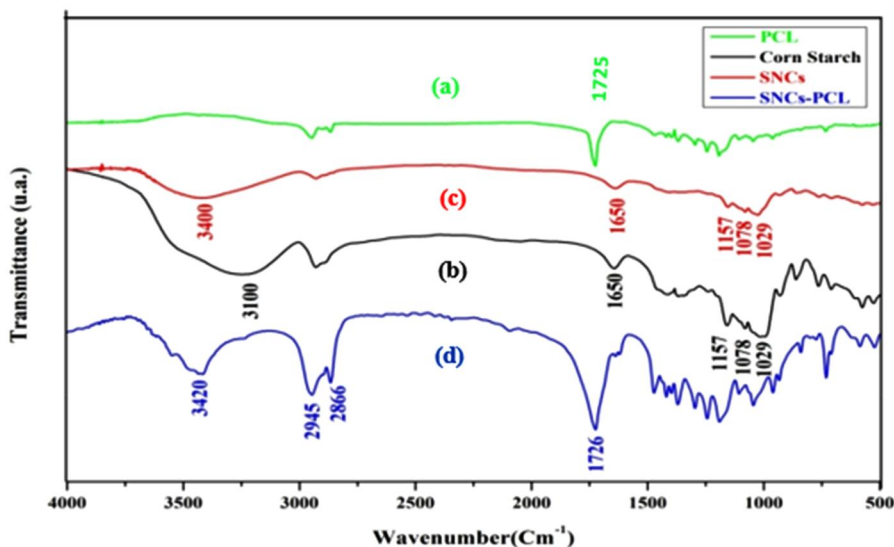


Figure 4. FTIR spectra of polycaprolactone (a), corn starch (b), corn starch nanocrystal (c) and starch nanocrystals grafted polycaprolactone (d).

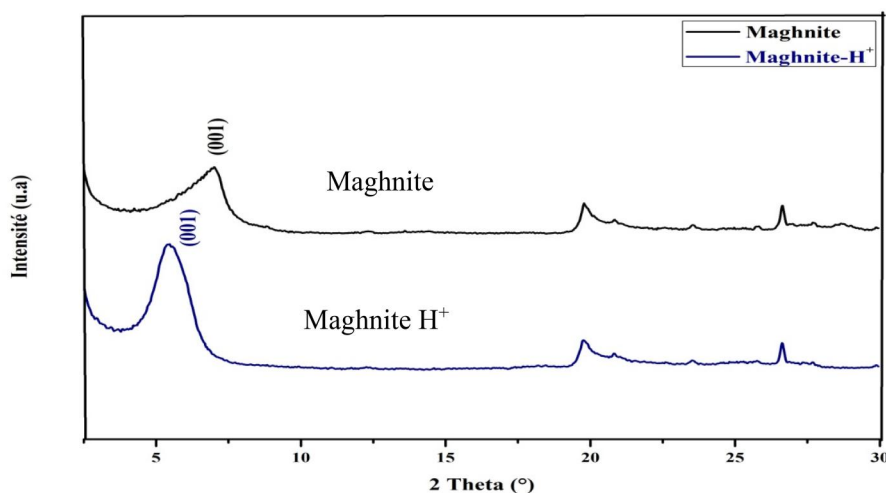


Figure 5. XRD pattern of raw Maghnite and Maghnite H^+ .

3.2.2. XRD analysis

Analyzing the XRD patterns (Fig. 5) and applying Bragg's equation ($2d\sin\theta = n\lambda$), it was observed that the basal spacing (001) increased from 12.5 \AA in raw Maghnite to 15.02 \AA in Maghnite H^+ . This increase can be attributed to the replacement of a single water molecule between the layers of raw Maghnite with two interlamellar water layers in Maghnite H^+ .^[29]

In Fig. 6, the XRD pattern of corn starch exhibits strong intensity and relatively large diffraction peaks around 15.02° , 17.40° , and 23.02° ,^[30,31] characteristic of an A-type structure, indicating its semi-crystalline nature. The only noticeable difference between

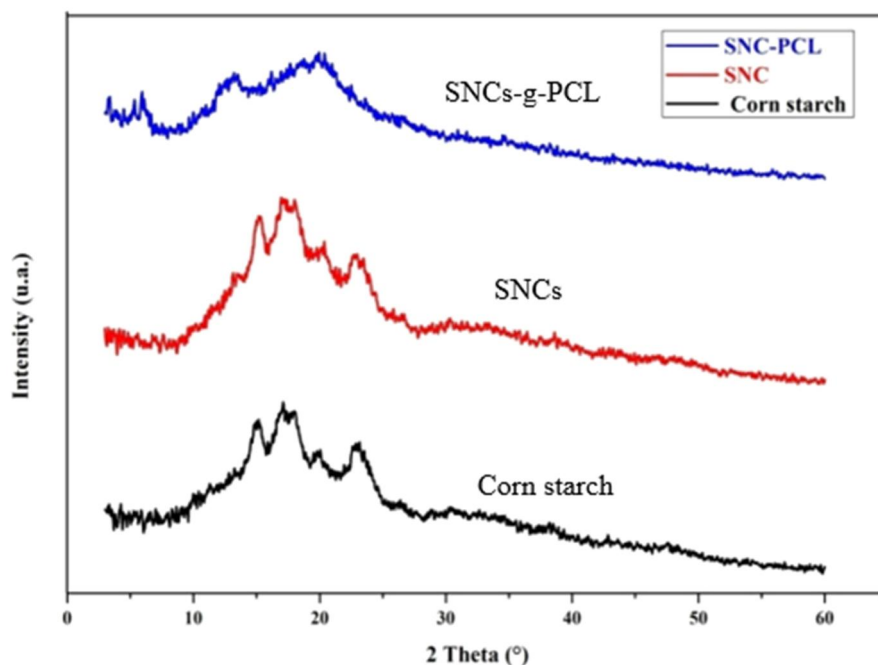


Figure 6. XRD patterns of corn starch, starch nanocrystals, and starch nanocrystals-g-polycaprolactone.

the XRD patterns of SNCs and native starch was a slight decrease in the relative strength of the peaks. The amorphous phase was shown by the underlying broad peak due to the presence of the linear amylose molecules, specifically 1,4-glucopyranose. In contrast, the crystalline phase is attributed to the larger amylopectin molecules, which contain both glucopyranose-1,4 and glucopyranose-1,6 units. The well-organized crystal structure in corn starch was maintained through the intramolecular and intermolecular hydrogen bonding in the SNCs.^[32,33] However, the most intense peaks of starch were disrupted, leaving only one significant broad peak visible in the starch nanocrystals-g-PCL diffractogram at 19° and small peaks at 6° and 12° which provides evidence that the crystalline structure of the SNCs-g-PCL was altered. This outcome aligns with a primarily amorphous structure.^[34,35] The grafting process involved the use of esters to substitute for the hydroxyl groups of SNCs, contributing to this observed structural transformation.

3.2.3. Thermal analysis

Analysis of the TGA curves (Fig. 7a) revealed a two-stage degradation process. The initial stage (50–250 °C) is linked to moisture loss, while the subsequent stage (250–700 °C) corresponds to the degradation of both the starch nanoparticles and their derivatives. After acid hydrolysis, the SNCs started to lose weight at a temperature slightly lower than the native starch (Fig. 7a). This was because the SNCs have a large amount of hydroxyl groups on their surface, which enhances the thermal degradation.^[36] The

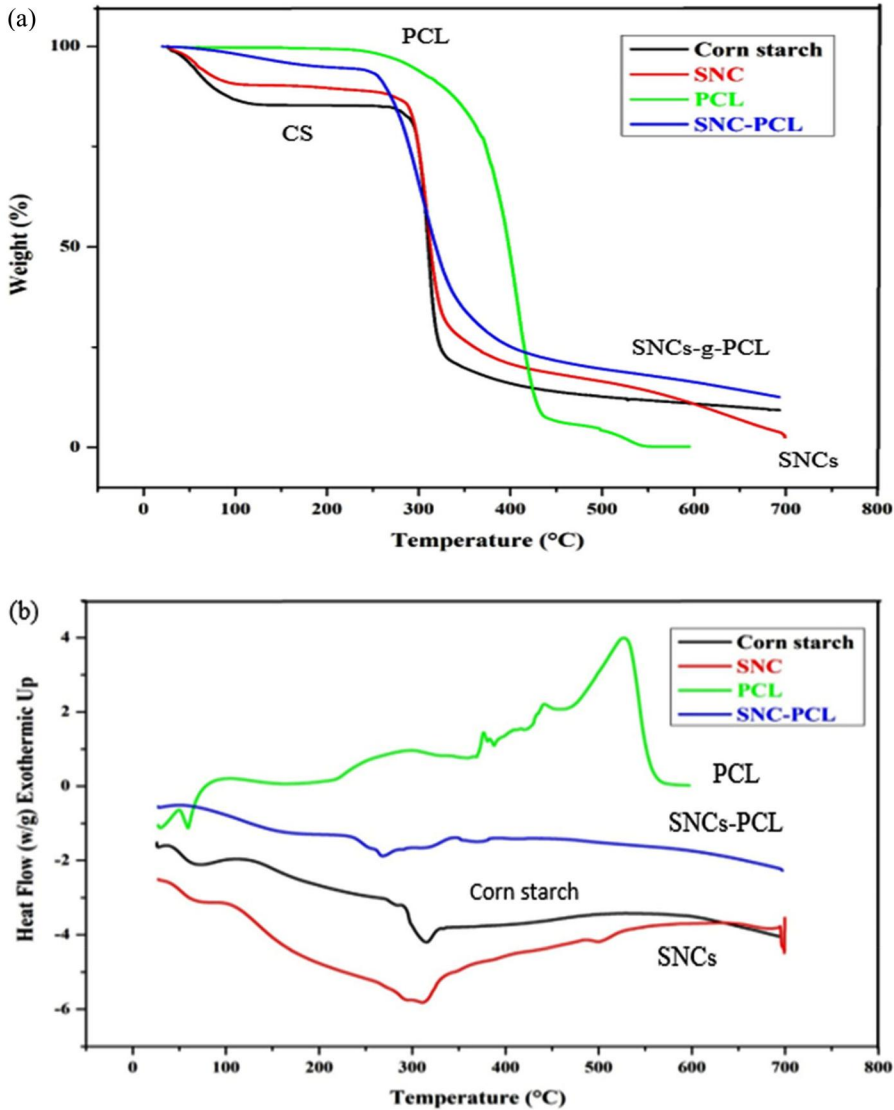


Figure 7. (a) TGA and (b) DSC spectra of corn starch, SNCs, polycaprolactone, SNCs-g-PCL.

starch nanocrystals grafted with PCL exhibited lower thermal stability compared to the unmodified starch nanocrystals (CS).

It was observed that the PCL homopolymer exhibited a small melting temperature peak at 60°C. On the other hand, the SNCs and corn starch had a T_m ranging between 295–300°C and 300–310°C respectively. Moreover, only a wide endothermic peak caused by the gelatinization of starch was discovered by the DSC analysis, which is illustrated in Fig. 7b for SNC-PCL.^[37] Besides the T_m peak of PCL fusion (60°C) was not seen in the SNCs-g-PCL; spectra this indicates that only very short PCL molecules were grafted on the surface of the SNCs.

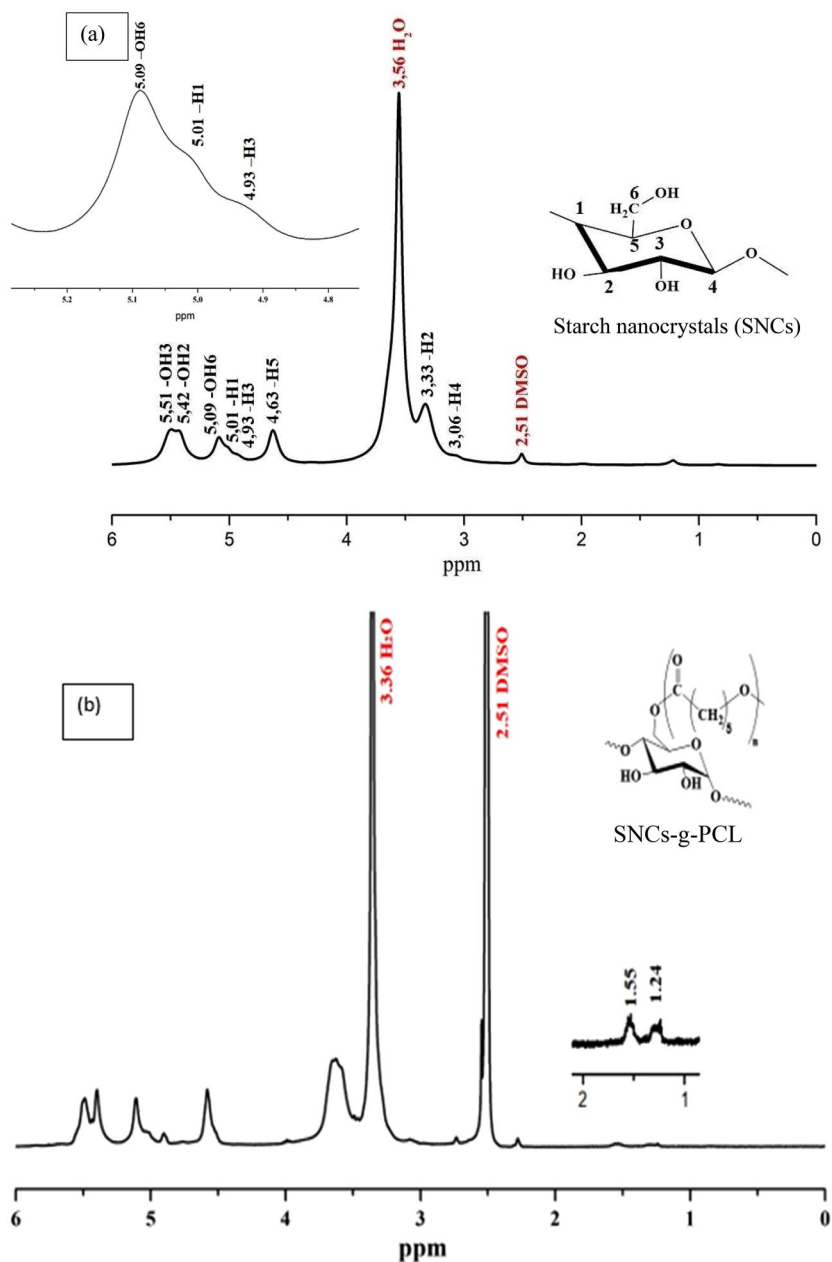


Figure 8. ^1H NMR spectra of starch nanocrystals (a) and starch nanocrystals graft polycaprolactone (b). the inset chemical formulas in (a) and (b) depict the structures of SNCs and SNCs-g-PCL, respectively.

3.2.4. ^1H NMR analysis. Figure 8 illustrates the ^1H NMR spectrum of SNCs (a) and SNCs-g-PCL (b), the analysis of the samples were recorded in deuterated DMSO solution. In Fig. 8a the chemical shifts of the protons at 4.93 ppm were attributed to H.3, those at 4.63 ppm to H.5, at 3.33 ppm to H2 and at 3.08 ppm to H.4; the peaks at 5.01 ppm, 5.42 ppm, 5.51 ppm and 5.09 ppm were assigned to H.1 and OH 2, 3, and 6,

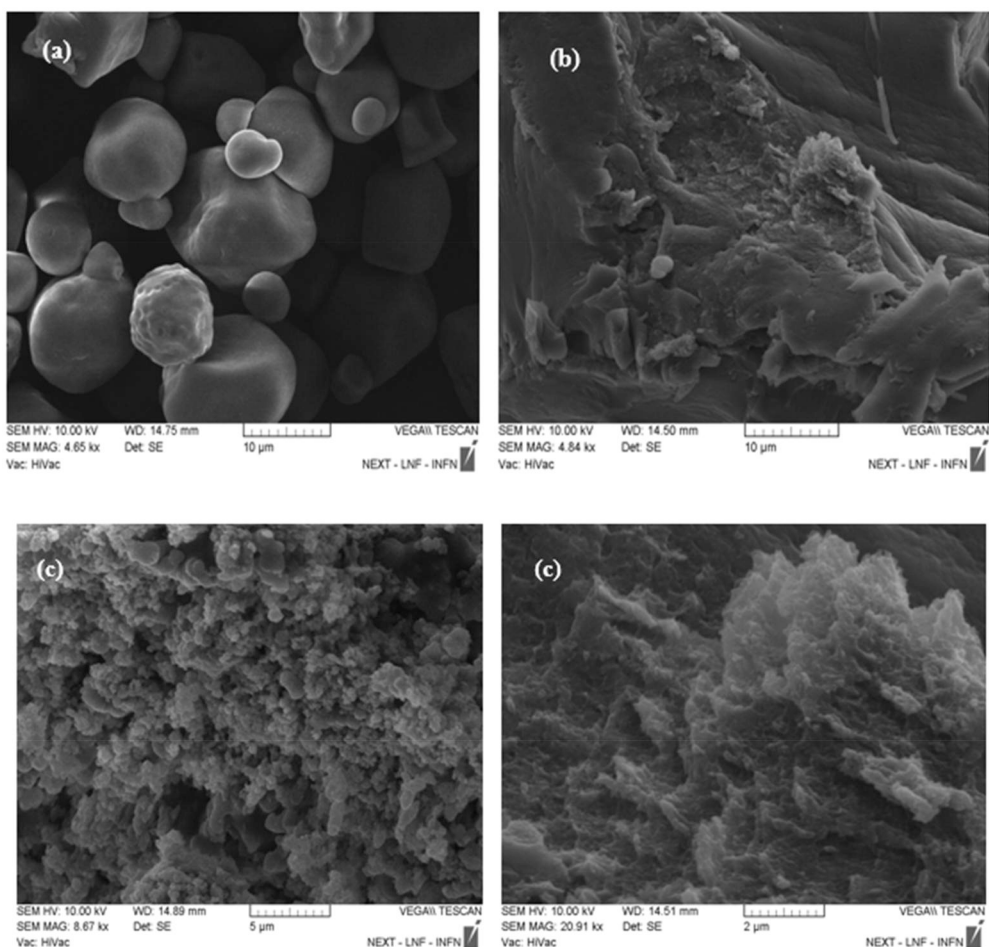


Figure 9. SEM images of (a) corn starch, (b) SNCs and (c) SNCs-g-PCL. The SNCs-g-PCL samples are shown at two magnifications in Fig. 9c.

respectively; in comparison to the spectrum of the SNCs-g-PCL (Fig. 8b) new small protons signals appeared in the range of 1.24–1.55 ppm which are attributed to the methylene protons of PCL.^[38] In addition, the peaks (2.51, 3.56, 4.5–5.5 ppm) became sharper, this was probably due to increased solubility of the copolymer at higher temperature (60 °C).

3.2.5. Particle size and morphology

SEM analyses of the starch granules (a), starch nanocrystals (b) and starch nanocrystals grafted polycaprolactone (c) are represented in Fig. 9. The starch granules seemed to be smooth and polygonal in the micrographs, their particle sizes ranged from 5 μm to 28 μm ,^[39] and it is evident that the hydrolysis process influenced the particle size of the samples in comparison to native starch sample nearing nanometer size; these observations are in agreement with the DLS spectra (Fig. 10a).^[39] However, the starch nanocrystals grafted polycaprolactone (Fig. 9c) displayed a rough surface^[40] the latter were

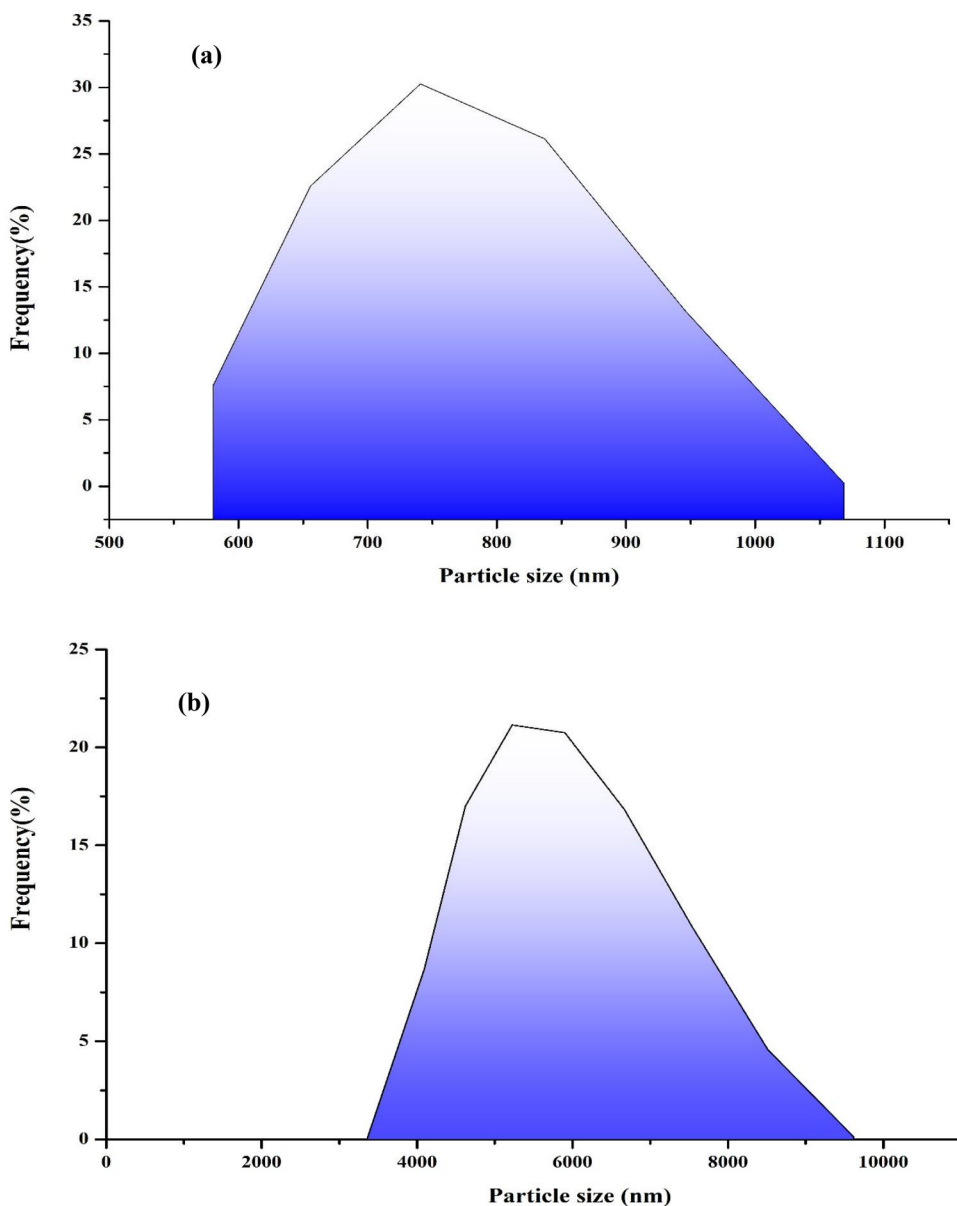


Figure 10. DLS spectra of SNCs (a), SNCs-g-PCL (b).

covered with a coating of polycaprolactone which changed the surface of the SNCs. Besides the SNCs-g-PCL had a marked increase in the average size compared to the starch nanocrystals which confirmed the grafting of polycaprolactone (Fig. 10b). Similar results have been reported in the literature.^[41,42]

The average particle size and polydispersity index are represented in Table 3.

Table 3 lists the particle size (size average) and polydispersity index. The SNCs had finer particle size in the range of 586 nm, indicative of a homogenous surface, while the

Table 3. Physical characteristics of SNCs, and SNCs-g-PCL.

Formulation	Size average (nm)	Polydispersity index
Starch nanocrystals (SNCs) (a)	586	0.871
Starch nanocrystals graft polycaprolactone (b)	3618.5	3.119

SNCs-g-PCL displayed a much larger average size, suggesting a rough surface like indicated in the SEM analysis.

3.3. *In vitro* antioxidant activity

3.3.1. DPPH test

To measure the effectiveness of antioxidants in substances which prevent the generation of free radicals and stop their increases by donating an electron or a hydrogen atom, DPPH radical scavenging assays are frequently employed.^[43,44] The maximal absorption wavelength of the stable, commercially accessible radical DPPH is 517 nm. After DPPH reacts to generate the reduced form of DPPH-H, a hydrogen atom is transferred to the DPPH radical. The DPPH method is a decolorization assay which measures the relative antiradical abilities of natural substances to scavenge free radicals, Fig. 11a; due to its reproducibility and simplicity, it is a widely used technique to evaluate antioxidant activity. Figure 11b displays the antiradical activities of the SNCs and SNCs -g-PCL, the SNCs-g-PCL showed a significant scavenging activity in comparison to SNCs; with increase in SNCs concentration, the inhibition rate increased noticeably from 0.9 to 0.127; however for the SNCs-g-PCL it rose from 0.45 to 0.61. Additionally ascorbic acid, as a standard, had a maximum rate of DPPH scavenging of 0.88. With increasing SNCs-g-PCL concentration it is shown that the antioxidant activity rose steadily, peaking at the maximum used, 0.2 g/ml; thus the polycaprolactone exhibited a good antioxidant activity that improved the antioxidant activity of the SNCs with an EC₅₀ of around 100 mg/ml and inhibition rate of 0.556. We note the concentration of antioxidant that causes a 0.5 decrease in DPPH absorbance is known as the EC₅₀ value, which is frequently used to communicate the results.^[45,46] The increase in DPPH activity can be related to the presence and orientation of the hydroxyl groups in the polymer molecules which determines the antioxidant activity of the starch derivatives^[44] and also, according to published research substances that are conjugated with ketonic groups and hydroxyl groups have antioxidant effects.^[47,48]

3.3.2. FRAP test

The ferric reducing antioxidant power (FRAP) mechanism relies on electron transfer rather than hydrogen atom transfer (Fig. 12a).^[49] The results are depicted in histograms showing the absorbance values measured at $\lambda = 700$ nm (Fig. 12b) relative to the concentration of the samples. The variation in optical density increased in accordance with the concentration of the samples. Notably, the SNCs-g-PCL exhibited the highest reducing activity of our samples, represented by an absorbance of 2.62 at a concentration of 200 mg/ml, surpassing the SNCs value of 2.05. In comparison, PCL, utilized as a biodegradable antioxidant, demonstrated significantly greater reducing activity in the

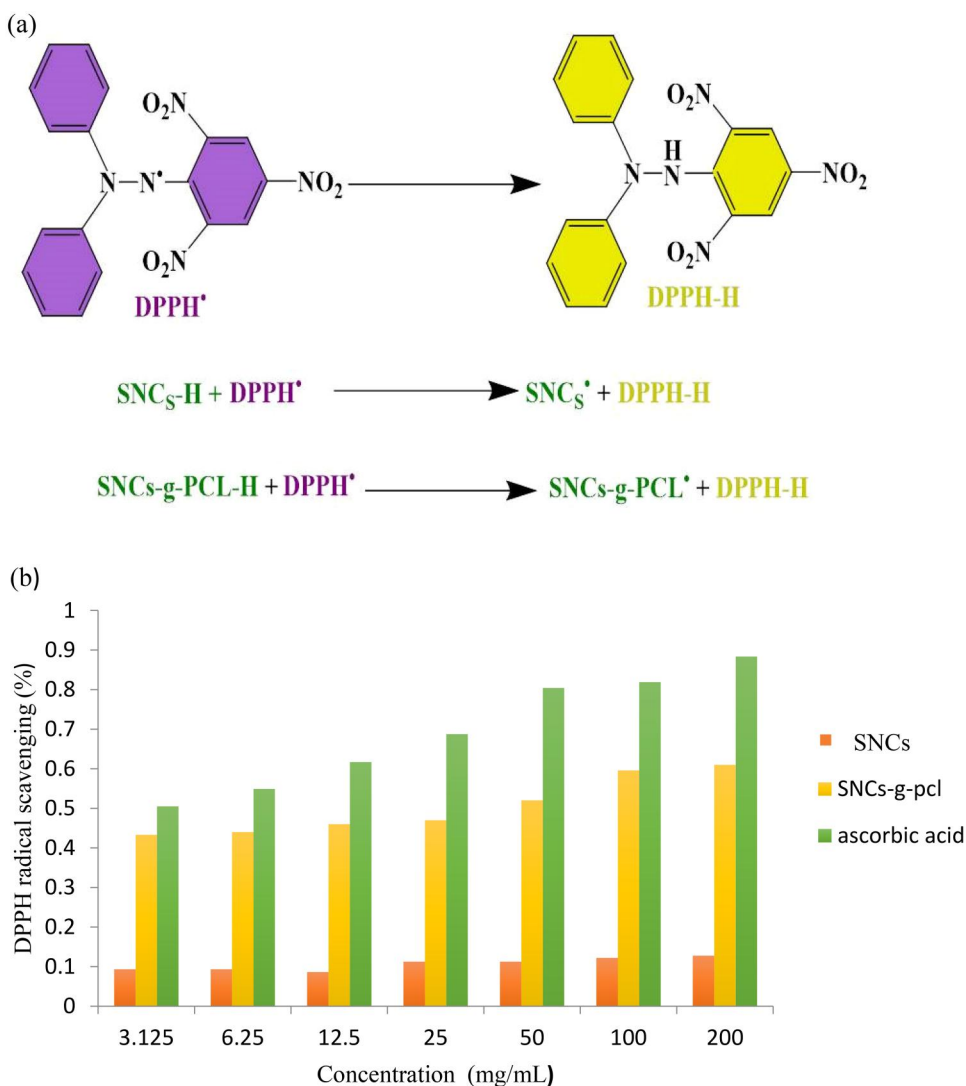


Figure 11. (a) Reaction mechanism of DPPH with SNCs and SNCs-g-PCL, (b) antioxidant properties of SNCs, SNCs-g-PCL and ascorbic acid.

SNCs-g-PCL than that of the SNCs (Fig. 12b). Furthermore, the standard vitamin C (ascorbic acid) exhibited an absorbance of 4.1 at a concentration of 200 mg/ml. The outcomes obtained from the FRAP assay demonstrated excellent reproducible results across all tested concentrations.

4. Conclusions

In this paper a sustainable and ecologically friendly approach was used to synthesis corn starch based biodegradable nanocrystals. Polycaprolactone was successfully grafted on the starch nanocrystals using Maghnite H^+ under appropriate experimental conditions (reaction temperature of $90^\circ C$, reaction time of 36h, and amount of Maghnite H^+

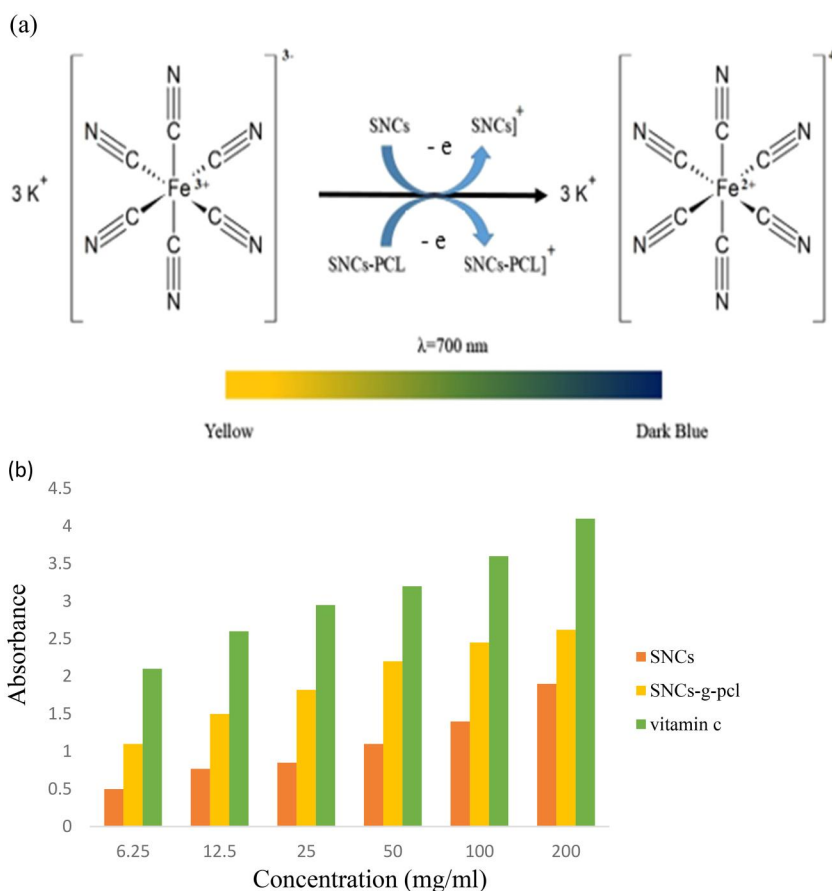


Figure 12. (a) Reaction mechanism of FRAP with SNCs and SNCs-g-PCL, (b) antioxidants properties of SNCs, SNCs-g-PCL, and vitamin C using a FRAP test.

25% w/w compared to caprolactone), characterized by SEM, FT-IR, ^1H NMR, TGA, DSC, XRD and DLS (particle size). Moreover, this study provided a green and facile way to modify SNCs for fabrication of bionanocomposites with improved antioxidant properties; we suggest the product may have interesting applications in biomedical and pharmaceutical fields.

Authors' contributions

Belkhir did the lab practice and wrote the manuscript. Bezzekhami and Mostefai performed and interpreted the physicochemical analyzes. Belalia did the antioxidant activity in the lab, Bellucci reviewed and edited, Harrane supervised.

Disclosure statement

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Funding

The authors are grateful for the substantial financial support provided by the General Direction of Scientific Research and Technology Development (DGRSDT, MESRS, Algeria).

References

- [1] Chen, Y.; Liu, S.; Wang, G. Synthesis and Physicochemical Properties of Graft Copolymer of Corn Starch and Acrylamides. *Polym. Compos.* **2007**, *28*, 47–56. DOI: [10.1002/pc.20291](https://doi.org/10.1002/pc.20291).
- [2] Akbari Ghavimi, S. A. Polycaprolactone/Starch Composite: Fabrication, Structure, Properties, and Applications. *Biomed. Mater. Res. Part A.* **2015**, *103*, 2482–2489. DOI: [10.1002/jbm.a.35371](https://doi.org/10.1002/jbm.a.35371).
- [3] Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Lu, X. Fully Biodegradable Natural Fiber Composites from Renewable Resources: All-Plant Fiber Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 2514–2525. DOI: [10.1016/j.compscitech.2005.06.018](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.06.018).
- [4] Marta, H.; Rizki, D. I.; Mardawati, E.; Djali, M.; Mohammad, M.; Cahyana, Y. Review Starch Nanoparticles: Preparation, Properties and Applications. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15*, 1167. DOI: [10.3390/polym15051167](https://doi.org/10.3390/polym15051167).
- [5] Chang, P. R.; Ai, F.; Chen, Y.; Dufresne, A.; Jin, H. Effects of Starch Nanocrystal-graft-Polycaprolactone on Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane-Based Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *111*, 620–627. DOI: [10.1002/app.29060](https://doi.org/10.1002/app.29060).
- [6] Singh, J.; Kaur, L.; McCarthy, O. J. Factors Influencing the Physico-Chemical, Morphological, Thermal and Rheological Properties of Some Chemically Modified Starches for Food applications-A Review. *Food Hydrocoll.* **2007**, *21*, 1–22. DOI: [10.1016/j.foodhyd.2006.02.006](https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.006).
- [7] Roy, D.; Semsarilar, M.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. Cellulose Modification by Polymer Grafting: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2046–2064. DOI: [10.1039/B808639G](https://doi.org/10.1039/B808639G).
- [8] Tizzotti, M.; Charlot, A.; Fleury, E.; Stenzel, M.; Bernard, J. Modification of Polysaccharides through Controlled/Living Radical Polymerization Grafting-towards the Generation of High-Performance Hybrids. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1751–1772. DOI: [10.1002/marc.201000072](https://doi.org/10.1002/marc.201000072).
- [9] Tabaght, F. E.; El Idrissi, A.; Achelhi, N.; Elyousfi, R.; Bellaouchi, R.; Asehraou, A.; Elbarkany, S. Grafting of Fibrillated Cellulose with Acrylic Compounds: Synthesis, Properties and Biodegradation. *Mor. J. Chem.* **2019**, *3*, 595–614. DOI: [10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v7i4.16591](https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v7i4.16591).
- [10] Sharmin, N.; Khan, R. A.; Salmieri, S.; Dussault, D.; Bouchard, J.; Lacroix, M. Modification and Characterization of Biodegradable Methylcellulose Films with Trimethylolpropane Trimethacrylate (TMPTMA) by γ Radiation: Effect of Nanocrystalline Cellulose. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 623–629. DOI: [10.1021/jf203500s](https://doi.org/10.1021/jf203500s).
- [11] López, O. V.; Ninago, M. D.; Lencina, M. M. S.; Ciolino, A. E.; Villar, M. A.; Andreucetti, N. A. Starch/Poly(ϵ -Caprolactone) Graft Copolymers Synthesized by γ -Radiation and Their Application as Compatibilizer in Polymer Blends. *J. Polym. Environ.* **2019**, *27*, 2906–2914. DOI: [10.1007/s10924-019-01568-y](https://doi.org/10.1007/s10924-019-01568-y).
- [12] Harrane, A.; Meghabar, R.; Belbachir, M. Polymerization of ϵ -Caprolactone Using a Montmorillonite Clays Catalyst. *Design. Monom. Polym.* **2005**, *8*, 11–24. DOI: [10.1163/1568555053084203](https://doi.org/10.1163/1568555053084203).
- [13] Amin, M.; Amine, B.; Belalia, M.; Mostefai, A.; Leila, N.; Bououdina, B. M. Green Synthesis of Starch Nanoparticles (SNPs) by Esterification with Rosin Acid Catalyzed by Maghnite-H⁺ (Algerian Montmorillonite) with Enhanced Antioxidant Activity. *Arab. J. Sci. Eng.* **2022**, *48*, 311–326. DOI: [10.1007/s13369-022-07033-8](https://doi.org/10.1007/s13369-022-07033-8).
- [14] Bezzekhami, M. A.; Belalia, M.; Hamed, D.; Bououdina, M.; Berfai, B. B.; Harrane, A. Nanoarchitectonics of Starch Nanoparticles Rosin Catalyzed by Algerian Natural

- Montmorillonite (Maghnite-H⁺) for Enhanced Antimicrobial Activity. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2023**, *33*, 193–206. DOI: [10.1007/s10904-022-02490-y](https://doi.org/10.1007/s10904-022-02490-y).
- [15] Belbachir, M.; Bensaoula, A. US Patent No. 6,274,527B1. **2001**.
- [16] Belbachir, M.; Bensaoula, A. US. Patent 066969.010116. **2001**.
- [17] Alqahtani, M. D.; Bin Jumah, M. N.; Al-Hashimi, A.; Allam, A. A.; Abukhadra, M. R.; Bellucci, S. Synthesis and Characterization of Methoxy-Exfoliated Montmorillonite Nanosheets as Potential Carriers of 5-Fluorouracil Drug with Enhanced Loading, Release, and Cytotoxicity. *Molecules*. **2023**, *28*, 5895. DOI: [10.3390/molecules2815589524](https://doi.org/10.3390/molecules2815589524).
- [18] Gülçin, I. Antioxidant Activity of Food Constituents: An Overview. *Arch. Toxicol.* **2012**, *86*, 345–391. DOI: [10.1007/s00204-011-0774-2](https://doi.org/10.1007/s00204-011-0774-2).
- [19] Dai, J.; Mumper, R. J. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. *Molecules*. **2010**, *15*, 7313–7352. DOI: [10.3390/molecules15107313](https://doi.org/10.3390/molecules15107313).
- [20] Hennaoui, F.; Belbachir, M. A Green One-Pot Synthesis of PDMS Bis Macromonomers Using an Ecologic Catalyst (Maghnite-H⁺). *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.* **2015**, *52*, 992–1001. DOI: [10.1080/10601325.2015.1095602](https://doi.org/10.1080/10601325.2015.1095602).
- [21] Angellier, H.; Molina-Boisseau, S.; Belgacem, M. N.; Dufresne, A. Surface Chemical Modification of Waxy Maize Starch Nanocrystals. *Langmuir*. **2005**, *21*, 2425–2433. DOI: [10.1021/la047530j](https://doi.org/10.1021/la047530j).
- [22] Sánchez-Moreno, C.; Larrauri, J. A.; Saura-Calixto, F. A Procedure to Measure the Antiradical Efficiency of Polyphenols. *J. Sci. Food Agric.* **1998**, *76*, 270–276. (199802)76: 2 < 270: Aid-jsfa945 > 3.0.co;2-9. DOI: [10.1002/\(sici\)1097-0010](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0010).
- [23] Oyaizu, M. Studies on Product of Browning Reaction Prepared from Glucose Amine. *Jpn. J. Nutr. Diet.* **1986**, *44*, 307–315. DOI: [10.5264/eiyogakuzashi.44.307](https://doi.org/10.5264/eiyogakuzashi.44.307).
- [24] Vera-Pacheco, M.; Vázquez-Torres, H.; Canché-Escamilla, G. Preparation and Characterization of Hydrogels Obtained by Grafting of Acrylonitrile onto Cassava Starch by Ceric Ion Initiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 53–59. DOI: [10.1002/app.1993.070470108](https://doi.org/10.1002/app.1993.070470108).
- [25] Dardar, H.; Belbachir, M.; Harrane, A. A Green Synthesis of Poly(limonene) Using Maghnite-H⁺, an Exchanged Montmorillonite Clay, as Eco-Catalyst. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **2019**, *14*, 69–78. DOI: [10.9767/bcrec.14.1.2692.69-78](https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.2692.69-78).
- [26] Moreno-Chulim, M. V.; Barahona-Perez, F.; Canche Escamilla, G. Biodegradation of Starch and Acrylic-Grafted Starch by *Aspergillus Niger*. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2764–2770. DOI: [10.1002/app.12427](https://doi.org/10.1002/app.12427).
- [27] Chen, L.; Zhang, Z.; Zhao, Z.; Wang, X.; Chen, X. Polyoxometalates Acid Treatment for Preparing Starch Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 520–524. DOI: [10.1016/j.carbpol.2014.06.040](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.040).
- [28] Cuevas-Carballo, Z. B.; Duarte-Aranda, S.; Canché-Escamilla, G. Properties and Biodegradability of Thermoplastic Starch Obtained from Granular Starches Grafted with Polycaprolactone. *Int. J. Polym. Sci.* **2017**, *2017*, 1–13. DOI: [10.1155/2017/3975692](https://doi.org/10.1155/2017/3975692).
- [29] Ayat, M.; Bensaada, N.; Belbachir, M.; Harrane, A.; Meghabar, R. Synthesis and Characterization of Poly (α -Methyl Styrene) by Cationic Polymerization Using a New Solid Ecological Catalyst. *Orient. J. Chem.* **2015**, *31*, 2115–2123. DOI: [10.13005/ojc/31043](https://doi.org/10.13005/ojc/31043).
- [30] Xie, X.; Liu, Q.; Cui, S. W. Studies on the Granular Structure of Resistant Starches (Type 4) from Normal, High Amylose, and Waxy Corn Starch Citrates. *Food Res. Int.* **2006**, *39*, 332–341. DOI: [10.1016/j.foodres.2005.08.004](https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.08.004).
- [31] Sid, A. N. E. H.; Tahraoui, H.; Kebir, M.; Bezzekhami, M. A.; Kouini, B.; Hassen-Bey, A. H.; Selma, T.; Amrane, A.; Imessaoudene, A.; Mouni, L. Comparative Investigation of the Effect of Eggshell Powder and Calcium Carbonate as Additives in Eco-Friendly Polymer Drilling Fluids. *Sustainability*. **2023**, *15*, 3375. DOI: [10.3390/su15043375](https://doi.org/10.3390/su15043375).
- [32] Bertoft, E. Understanding Starch Structure: Recent Progress. *Agronomy*. **2017**, *7*, 56. DOI: [10.3390/agronomy7030056](https://doi.org/10.3390/agronomy7030056).
- [33] Spinozzi, F.; Ferrero, C.; Perez, S. The Architecture of Starch Blocklets Follows Phyllotaxic Rules. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 20093. DOI: [10.1038/s41598-020-72218-w](https://doi.org/10.1038/s41598-020-72218-w).

- [34] Yu, L.; Dean, K.; Li, L. Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 576–602. DOI: [10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002).
- [35] Najemi, L.; Jeanmaire, T.; Zerroukhi, A.; Raihane, M. Organic Catalyst for Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone in Bulk. *Starch Stärke.* **2010**, *62*, 147–154. DOI: [10.1002/star.200900198](https://doi.org/10.1002/star.200900198).
- [36] Lamanna, M.; Morales, N. J.; Lis, N.; Goyanes, S. Development and Characterization of Starch Nanoparticles by Gamma Radiation: Potential Application as Starch Matrix Filler. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *97*, 90–97. DOI: [10.1016/j.carbpol.2013.04.081](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.081).
- [37] Khalid, S.; Yu, L.; Feng, M.; Meng, L.; Bai, Y.; Ali, A.; Liu, H. S.; Chen, L. Development and Characterization of Biodegradable Antimicrobial Packaging Films Based on Polycaprolactone Starch and Pomegranate Rind Hybrids. *Food Packag. Shelf Life.* **2018**, *18*, 71–79. DOI: [10.1016/j.fpsl.2018.08.008](https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.08.008).
- [38] Zerroukhi, A.; Jeanmaire, T.; Raveyre, C.; Ainser, A. Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Starch by Ring Opening Polymerization Using Imidazole as Catalyst. *Starch Stärke.* **2012**, *64*, 613–620. DOI: [10.1002/star.201100154](https://doi.org/10.1002/star.201100154).
- [39] Chen, L.; Ni, Y.; Bian, X.; Qiu, X.; Zhuang, X.; Chen, X.; Jing, X. A Novel Approach to Grafting Polymerization of ϵ -Caprolactone onto Starch Granules. *Carbohydr. Polym.* **2005**, *60*, 103–109. DOI: [10.1016/j.carbpol.2004.11.028](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.028).
- [40] Mittal, A.; Garg, S.; Premi, A.; Giri, A. S. Synthesis of Polyvinyl Alcohol/Modified Starch-Based Biodegradable Nanocomposite Films Reinforced with Starch Nanocrystals for Packaging Applications. *Polym. Polym. Compos.* **2021**, *29*, 405–416. DOI: [10.1177/096739112092242](https://doi.org/10.1177/096739112092242).
- [41] Canché-Escamilla, G.; Canché-Canché, M.; Duarte-Aranda, S.; Cáceres Farfán, M.; Borges-Argaez, R. Mechanical Properties and Biodegradation of Thermoplastic Starches Obtained from Grafted Starches with Acrylic. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1501–1508. DOI: [10.1016/j.carbpol.2011.06.052](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.052).
- [42] Rutot, D.; Degée, P.; Narayan, R.; Dubois, P. Aliphatic Polyester-Grafted Starch Composites by in Situ Ring Opening Polymerization. *Compos. Interf.* **2000**, *7*, 215–225. DOI: [10.1163/156855400300185324](https://doi.org/10.1163/156855400300185324).
- [43] Nurliyana, R. D.; Syed Zahir, I.; Mustapha Suleiman, K.; Aisyah, M. R.; Kamarul Rahim, K. Antioxidant Study of Pulps and Peels of Dragon Fruits: A Comparative Study. *Int. Food Res. J.* **2010**, *17*, 367–375. DOI: [Eprints.uthm.edu.my/id/eprint/7873](https://doi.org/10.3923/ijfr.2010.367.375).
- [44] Yan, L.; Fu, D.; Li, C.; Blechl, A.; Tranquilli, G.; Bonafede, M.; Sanchez, A.; Valarik, M.; Yasuda, S.; Dubcovsky, J. The Wheat and Barley Vernalization Gene VRN3 is an Orthologue of FT. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2006**, *103*, 19581–19586. DOI: [10.1073/pnas.0607142103](https://doi.org/10.1073/pnas.0607142103).
- [45] Sridhar, K.; Charles, A. L. Department of Tropical Agriculture and International Cooperation, National Pingtung. *Food Chem.* **2018**, *275*, 41–49. DOI: [10.1016/j.foodchem.2018.09.040](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.040).
- [46] Brand-Williams, W.; Cuvelier, M. E.; Berset, C. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *LWT Food Sci. Technol.* **1995**, *28*, 25–30. DOI: [10.1016/s0023-6438\(95\)80008-](https://doi.org/10.1016/s0023-6438(95)80008-).
- [47] Siddhuraju, P.; Becker, K. The Antioxidant and Free Radical Scavenging Activities of Processed Cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp.) Seed Extracts. *Food Chem.* **2007**, *101*, 10–19. DOI: [10.1016/j.foodchem.2006.01.004](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.01.004).
- [48] Xue, C.; Yu, G.; Hirata, T.; Terao, J.; Lin, H. Antioxidative Activities of Several Marine Polysaccharides Evaluated in a Phosphatidylcholine-Liposomal Suspension and Organic Solvents. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **1998**, *62*, 206–209. DOI: [10.1271/bbb.62.206](https://doi.org/10.1271/bbb.62.206).
- [49] Prior, R. L.; Wu, X.; Schaich, K. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics of Foods and Dietary Supplements. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 4290–4302. DOI: [10.1021/jf0502698](https://doi.org/10.1021/jf0502698).