



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID – TLEMEN

MÉMOIRE

Présenté à la :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

Diop Maïmouna

Sur le thème

Propriétés antibactériennes de films composites à base de biopolymère et d'huile essentielle

Soutenu le 10 Octobre à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Choukchou B.E.	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme Kara Slimane S.B.	Professeure	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr Hamroun M.S.E.	Chercheur	CRAPC Tipaza	Examinateur

Année Universitaire : 2019 ~ 2020

REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste travail, je tiens à remercier infiniment et avec gratitude

Le professeur A. Berrayah de m'avoir accueilli dans son laboratoire

*Mme S. Kara Slimane qui a accepté de m'encadrer, de diriger ce travail et
pour ses conseils précieux, sa patience et sa disponibilité à mon égard.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont au professeur E. S. Lakhdar pour avoir
accepté de présider ce jury et au docteur M. S. E. Hamroun d'avoir accepté
d'examiner ce travail.*

*Je tiens également à remercier tous les enseignants de la spécialité chimie des
matériaux ainsi que les étudiants de la promotion 2019 - 2020.*

*Je remercie Mr S. A. Benabdellah technicien du laboratoire de chimie pour
sa patience et sa disponibilité*

*Enfin, mes remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou
de loin à la réalisation de ce travail.*

DÉDICACES

Je dédie mon travail à :

*Mon père Abdoul Aziz Diop, qui m'a inscrit à l'école et s'est assuré que j'ai
une bonne éducation et que je ne manque de rien.*

Je ne saurai te remercier assez pour tout ce que tu as fait pour nous.

*Ma mère Aïstan Coulibaly, femme battante que j'admire beaucoup dont je suis
fière d'être la fille, tu as été toujours là pour moi, en me conseillant, m'encourageant
dans tout ce que j'entreprends.*

Je vous aime que Dieu vous garde très longtemps près de nous.

*Mes frères et sœurs particulièrement : Abba, Fousseini, Brehima, Amadou,
merci à vous pour votre soutien précieux.*

Mes amis particulièrement Aminata Mallé

*Mon encadreur S. Kara Slimane et tous les enseignants du département de
chimie particulièrement ceux de la chimie des matériaux.*

Tous mes camarades (Nassima, Hanane,...)

J'ai de la chance de vous avoir tous.

Table des matières

Introduction

Chapitre I : étude bibliographique

1. Les biopolymères	4
1.1 Définition	4
1.2 Classification des biopolymères	4
1.3 Les propriétés des biopolymères.....	5
1.3.1 La biodégradabilité.....	5
1.3.2 La compostabilité	5
1.3.3 La biocompatibilité et la biorésorbabilité.....	6
1.3.4 Les propriétés chimiques.....	6
1.4 Avantages et inconvénients des biopolymères	6
1.4.1 Avantages	6
1.4.2 Inconvénients	7
1.5 Applications des biopolymères	7
1.5.1 Applications dans l'emballage	8
1.5.2 Applications médicales	8
1.5.3 Applications agricoles	9
2. Les composites	9
2.1 Définition	9
2.2 Classification	9
2.2.1 Classification par la taille des particules de renfort	9
2.2.2 Classification par la nature de la matrice	10
2.2.3 Classification selon le coût sur le marché	10
2.2.4 Les biocomposites	10
2.3 Les avantages des biocomposites	11
3. Les biopolymères utilisés et leurs composites	11

3.1	Généralités	11
3.2	Les polysaccharides	12
3.2.1	Définition	12
3.2.2	Propriétés et utilisations des polysaccharides	12
4.	Les huiles essentielles	13
4.1	Définition	13
4.2	Composition.....	13
4.3	Principales propriétés des huiles essentielles.....	14
4.3.1	Antiinfectieuses.....	14
4.3.2	Anti inflammatoires.....	14
4.3.3	Régulatrices de systèmes nerveux.....	14
4.3.4	Digestives	14
4.3.5	Cicatrisantes	15
4.4	Propriétés physico-chimiques	15
4.5	Applications	15
 ChapitreII: études comparatives des propriétés des films composites biopolymères/huile essentielle		
1. Élaboration et caractérisation de films composites à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)/huile essentielle d'origan.....		
1.1	Les matériaux utilisés	16
1.1.1	L'hydroxypropylméthylcellulose.....	16
1.1.2	L'huile essentielle d'origan.....	17
1.2	Élaboration.....	17
1.3	Caractérisation	17
1.3.1	La morphologie des films HPMC/ORNE	17
1.3.2	La colorimétrie et les propriétés barrières aux rayonnements ultraviolet (UV)	
	18	
1.3.3	La teneur en humidité et la perméabilité à la vapeur d'eau (PVA).....	19

1.3.4	Les propriétés mécaniques	20
2.	Élaboration et caractérisation de films composites à base de carboxyméthylcellulose (CMC)/Agar et huile essentielle de sarriette d'été.....	21
2.1	Matériaux utilisés.....	21
2.1.1	La carboxyméthylcellulose	21
2.1.2	L'agar	22
2.1.3	L'huile essentielle de sarriette d'été (EO).....	22
2.2	Élaboration.....	22
2.3	Caractérisation	23
2.3.1	La morphologie des films CMC/Agar et HE de sarriette.....	23
2.3.2	La colorimétrie, l'épaisseur et les propriétés barrières aux rayonnements UV.....	24
2.3.3	L'étude de l'hydrophobicité de la surface des films	24
2.3.4	La perméabilité à la vapeur d'eau et l'étude de gonflement	26
2.3.5	Les propriétés mécaniques	27
3.	Élaboration et caractérisation de films composites à base d'acide polylactique (PLA)/chitosane (CS) et huile essentielle de cannelle (CEO).....	28
3.1	Matériaux utilisés.....	29
3.1.1	Le chitosane.....	29
3.1.2	L'huile essentielle de cannelle et le PLA.....	29
3.2	Élaboration.....	30
3.3	Caractérisation	31
3.3.1	La morphologie des films PLA/CS-CEO.....	31
3.3.2	La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	31
4.	Élaboration et caractérisation de films composites à base d'alginate (A) et d'huile essentielle de ricin (CO)	32
4.1	Matériaux utilisés.....	33
4.1.1	Les alginates.....	33
4.1.2	L'huile essentielle de ricin	33

4.2	Élaboration.....	33
4.3	Caractérisation	34
4.3.1	La perméabilité à la vapeur d'eau et la colorimétrie.....	34
4.3.2	Les propriétés mécaniques	34
5.	Études comparatives des propriétés des films composites biopolymères/huile essentielle	35
5.1	La perméabilité à la vapeur d'eau.....	35
5.2	Les propriétés mécaniques.....	36
Chapitre III: Activités de films composites biopolymères/ huile essentielle		
1.	Propriétés antioxydantes des films HPMC/ORNE	38
2.	Propriétés antimicrobiennes des films HPMC	39
3.	Propriétés antimicrobiennes des films CMC/Agar/EO	40
4.	Propriétés antimicrobiennes des films PLA/CS	41
5.	Propriétés antimicrobiennes des films d'alginate/CO	42
6.	Étude comparative des activités antimicrobiennes des films biopolymères	43
Chapitre IV: partie expérimentale/résultats et discussions		
1.	Produits utilisés	48
2.	Appareils utilisés	48
3.	Méthodes de préparation.....	49
3.1	Préparation de la nanoémulsion de l'HE de citron(CINE)	49
3.2	Élaboration des films CMC/AS/CINE.....	50
4.	Caractérisations et discussions.....	51
4.1	Caractérisations de la CINE.....	52
4.2	Caractérisations des films	52
Conclusion générale et perspectives		
Références bibliographiques		
Résumé		

Liste des tableaux

Tableau 1 : Teneur en humidité et perméabilité à la vapeur d'eau (PVA) des films composites HPMC/ORNE.....	19
Tableau 2 : Variables de couleur et perméabilité à la vapeur d'eau des films comestibles.....	34
Tableau 3 : Valeurs des grandeurs mesurées au cours de l'essai mécanique des films d'AC et d'AC/CO.....	35
Tableau 4 : Activité antioxydante des films composites HPMC/ORNE, déterminée par les tests DPPH et ABTS.....	38
Tableau 5 : Activités antimicrobiennes des films CMC/Agar/HE	40
Tableau 6 : Activité antibactérienne des films d'alginate de calcium et d'alginate/huile de ricin.	42
Tableau 7 : Activités antimicrobiennes des films HO ; CMC/Agar ; PLA/CS et AC contre le S. aureus et E. coli.	44

Figure 1 : Classification des biopolymères	4
Figure 2 : Applications des biopolymères dans l’emballage	8
Figure 3 : Fils de suture en chirurgie	9
Figure 4 : Classification schématique des différents types de composites	10
Figure 5 : Les molécules constituant des HEs	14
Figure 6 : Structure typique de l’hydroxypropylméthylcellulose avec un degré de substitution DS=0.25 pour l’hydroxypropyl, DS=1.5 pour le méthoxyl.....	16
Figure 7 : Images MEB de la section transversale et de la surface des films composites hydroxypropylméthylcellulose/nanoémulsion d'huile d'origan (HPMC/ORNE) avec différentes concentrations de nanoémulsion d'huile d'origan : (a) (b), témoin ; (c) (d), 2,5 % ORNE ; (e) (f), 5 % ORNE ; (g) (h), 7,5 % ORNE.	18
Figure 8 : Apparence des films HPMC/ORNE	19
Figure 9 : Effet de la concentration en nanoémulsion d'huile d'origan sur les propriétés mécaniques des films composites HPMC/ORNE : 0 % (témoin), 2,5 % (HO-2,5), 5,0 % (HO-5,0) et 7,5 % (HO-7,5).....	20
Figure 10 : Structure de CMC	22
Figure 11 : Structure de l'Agar	22
Figure 12 : Microstructure de surface des films biocomposites CMC-agar incorporés avec différentes concentrations d'huile essentielle de sarriette d'été (EO).	23
Figure 13 : Image représentative et angle de contact avec l'eau des films biocomposites de gélose CMC incorporés avec différentes proportions d'huile essentielle de sarriette d'été (EO).	25
Figure 14 : Les courbes de la PVA et de gonflement	27
Figure 15 : propriétés mécaniques des films composites	28
Figure 16 : Structure du chitosane	29
Figure 17 : Structure du PLA	30
Figure 18 : Morphologie des échantillons PLA, PLA/ CS, et PLA / CS-CEO-1.5; 2; 2,5 ; 3.	31
Figure 19 : Le spectre FTIR d'un échantillon typique de PLA, CEO, CS et PLA / CS-CEO-2.5.....	32
Figure 20 : Effet de la concentration de la nanoémulsion d'huile d'origan dans les films composites HPMC/ORNE sur le diamètre de la zone d'inhibition contre diverses souches bactériennes : 0 % (témoin), 2,5 % (HO 2,5), 5,0 % (HO-5,0) et 7,5 % (HO-7,5).	39
Figure 21 : Propriétés antimicrobiennes testées sur l’E. coli et le S. aureus	41
Figure 22 : Les appareils utilisés	49
Figure 23 : Nanoémulsion d’huile essentielle de citron	50
Figure 24 : Préparation de la solution filmogène	51
Figure 25 : Les films sans huile essentielle obtenus.....	51
Figure 26 : Taille des particules de la nanoémulsion	52
Figure 27 : Le spectre infrarouge du film témoin CMC/AS	53
Figure 28 : Les spectres CMC/AS/CINE	54

A : Alginate

ABTS : 2,2-Azino-bis (3-éthylBenzothiazoline-6-Sulfonique)

AC : Alginate de Calcium

AS : Alginate de Sodium

CEO : Huile Essentielle de Cannelle

CMC : CarboxyMéthylCellulose

CO : Huile Essentielle de Ricin

CS : Chitosane

DPPH : α, α -Diphenyl- β -PicrylHydrazyle

DS : Degré de Substitution

E : Allongement à la rupture

EF : Films Comestibles

EO : Huile Essentielle de Sarriette

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

HE : Huile Essentielle

HPMC : HydroxyPropylMéthylCellulose

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MY: Module de Young

ND: pas inhibition

ORNE : NanoÉmulsion d'huile essentielle d'ORigan

PEBD : PolyÉthylène Basse Densité

PEHD : PolyÉthylène Haute Densité

PLA : Acide PolyLactique

Liste des abréviations

PVA : perméabilité à la vapeur d'eau

TS : résistance à la traction

UV : UltraViolet

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

L'emballage est essentiel pour l'industrie alimentaire moderne, car il permet entre autres de maximiser la période de conservation en servant de barrière contre l'humidité, l'oxygène et les microbes ; prévenir les pertes d'arômes et protéger contre les odeurs provenant de l'environnement ; préserver l'intégrité, la sécurité et la qualité des produits alimentaires au cours du transport et du stockage (1).

Cependant l'industrie alimentaire se trouve confrontée à des problèmes majeurs entre lesquels on peut citer: la détérioration des aliments due aux microorganismes et les préoccupations environnementales causées par les matériaux d'emballage non dégradables (2).

Les microorganismes sont présents dans les écosystèmes naturels comme l'air, le sol et l'eau. Ils sont également présents sur l'homme lui-même et surtout les êtres vivants animaux et végétaux (1). Il existe quatre types de microorganismes : les bactéries, les levures, les moisissures, et les virus. Certains sont utiles et ne présentent pas de danger pour les consommateurs, mais d'autres, appelés pathogènes contaminent les aliments en les faisant perdre leurs caractéristiques organoleptiques ou commerciales et parfois la cause d'intoxications ou toxi-infections graves (1; 3).

L'emballage polymère synthétique est largement utilisé dans l'industrie alimentaire depuis plusieurs décennies (4), les plus courants utilisés sont : le sachet, le sac, la bouteille, le pot, les flacons, les films d'emballage, etc. Ce sont des produits synthétiques obtenus à partir du pétrole, du charbon et du gaz naturel . Le début des années 2000 a été marqué par l'émergence de questions nouvelles, liées à la raréfaction annoncée des matières premières fossiles, source quasi exclusive des polymères synthétiques, à la volonté de réduire la consommation énergétique et les émissions de dioxyde de carbone et aussi au besoin, parfois imposé par les réglementations, de développer des produits plus respectueux de l'homme et de son environnement, car les déchets de matières plastiques ont causé de graves problèmes environnementaux liés à sa non-biodégradabilité (4; 5).

Ainsi, le développement de systèmes d'emballage actifs à base de biopolymères, avec l'ajout d'agents antimicrobiens naturels à ces biopolymères, peut fournir un matériau intelligent pour pallier aux problèmes cités, car ce sont des systèmes d'emballage innovants qui assurent la protection des aliments en interagissant en permanence avec les produits alimentaires et le milieu environnant, mais qui sont en même temps respectueux de l'environnement en raison de leur

nature biodégradable (2). Les biopolymères les plus courants pour la formation des emballages et enrobages alimentaires sont les protéines, les polysaccharides, les lipides, et leurs combinaisons. Le choix s'est porté sur ces derniers, car ils sont non toxiques, biodégradables et renouvelables provenant de la biomasse (4).

Les emballages actifs sont des emballages qui remplissent plusieurs fonctions entre autres : l'absorption d'humidité et d'oxygène, l'inhibition de la croissance des microorganismes pour conserver les aliments ou améliorer les propriétés sensorielles des aliments (couleur, flaveur, textures). Ces fonctions sont généralement assurées par les substances actives incorporées à l'intérieur ou à la surface de la matrice polymère (6). Nous avons par exemple l'oxyde de calcium (CaO), la montmorillonite, le gel de silice comme absorbeurs d'humidité, l'acide ascorbique comme absorbeur d'oxygène, comme agents antimicrobiens ou antioxydants on peut citer : les composés phénoliques (par exemple l'eugénol dans les clous de girofle), les aldéhydes (l'aldéhyde cinnamique dans la cannelle), les huiles essentielles (HEs) de citron, d'origan, de la lavande....

Les recherches actuelles se sont concentrées sur l'incorporation de substances naturelles, telles que les huiles essentielles dans les biopolymères comme le chitosane, l'amidon, la cellulose et ses dérivés, etc. (7; 8). Les huiles essentielles sont des liquides concentrés en substances végétales, obtenues par extraction ou distillation de molécules volatiles de la plante d'origine.

Ce présent travail s'articule essentiellement autour de :

Étude bibliographique de films composites biopolymère/huile essentielle utilisés dans l'emballage alimentaire.

Élaboration et caractérisation d'un film carboxyméthylcellulose (CMC)/Alginate de sodium (AS)/huile essentielle de citron.

Ce travail est divisé en quatre chapitres :

Nous allons passer en revue dans le premier chapitre la bibliographie basée sur les généralités concernant les biopolymères et les huiles essentielles.

Le second sera destiné à quelques travaux effectués dans la préparation de films composites biopolymères/huile essentielle en donnant les résultats des différentes

caractérisations effectuées sur ces derniers et pour à la fin donner une comparaison des propriétés obtenues.

Dans le troisième chapitre, nous allons procéder à la comparaison des propriétés antimicrobiennes des films composites biopolymères/huile essentielle.

Le quatrième sera consacré à la présentation de la méthode d'élaboration et de caractérisation des films à base de carboxyméthylcellulose (CMC) et d'alginate de sodium (AS) auxquels on a ajouté de l'huile essentielle de citron ainsi que les résultats et discussions des caractérisations obtenus, et enfin une conclusion générale sera donnée.

CHAPITRE I

Étude bibliographique

1. Les biopolymères

1.1 Définition

De nos jours, les combustibles fossiles sont réduits à un rythme alarmant, la démarche vers de nouveaux matériaux constitue un choix judicieux. Les biopolymères sont des polymères obtenus à partir de matières biologiques naturelles renouvelables (9), qui sont souvent biodégradables et peuvent être produits par un système biologique tel que le corps végétal par des microorganismes comme les champignons et par des arthropodes comme les crustacés, etc. (10; 11).

1.2 Classification des biopolymères

Ils sont divisés en trois grandes classes : les polymères synthétiques, les polymères biosourcés et les polymères biodégradables.

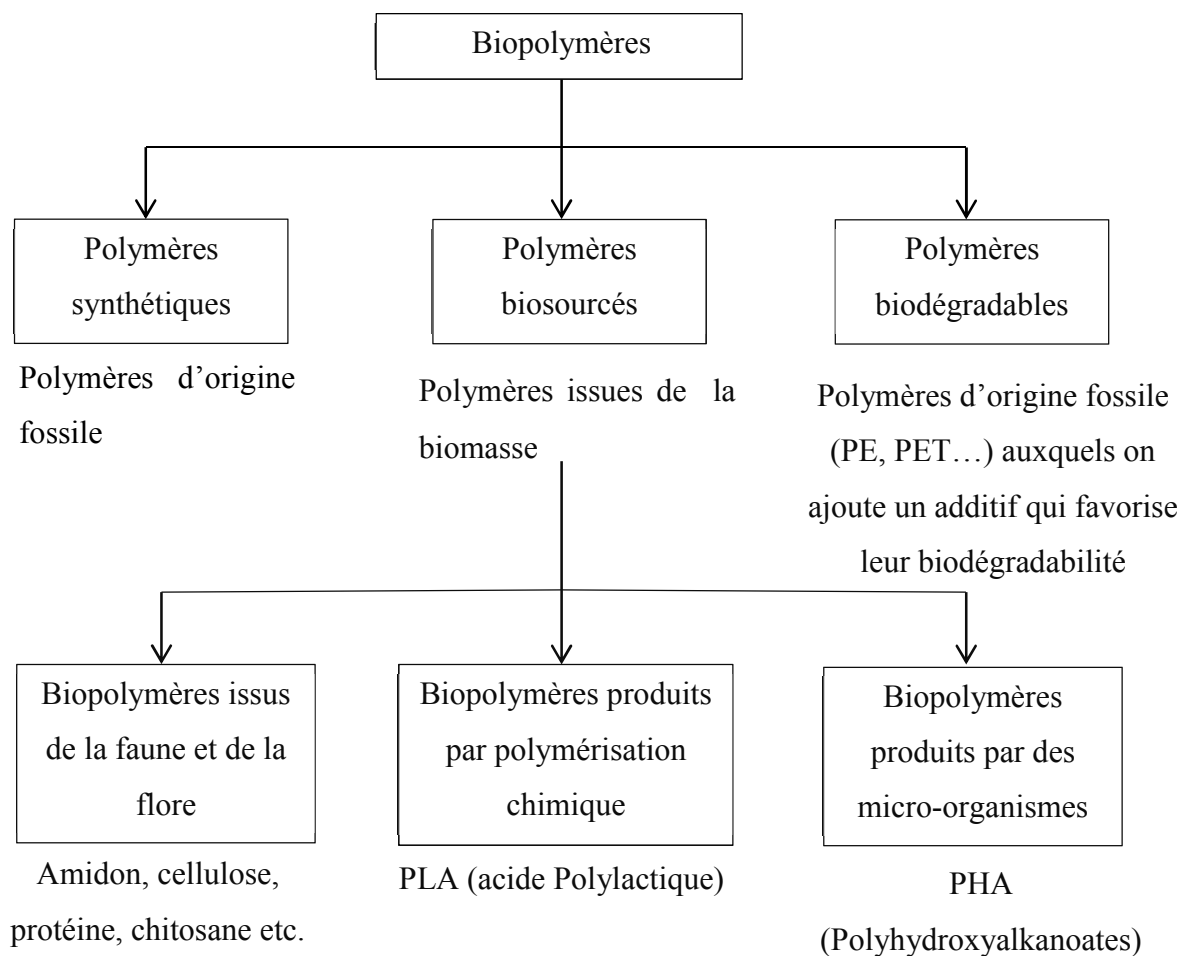


Figure 1 (<http://tpeplastique.canalblog.com>) : Classification des biopolymères

Les polymères biosourcés sont des polymères issus de la biomasse. Cette dite classe est aussi divisée en trois catégories :

- ❖ Les biopolymères issus de la faune et de la flore : appelés aussi des agropolymères, ils sont issus de plusieurs types d'agrocomposés tels que les polysaccharides, les protéines ou les lignines. Ils sont par nature plutôt hydrophiles.
- ❖ Les biopolymères produits par polymérisation chimique : Ces polymères sont issus des biotechnologies, car ils sont obtenus par une polycondensation (chauffage) de monomères naturels. Le plus connu est l'acide polylactique (PLA) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique.
- ❖ Les biopolymères produits par des microorganismes : Les polymères d'origine microbienne sont des polyesters synthésés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle et excrétés ou stockés par les microorganismes. Cette famille comprend principalement les poly (hydroxyalcanoates) (PHA) un homopolymère, le poly (hydroxybutyrate) (PHB) et différents copolyesters tels que les poly (hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalérate) (PHBV) pour lesquels le rapport hydroxyvalérate/hydroxybutyrate est variable (12) .

1.3 Les propriétés des biopolymères

L'incitation à l'utilisation des biopolymères dans l'industrie plastique est due aux nombreuses propriétés particulières et intéressantes qu'ils présentent parmi lesquelles on peut citer :

1.3.1 La biodégradabilité

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement (12). D'une manière générale, la biodégradation est définie comme la dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries enzymes, champignons et algues) (13). Ces matériaux perdent leurs propriétés mécaniques, ils sont modifiés chimiquement et ensuite convertis en H₂O, CO₂ ou CH₄, et éventuellement des résidus (14).

1.3.2 La compostabilité

Le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition toujours compostable. La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant sur

la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température (15). L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours (16).

1.3.3 La biocompatibilité et la biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner (15). En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant.

Les biopolymères se dégradent naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques (16).

1.3.4 Les propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules (16). Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leurs sites nucléophiles et électrophiles (17).

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications (16).

1.4 Avantages et inconvénients des biopolymères

1.4.1 Avantages

Les biopolymères sont faits à partir de matières entièrement renouvelables, ils se décomposent dans l'environnement par le biais des bactéries présentes dans le sol (biodégradables). Grâce à cette biodégradabilité, les bioplastiques ne nécessitent pas toujours de CO₂ dans le cadre du processus de fabrication cela réduit le dégagement de gaz à effet de serre pendant le processus de décomposition.

Bien que les plastiques biodégradables offrent un coût légèrement plus élevé dans le cycle de production, nous consommons en fait moins d'énergie pour les produire. Nous n'avons plus besoin de passer par les processus de recherche, d'accès et de transport d'hydrocarbures pour créer des articles en plastique à l'aide de cette technologie. Cela signifie que nous brûlons moins

de combustibles fossiles, que nous en consommons moins pendant le processus de fabrication et que nous rejetons moins de contaminants lorsque les plastiques atteignent leur stade de fin de vie. En raison de ces économies d'énergie, le coût à long terme de l'utilisation de produits biodégradables pourrait être nettement inférieur à celui des plastiques traditionnels surtout si les coûts de nettoyage de la pollution plastique sont ajoutés à ce calcul (18).

1.4.2 Inconvénients

Des études ont révélé que la dégradation de ces matériaux naturels trouvés dans le plastique biodégradable dépendait exceptionnellement des conditions météorologiques dans la région. La température et l'humidité jouent un rôle important dans le processus. Le compostage est beaucoup plus lent lorsque le temps devient plus froid. Pendant les périodes d'humidité élevée, le processus s'arrête presque complètement. Cela signifie que de nombreux avantages possibles avec ce produit disparaissent dans les climats équatoriaux et du nord de l'extrême nord.

Ces biopolymères ont un coût d'investissement plus élevé que les plastiques traditionnels. Ces prix diminuent au fur et à mesure que nos technologies s'améliorent et que l'accès aux matières premières devient moins cher à produire.

Certains de ces bioplastiques peuvent produire du méthane lorsqu'ils se décomposent dans les décharges. Il serait inexact de dire que ces produits sont exempts d'émissions, car il faut du pétrole pour faire pousser des cultures en premier lieu.

Les biopolymères issus de la biomasse par exemple la flore nécessitent des terres cultivables pour leur production alors que tous les pays n'en possèdent pas assez pour à la fois nourrir la population et produire des bioplastiques et cela constitue un obstacle pour la production de ces derniers (18).

1.5 Applications des biopolymères

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables, on les appelle alors des bioplastiques (12). Aujourd'hui, un nouvel élan est donné aux bioplastiques du fait des difficultés liées au recyclage de nos déchets toujours plus nombreux, à la nécessité de valoriser les sous-produits agricoles et aux soucis d'approvisionnements pétroliers de plus en plus coûteux (19).

1.5.1 Applications dans l'emballage

De par, leur biodégradabilité, recyclabilité et effet barrière, on les retrouve, dans : l'emballage alimentaire, industriel et dans l'encapsulation médicale. Leur transparence et leur résistance aux sollicitations mécaniques consolident aussi l'utilisation des matériaux biopolymères dans des secteurs spécifiques (16).



Figure 2 (<https://cdn.futura-sciences.com/>): Applications des biopolymères dans l'emballage

1.5.2 Applications médicales

L'utilisation des biomatériaux dans ce secteur nécessite une très bonne maîtrise de la technologie thérapeutique (16). Ainsi le choix de l'utilisation d'un matériau biosourcé dans un corps vivant doit être accompagné d'une connaissance approfondie de la relation contrôlée entre les propriétés mécaniques et le temps de dégradation (20).

On les retrouve dans (16):

- ✓ les fils de sutures chirurgicales,
- ✓ le greffage vasculaire,
- ✓ les peaux artificielles
- ✓ Et comme système de libération contrôlée de médicaments.

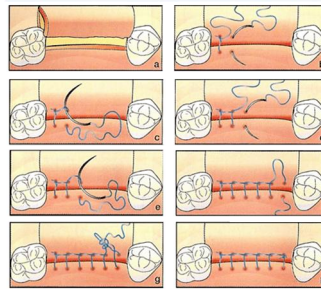


Figure 3 (21) : Fils de suture en chirurgie

1.5.3 Applications agricoles

Dans ce domaine, les biopolymères utilisés doivent remplir quelques critères, tels que la biodégradation et la durée de vie (22). Parmi les applications, on trouve les films plastiques pour la protection de semences, ces films se dégradent dans le sol après que les semences germent et s'enracinent. Les biopolymères sont utilisés aussi dans de nouvelles techniques de libération contrôlée des engrais...etc. (16)

2. Les composites

2.1 Définition

Par composite, on entend deux ou plusieurs matériaux ayant des constituants et des phases distinctes (23), autrement dit, un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles : un renfort qui assure la tenue mécanique et une matrice qui assure à la fois la protection, la cohésion de la structure et la transmission des efforts vers le renfort. L'association de ces deux constituants forme un matériau aux propriétés nouvelles dont les composants seuls n'ont pas. L'intérêt croissant des composites est dû principalement aux possibilités de gain de poids et la fabrication de pièces complexes (24).

2.2 Classification

Il y'a plusieurs critères de classification des composites nous citons entre autres :

2.2.1 Classification par la taille des particules de renfort

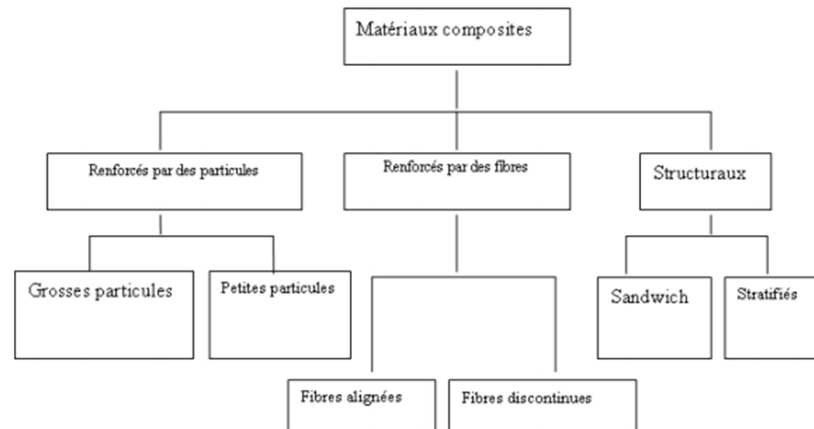


Figure 4 (25) : Classification schématique des différents types de composites

Dans cette classification, il est important de noter que sous la famille “structuraux” (matériaux obtenus par assemblage multicouche: sandwich ou stratifiés), on peut retrouver les 2 premières familles : “renforcés par des particules”, “renforcées par des fibres” (24).

2.2.2 Classification par la nature de la matrice

Les matrices rencontrées dans les composites sont : les matrices organiques (thermodurcissables ou thermoplastiques) on les appelle composites à matrice organique (CMO), les matrices céramiques appelées composites à matrice céramique (CMC), et enfin les matrices métalliques on les appelle composites à matrice métallique.

2.2.3 Classification selon le coût sur le marché

On retrouve souvent la distinction suivante par laquelle les matériaux sont classés en fonction de leur coût sur le marché :

Les composites de grande diffusion (GD), ce sont des composites peu coûteux qui occupent une large part du marché. On les trouve dans l’industrie du bâtiment, le transport, les piscines, les équipements électriques.

Les composites hautes performances (HP), ce sont des composites assez onéreux, dont le marché est encore réduit pour les applications aérospatiales, transports, sports de compétition (24).

2.2.4 Les biocomposites

Il n’existe pas de définitions encore officielles des biocomposites, mais il est maintenant admis que ces matériaux doivent être fabriqués impérativement à partir de ressources naturelles

plus ou moins transformées mécaniquement ou chimiquement. Les biocomposites sont ainsi composés dans le principe de renforts généralement en fibres naturelles et d'une matrice également issue préférentiellement de la biomasse (24).

2.3 Les avantages des biocomposites

Les biocomposites sont des matériaux très intéressants parmi leurs avantages on peut citer (26):

- Propriétés mécaniques ;
 - Performance mécanique : rigidité élevée à moyenne et excellente résistance aux chocs
 - Propriétés de déformation
 - Stabilité dimensionnelle
- Isolation acoustique ;
- Légèreté ;
 - Réduction de l'épaisseur et du poids
- Respect de l'environnement;
 - Utilisation de ressources naturelles
 - Réduction de la toxicité des matériaux
 - Fin de vie (biodégradabilité / recyclabilité)
- Fabrication ;
 - Excellente thermoformabilité
 - Facilité de fabrication

3. Les biopolymères utilisés et leurs composites

3.1 Généralités

Pour l'élaboration d'emballages actifs, les biopolymères les plus utilisés sont les polysaccharides. Le choix s'est porté sur ces derniers, car ils sont très abondants et présentent des propriétés biologiques intéressantes, grâce à cela ils sont utilisés dans plusieurs domaines. Ces polysaccharides sont souvent associés aux huiles essentielles qui sont des agents antimicrobiens pour former des composites biopolymères/huile essentielle.

3.2 Les polysaccharides

3.2.1 Définition

Les polysaccharides sont des polymères naturels, ils sont d'origine végétale (amidon, cellulose...), animale (chitosane...), bactérienne (xanthane...) ou fongique (pullulane...). Ils sont constitués d'unités monosaccharides ou oses (sucres), reliées entre elles par des liaisons osidiques et répétées n fois (27).

Leur structure chimique varie de polymère linéaire à polymère ramifié. Les polysaccharides peuvent être classés comme homopolysaccharides et hétéropolysaccharides, en fonction de leurs unités de construction de monosaccharides, le polysaccharide est appelé homopolysaccharide ou homoglycane lorsque tous les monosaccharides sont du même type, comme la cellulose; mais ils sont appelés hétéropolysaccharides ou hétéroglycanes lorsque plusieurs types de monosaccharides sont présents, comme la pectine, etc. (28).

3.2.2 Propriétés et utilisations des polysaccharides

Les polysaccharides présentent des critères intéressants qui suscitent un grand intérêt pour leur application dans des secteurs variés : agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique, industrie du papier, du textile et autre (27). Ce sont des polymères naturels, hydrosolubles, biodégradables et biocompatibles (29). Ils sont connus et utilisés dans l'alimentation pour leurs propriétés remarquables en solution, notamment épaississantes (exemples : le xanthane, la gomme de guar, la carboxyméthylcellulose) et gélifiantes (exemple : l'alginate, la pectine, l'Agar) (30).

En dehors des aspects épaississants ou gélifiants, de nombreux polysaccharides présentent des activités biologiques telles que antiinflammatoires, anticancéreuses, antivirales, antioxydantes et antibactériennes (27; 31).

La présence de groupements neutres ou chargés sur le squelette carboné des polysaccharides ouvre la voie à diverses modifications chimiques. L'objectif de ces dernières est d'obtenir des systèmes de polymères avec des propriétés nouvelles ou améliorées comparées à celles du polymère non modifié (exemple : la cellulose est insoluble dans l'eau, la solubilisation n'est possible que par conversion de cette dernière sous la forme de dérivés esters ou éthers (28).

4. Les huiles essentielles

Avant que les usines produisent des médicaments, les gens comptaient sur des remèdes naturels à base de plantes. Les huiles essentielles sont parmi les agents de guérison les plus puissants que l'environnement naturel puisse offrir. Dérivées des feuilles, des racines, des fleurs et de l'écorce des plantes, les huiles essentielles sont des composés aromatiques qui se forment profondément dans les cellules végétales, protégeant les plantes contre les maladies, dissuadant les insectes affamés et rendant les plantes plus attrayantes pour les pollinisateurs (32).

4.1 Définition

Les huiles essentielles pures sont des composés hautement concentrés qui ont été pressés ou distillés à partir de plantes. Contrairement aux huiles fixes comme les huiles de cuisson végétales, elles n'ont pas de composants gras ou huileux. Appelées essentielles parce qu'elles portent le parfum ou l'essence distinctive de la plante ou de la partie végétale à partir de laquelle elles sont fabriquées (32).

4.2 Composition

Une huile essentielle ne renferme pas de gras, malgré ce que l'on pourrait croire. Elle ne contient pas non plus d'eau. En revanche, elle est constituée de centaines de molécules différentes. C'est ce qui rend chaque huile polyvalente, avec de nombreuses propriétés et c'est aussi ce qui explique que les bactéries et les virus ne parviennent pas à développer de « résistance » aux huiles essentielles antiseptiques (contrairement aux médicaments antibiotiques et aux antiviraux) elles sont trop complexes pour qu'un microbe s'y habitue, s'organise, mute en conséquence et en devienne « maître ». Ces centaines de molécules sont classées par grandes familles : les aldéhydes, les cétones, les esters, les éthers, les oxydes, les phénols, les alcools, les terpènes... Certaines huiles essentielles sont particulièrement riches en alcools, d'autres en terpènes, etc. C'est ce qui les différencie les unes des autres et leur procure leurs propriétés (33).

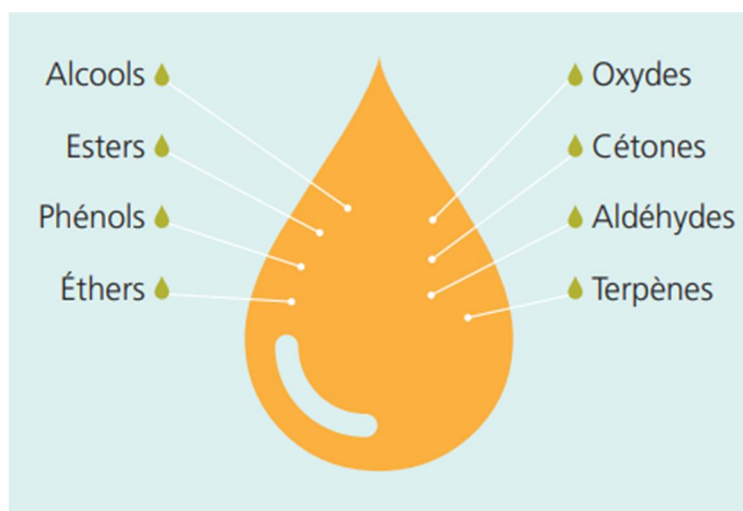


Figure 5 (33) : Les molécules constituant des HEs

4.3 Principales propriétés des huiles essentielles

Les huiles essentielles ont des propriétés très intéressantes parmi lesquelles on peut citer :

4.3.1 Antiinfectieuses

Elles sont antimicrobiennes, il s'agit du domaine le mieux étudié. En effet, cette propriété des huiles essentielles fait partie des plus connues et des plus utilisées. Les molécules principales que contiennent ces huiles qui leur confèrent cette propriété sont : le carvacrol, le thymol et l'eugénol. Elles appartiennent toutes trois au groupe des phénols. Elles sont également antivirales, antifongiques, antiparasitaires et antiseptiques.

4.3.2 Anti-inflammatoires

Elles permettent de lutter contre l'inflammation, parce que les composants de certaines huiles essentielles produisent de l'acide salicylique. C'est le cas de l'huile de gaulthérie par exemple qui est fortement concentrée en salicylate de méthyle. Ce salicylate se transforme en acide salicylique lorsqu'il entre en contact avec la peau.

4.3.3 Régulatrices de systèmes nerveux

Les huiles essentielles sont antispasmodiques (deux groupes moléculaires sont à l'origine de cela les éthers et les esters) et antalgiques.

4.3.4 Digestives

Diverses molécules aromatiques sont susceptibles de stimuler l'appétit, et de faciliter la digestion.

4.3.5 Cicatrisantes

Cette propriété s'explique par la présence de cétones capables d'accélérer la vitesse de réparation tissulaire. On utilise souvent un mélange de plusieurs huiles essentielles cicatrisantes avec une huile végétale comme l'huile d'amande douce. Exemples d'HE cicatrisantes : HE de Ciste (*Cistus ladaniferus*), de Lavande vraie (*Lavandula vera*), etc. (34).

4.4 Propriétés physico-chimiques

À température ambiante, les huiles essentielles sont liquides sauf la Myrrhe et le Santal qui peuvent être visqueuses ainsi que la Rose et le Camphrier qui peuvent être cristallisées (35).

Leur volatilité les oppose aux huiles fixes, elle est liée à leur caractère odorant et elle leur donne la possibilité d'être obtenues par entraînement à la vapeur. À basse température, certaines cristallisent par exemple : les huiles essentielles d'Anis, de Menthe des champs ou de Thym saturé.

Elles sont très solubles dans les huiles grasses (meilleurs solvants), et solubles dans l'alcool de titre élevé, les graisses, l'éther et la plupart des solvants organiques. Elles sont plus légères que l'eau avec une densité inférieure à 1 (sauf pour la Cannelle, le Girofle, le Sassafras, les graines de carotte) et non miscible. Elles possèdent un indice de réfraction élevé et ont souvent un pouvoir rotatoire (34).

4.5 Applications

Ces huiles sont utilisées principalement pour l'aromathérapie (médecine qui soigne les maladies avec les huiles essentielles), mais aussi pour parfumer des savons, des bougies et d'autres produits. Certaines huiles essentielles, dont la menthe poivrée et la cannelle, sont utilisées pour aromatiser des produits tels que les bonbons et le dentifrice, et d'autres sont utilisées pour la formulation de nettoyants ménagers. Il existe de multitudes d'huiles essentielles, elles offrent également le moyen le plus naturel de prévenir et de traiter vos maux, d'améliorer la santé et de favoriser le bien-être total (32). Elles sont aussi utilisées comme composé actif dans l'élaboration de films utilisés dans l'emballage alimentaire.

CHAPITRE II

Comparaison des propriétés des films
biopolymères/huile essentielle

Dans ce qui suit nous allons voir l'élaboration et les résultats obtenus des techniques de caractérisation faites sur des films biopolymères incorporés avec de différentes huiles essentielles et à la fin faire une comparaison des propriétés en mettant en évidence les similitudes et les différences. Comme on l'a dit précédemment les biopolymères utilisés dans ces cas sont les polysaccharides, les films sont : l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) (36), la carboxyméthylcellulose/Agar (CMC/Agar) (2), le polyacide lactique/chitosane (PLA/CS) (37), et l'alginate (A) (38), auxquels on a ajouté : l'HE d'origan, de sarriette d'été, de cannelle et de ricin respectivement.

1. Élaboration et caractérisation de films composites à base

d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)/huile essentielle d'origan

Dans ce travail l'objectif visé était d'améliorer les propriétés des films HPMC et plus précisément la propriété antimicrobienne et celle de la perméabilité à la vapeur d'eau (PVA). Les films HPMC ont de très faible PVA ce qui peut constituer un inconvénient pour certaines applications dans le secteur de l'emballage alimentaire (39; 40).

1.1 Les matériaux utilisés

1.1.1 L'hydroxypropylméthylcellulose

L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) est un matériau transparent et insipide dérivé de la cellulose, qui est utilisé comme émulsifiant, stabilisateur, épaississant et matériau filmogène dans l'industrie alimentaire (36). Les films obtenus à partir de l'HPMC se caractérisent par leur transparence, leur flexibilité et leur faible émission d'arômes, ainsi que par leur moindre coût (41; 42; 43).

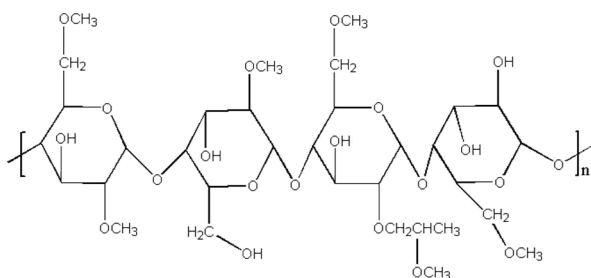


Figure 6 : Structure typique de l'hydroxypropylméthylcellulose avec un degré de substitution DS=0.25 pour l'hydroxypropyl, DS=1.5 pour le méthoxyl

1.1.2 L'huile essentielle d'origan

Des études montrent que l'incorporation d'huiles essentielles à des films à base de biopolymères peut améliorer leurs propriétés de barrière à la vapeur d'eau et fournir des fonctionnalités supplémentaires comme l'activité antimicrobienne (40; 41; 44). Pour ce biopolymère les auteurs ont utilisé l'HE d'origan sous forme de nanoémulsion. C'est une huile connue pour avoir de forts effets antibactériens et antioxydants, qui peuvent être attribués à sa forte teneur en composés phénoliques, notamment le carvacrol, le γ -terpinène et le thymol (45; 46).

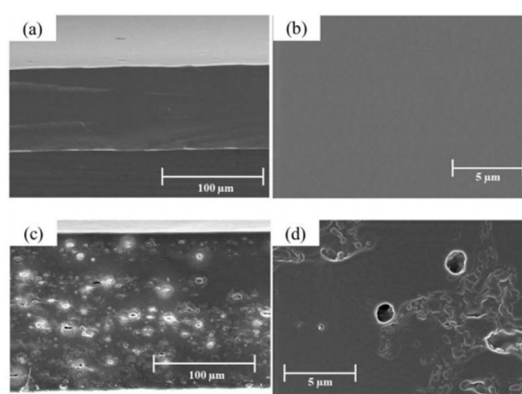
1.2 Élaboration

Les films ont été préparés en incorporant une nanoémulsion d'huile essentielle d'origan (ORNE) préparée en utilisant les tensioactifs Tween 80 et lécithine à différentes concentrations (0, 2,5, 5,7.5 % d'ORNE) pour étudier l'effet sur les propriétés des films. Le glycérol a été utilisé comme plastifiant.

1.3 Caractérisation

1.3.1 La morphologie des films HPMC/ORNE

La morphologie des films HPMC/ORNE à différentes concentrations d'ORNE a été déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images obtenues présentent la surface et la coupe transversale des films HPMC/ORNE avec différentes concentrations d'ORNE.



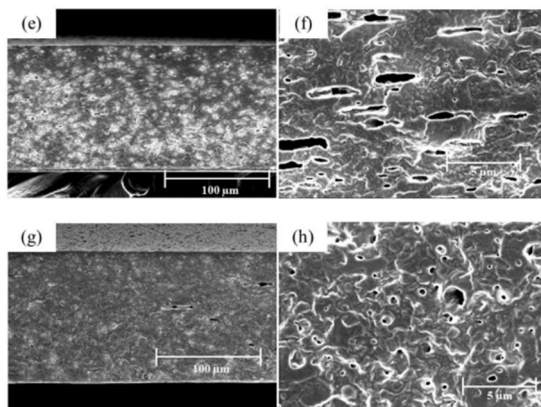


Figure 7 (36): Images MEB de la section transversale et de la surface des films composites hydroxypropylméthylcellulose/nanoémulsion d'huile d'origan (HPMC/ORNE) avec différentes concentrations de nanoémulsion d'huile d'origan : (a) (b), témoin ; (c) (d), 2,5 % ORNE ; (e) (f), 5 % ORNE ; (g) (h), 7,5 % ORNE.

Les films témoins (HPMC pur) montrent une surface et une section transversale lisses et uniformes. Cependant, au fur et à mesure que la concentration d'ORNE augmente, on observe un aspect plus irrégulier et la présence de cavités contenant des gouttelettes d'émulsion sur les films.

L'épaisseur du film a été également calculée, on observe une augmentation significative uniquement pour la concentration la plus élevée d'ORNE (7,5 %) avec une valeur de 0,155 mm alors que celle du témoin était de 0,127 mm. Ce résultat s'explique par l'incorporation d'une plus grande quantité d'huile essentielle dans la matrice du film. En plus de l'épaississement, les films avaient également une odeur d'origan (36).

1.3.2 La colorimétrie et les propriétés barrières aux rayonnements ultraviolets

(UV)

Les valeurs de luminosité L^* , et de jaunissement b^* calculées montrent :

Un assombrissement et un jaunissement des films avec la diminution de L^* et l'augmentation de b^* respectivement. L'augmentation de la coloration jaune des films composites peut s'expliquer par la couleur jaune de l'huile essentielle d'origan et de la lécithine (36).

Une amélioration des propriétés de barrières aux rayonnements UV est observée, car la transmission UV des films composites diminuait à mesure que la teneur en ORNE augmentait.

Néanmoins, le compromis de ce résultat a été une diminution de la transparence des films.

L'opacité et les propriétés barrières aux rayonnements UV sont améliorées grâce à la présence de gouttelettes d'huiles essentielles dans la matrice du film qui entraîne un blocage du passage ou de la diffusion de la lumière (43; 47; 48) .

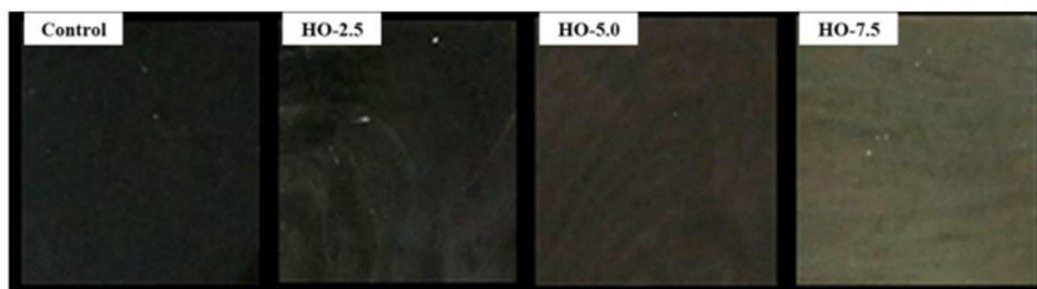


Figure 8 (36) : Apparence des films HPMC/ORNE

1.3.3 La teneur en humidité et la perméabilité à la vapeur d'eau (PVA)

Les propriétés barrières à l'humidité des films sont très importantes pour leur performance et leur acceptabilité en tant qu'emballage alimentaire, et représentent l'un des défis les plus importants pour la conception de films biocomposites.

Films	Teneur en humidité(%)	PVA(g.mm/kPa.h.m ²)
Témoin	7.82±0,60 ^a	2.77±0,12 ^b
HO-2.5	8.31±0,37 ^a	2.41±0,07 ^{ab}
HO-5.0	9.32±0,46 ^b	2.18±0,45 ^a
HO-7.5	10.83±0,55 ^c	2.53±0,07 ^{ab}

Tableau 1 (36) : Teneur en humidité et perméabilité à la vapeur d'eau (PVA) des films composites HPMC/ORNE.

Avec l'augmentation de la concentration en ORNE, on observe sur le tableau 1 une augmentation de la teneur en humidité et une diminution de la perméabilité de la vapeur d'eau.

L'augmentation observée de la teneur en humidité est peut-être due à la présence de cavités dans la matrice qui permettent l'insertion de plusieurs molécules d'eau entre les chaînes de polymères (49).

L'incorporation d'huile essentielle tend à renforcer les propriétés barrières à la vapeur d'eau

des films composites à base de biopolymères, car elle augmente l'hydrophobie du matériau et la présence de gouttelettes d'huile essentielle crée une voie tortueuse empêchant ainsi la transmission de l'eau, et cette tendance est d'autant plus marquée que la quantité d'huile augmente et que la taille des gouttelettes diminue (36).

Cependant, une incorporation excessive d'huile essentielle peut avoir l'effet inverse comme, les films HO-7.5 ont montré une augmentation de la PVA par rapport à ceux avec des concentrations ORNE plus faibles, bien que la PVA soit toujours inférieure à celui du film témoin. Ce résultat peut s'expliquer par l'effet plastifiant de l'huile essentielle, qui entraîne des perturbations dans la matrice du film et une structure polymère moins compacte, permettant ainsi le passage de molécules d'eau (40; 50).

1.3.4 Les propriétés mécaniques

La résistance à la traction (TS) et l'allongement à la rupture (E) sont des propriétés mécaniques importantes pour évaluer la résistance et la flexibilité des films. La figure 9 nous montre : TS, E et le module de Young (YM) des films composites HPMC/ORNE contenant différentes concentrations d'ORNE.

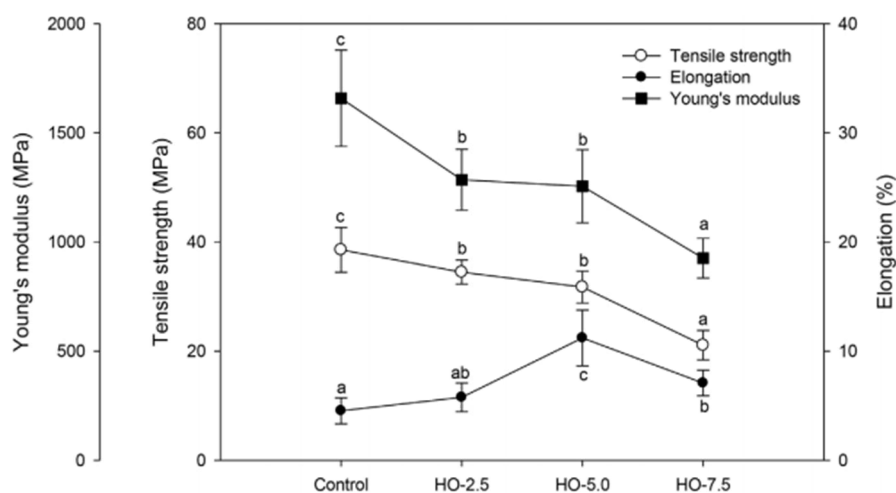


Figure 9 (36) : Effet de la concentration en nanoémulsion d'huile d'origan sur les propriétés mécaniques des films composites HPMC/ORNE : 0 % (témoin), 2,5 % (HO-2,5), 5,0 % (HO-5,0) et 7,5 % (HO-7,5).

Le TS et le MY ont diminué lorsque la concentration d'ORNE a augmenté, passant de $38,56 \pm 4,10$ MPa pour le film témoin à $21,11 \pm 2,70$ MPa pour le film HO-7,5 et $1658,44 \pm 220,29$ MPa pour le film de contrôle et $926,06 \pm 90,90$ MPa pour le film HO-7,5 respectivement.

Néanmoins, les valeurs de ces deux grandeurs (TS, MY) des films produits sont comparables à ceux du polyéthylène haute densité (PEHD ; 22-23 MPa ; 1250 MPa) et du polyéthylène basse densité (PEBD ; 19-44 MPa ; 250 MPa), qui sont couramment utilisés dans les emballages commerciaux (51; 52).

L'allongement à la rupture E est passé 4,54 % pour le film témoin à 7,08 % pour le film HO-5.0 au fur et à mesure que la concentration en ORNE augmentait, toutefois, une diminution de E est observée lorsque la concentration d'huile essentielle est à 7,5 (36).

La génération de discontinuités dans la matrice polymère lors de l'incorporation d'huile essentielle, entraîne le remplacement des interactions polymère-polymère plus fort par des interactions polymère-huile plus faibles cela est probablement la cause de la diminution de la résistance mécanique (40; 43). L'augmentation d'E peut s'expliquer par l'effet plastifiant de l'huile essentielle qui augmente la flexibilité des films (42; 53).

2. Élaboration et caractérisation de films composites à base de carboxyméthylcellulose (CMC)/Agar et huile essentielle de sarriette d'été

L'utilisation potentielle de ces films dans l'emballage alimentaire est l'intérêt principal de leur élaboration. Les biopolymères utilisés dans ce cas sont : la CMC et l'Agar.

2.1 Matériaux utilisés

2.1.1 La carboxyméthylcellulose

La carboxyméthylcellulose (CMC) est un dérivé anionique de la cellulose, en raison de sa disponibilité, de sa non-toxicité, de sa biodégradabilité et de son prix relativement bas, elle a fait l'objet d'une attention particulière pour l'élaboration des films biosourcés. Elle est largement utilisée dans l'industrie alimentaire comme épaississant et stabilisateur en tant que polymère comestible et hydrosoluble, mais la CMC peut générer des films biodégradables très transparents et flexibles avec des propriétés mécaniques acceptables.

Cependant, le grand nombre de groupes hydroxyle et carboxyle dans la structure de la CMC entraîne une sensibilité élevée à l'eau des films de cette dernière, ce qui limite ses applications pour l'emballage alimentaire (2).

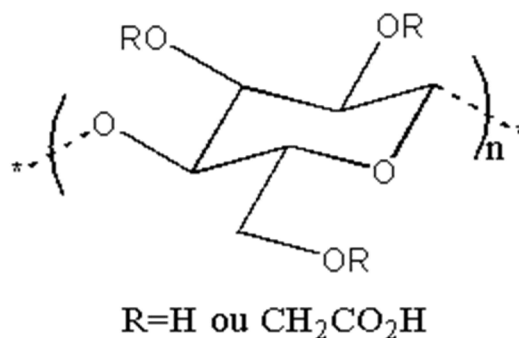


Figure 10: Structure de CMC

2.1.2 L'agar

Les films à base d'Agar ont montré une plus grande résistance à l'eau, mais une flexibilité mécanique et une stabilité thermique relativement faibles. Ainsi, la combinaison de la CMC et de l'Agar pour développer un biocomposite peut fournir une méthode prometteuse pour une utilisation avantageuse des deux matériaux afin de minimiser leurs limites (2).

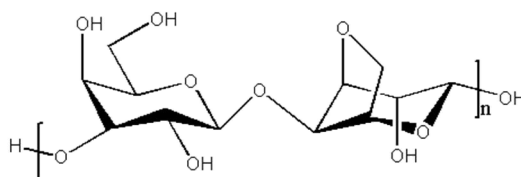


Figure 11: Structure de l'Agar

2.1.3 L'huile essentielle de sarriette d'été (EO)

Les HEs extraites de différentes parties de la sarriette (*Satureja hortensis*), qui est utilisée dans le monde entier comme plante médicinale avec des avantages médicaux bien connus, ont montré une bonne activité antimicrobienne. La forte activité antimicrobienne de l'HE de sarriette d'été a été largement démontrée par la présence d'une forte teneur de composés phénoliques volatils comme le carvacrol, le thymol, le p-cymène et le γ -terpinène (2).

2.2 Élaboration

La solution filmogène CMC/Agar a été préparée en mélangeant deux solutions de CMC et Agar dans un rapport égal (50 : 50), du glycérol a été ajouté comme plastifiant. Pour avoir des solutions biocomposites actives filmogènes, de l'HE de sarriette d'été à 0,5, 1,0 et 1,5 % (v/v) a

été ajouté à la solution biocomposite, puis homogénéisée.

2.3 Caractérisation

2.3.1 La morphologie des films CMC/Agar et HE de sarriette

La microstructure des films est donnée par la figure 12 suivante :

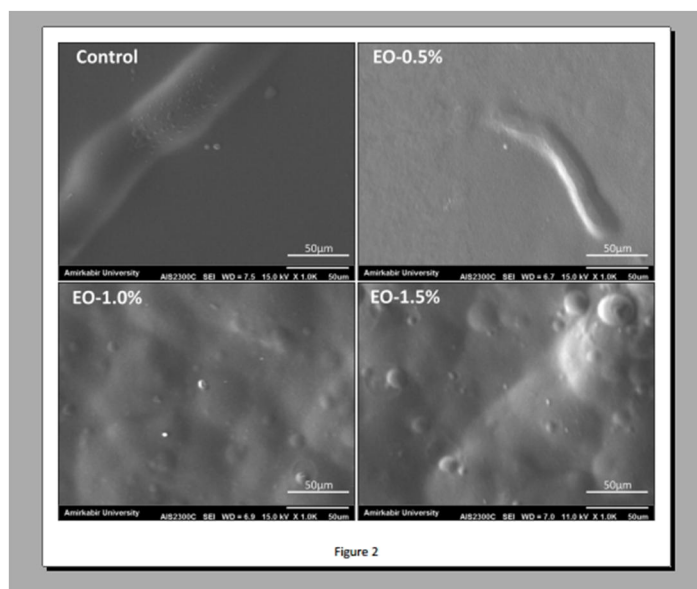


Figure 12 (2): Microstructure de surface des films biocomposites CMC-agar incorporés avec différentes concentrations d'huile essentielle de sarriette d'été (EO).

Le film composite CMC-agar pur a montré une microstructure compacte et lisse sans aucun pore ni fissure, ce qui est normal pour un composite homogène. Cela reflète la bonne compatibilité des deux biopolymères.

Lorsqu'on a ajouté 0,5 % d'HE de sarriette d'été, la microstructure du film n'a pas eu un grand changement comparé à celle du film témoin. Cela est dû à la bonne dispersion de l'HE à faible quantité dans la matrice d'où un effet minime sur l'homogénéité. On observe une réduction de l'homogénéité de la microstructure du film qui se manifeste par la présence de surfaces rugueuses et inégales dans les films actifs à 1 % d'HE (2).

L'hétérogénéité de la microstructure de surface du film CMC-agar a encore été augmentée en portant à 1,5 % la teneur en HE de sarriette d'été. Cela peut être attribué à la formation d'agrégations de gouttelettes d'huile qui a été intensifiée par l'augmentation des composés lipophiles dans la matrice biopolymère (54).

Cependant, l'ajout d'HE de sarriette d'été n'a pas provoqué la formation de pores ou de fissures dans la microstructure de surface des films actifs. Ceci en dépit de ce qui a été largement rapporté précédemment dans des travaux, ce qui pourrait impliquer une meilleure compatibilité de l'HE de la sarriette d'été avec la matrice polymère biocomposite choisie dans cette étude.

2.3.2 La colorimétrie, l'épaisseur et les propriétés barrières aux rayonnements

UV

La couleur de la surface et les propriétés optiques des matériaux d'emballage influent directement sur l'acceptation des consommateurs en déterminant l'apparence des aliments. Les paramètres WI (l'indice de blancheur) et YI (l'indice de jaune) calculés ont relevé une augmentation du YI et une réduction du WI. Ceci désigne la tendance croissante des changements de couleur des films vers un aspect jaunâtre par l'augmentation des proportions d'HE de sarriette d'été (2). Cette augmentation du jaunissement des films pourrait être liée à la nature jaune des composés huileux de l'HE (55).

Une augmentation de l'épaisseur et de l'opacité c'est-à-dire une diminution de la transparence est observée avec l'ajout d'HE. Cet effet négatif sur la transparence des films était probablement dû à la coalescence, et à l'effet crémeux induit par la distribution des particules lipidiques pendant la déshydratation des films, qui ont provoqué la rugosité de surface et l'hétérogénéité des échantillons de films en raison de la présence de grosses molécules lipidiques (55).

2.3.3 L'étude de l'hydrophobicité de la surface des films

La sensibilité à l'eau est l'un des principaux défis dans l'application des films à base de polysaccharides dans l'emballage alimentaire. Le degré d'hydrophilie ou d'hydrophobie de surface des films CMC-agar, mesuré en tant qu'angle de contact de la goutte d'eau, est indiqué sur la figure 13 :

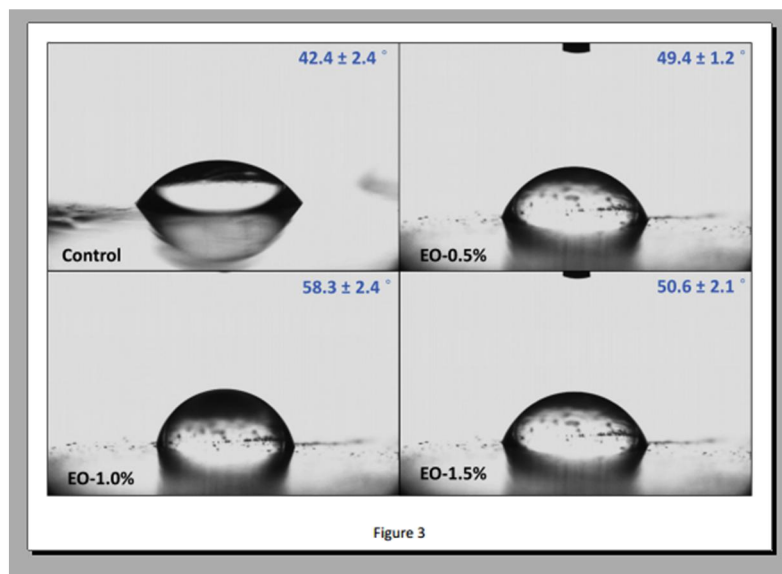


Figure 13 (56): Image représentative et angle de contact avec l'eau des films biocomposites de gélose CMC incorporés avec différentes proportions d'huile essentielle de sarriette d'été (EO).

L'angle de contact avec l'eau des films CMC et Agar purs sont comprises entre ($18-29^\circ$) (57; 58) et ($47-60^\circ$) (59; 60) respectivement. D'après ces valeurs les films CMC sont plus mouillables par l'eau que ceux de l'Agar. La combinaison des deux biopolymères a permis d'avoir un film témoin avec une valeur d'angle de contact intermédiaire qui est de $42,4^\circ$, ce qui reflète la surface mouillable et la nature hydrophile du biocomposite développé avec un angle de contact inférieur à 65° (61).

L'incorporation de 0,5 % et de 1 % d'HE de sarriette d'été a augmenté l'angle de contact avec l'eau du biocomposite jusqu'à $49,4^\circ$ et $58,3^\circ$, respectivement. Cette réduction de l'hydrophilie de surface des films CMC -Agar peut être liée à l'ajout de composés hydrophobes provenant de l'HE de la sarriette d'été et à la réduction de la disponibilité des groupes hydroxyles et carboxyles hydrophiles à la surface des films (62).

Cependant, en augmentant encore la concentration d'HE à 1,5 %, l'angle de contact avec l'eau du biocomposite a été réduit à $50,6^\circ$, ce qui reste supérieur à celui du film témoin. Cela pourrait être lié à une augmentation excessive de la rugosité de surface des films à base de polysaccharides, ce qui peut affecter négativement l'hydrophobicité de la surface (62).

En résumé, plus la concentration en HE augmente plus les films sont hydrophobes ce qui implique un angle de contact plus élevé (goutte d'eau plus ronde).

2.3.4 La perméabilité à la vapeur d'eau et l'étude de gonflement

2.3.4.1 La perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau (PVA) des films à base de biopolymères est directement liée à leur potentiel de conservation des produits alimentaires et le retardement de leur détérioration en empêchant l'échange d'eau entre le produit et le milieu environnant.

Le film CMC/Agar pur a montré une PVA de $2,61 \times 10^{-10}$ g/m²Pa.s (Figure 14), qui était inférieure à celle indiquée précédemment pour le film CMC pur ($16,7 \times 10^{-10}$ g/m²Pa.s) (63), mais supérieur à la PVA indiqué pour le film d'Agar pur ($1,6 \times 10^{-10}$ g/m²Pa.s) (59). L'incorporation de 0,5 % d'HE de sarriette d'été n'a pas affecté le PVA du biocomposite, mais l'ajout de 1 % et de 1,5 % d'HE a considérablement augmenté le PVA des films jusqu'à $3,06 \times 10^{-10}$ g/m²Pa.s et $3,68 \times 10^{-10}$ g/m²Pa.s.

Comme on peut le voir sur les images MEB, la microstructure des films ayant 1 % et 1,5 % d'HE de sarriette d'été a montré moins d'homogénéité et d'intégrité cela peut-être la raison de la hausse de la PVA, bien que de nombreux auteurs ont signalé que l'incorporation de lipides et d'HE pourrait réduire la PVA des films à base de polysaccharides.

Le transfert de vapeur d'eau se produit généralement à travers la partie hydrophile du film et dépend du rapport hydrophile/hydrophobe des composants du film (64), mais ce phénomène peut être affecté par l'intégrité structurelle et la possible discontinuité du réseau de polymères causés par une mauvaise dispersion des additifs hydrophobes dans la structure du film ce qui explique l'augmentation de la PVA dans ce cas (2).

2.3.4.2 L'étude de gonflement

Le film biocomposite CMC-agar a montré une absorption d'eau élevée, ce qui révèle à nouveau la nature hydrophile du film. Le gonflement des films a diminué avec l'ajout d'HE de sarriette d'été et a atteint son minimum dans le film biocomposite actif contenant 1,5 % d'HE de sarriette d'été. Comme le montre l'angle de contact des films, la nature hydrophobe de l'HE a augmenté l'hydrophobicité de surface des films, ce qui a entraîné une affinité moindre des films pour l'eau et un taux d'interaction plus faible entre les composants du film et les molécules d'eau (65).

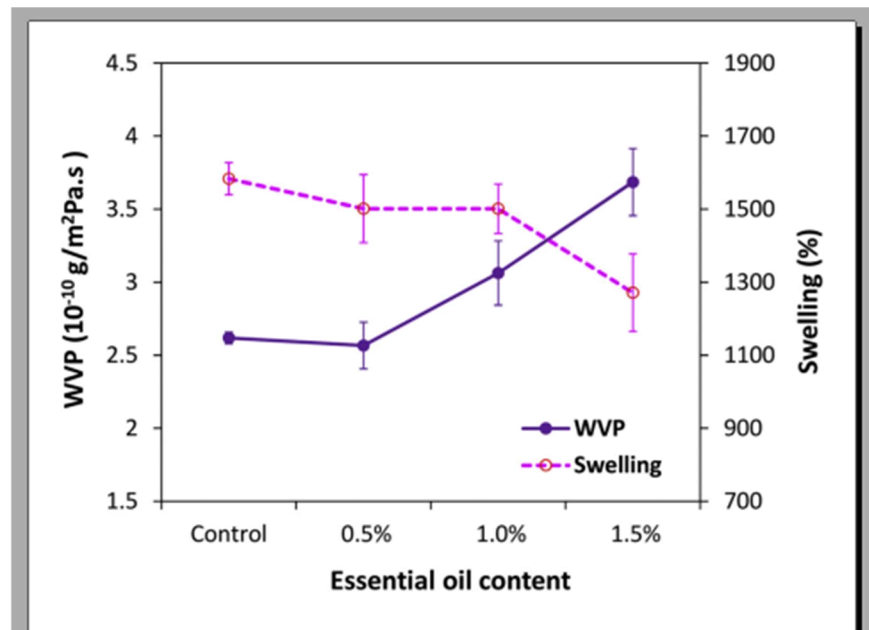


Figure 14 (2): Les courbes de la PVA et de gonflement

2.3.5 Les propriétés mécaniques

La résistance mécanique des films biologiques est essentielle pour fournir un support physique aux aliments emballés et pour préserver l'intégrité de l'emballage pendant la manipulation, le transport et la distribution.

La résistance à la traction (TS) et l'allongement des films biocomposites sont résumés sur la figure 15 :

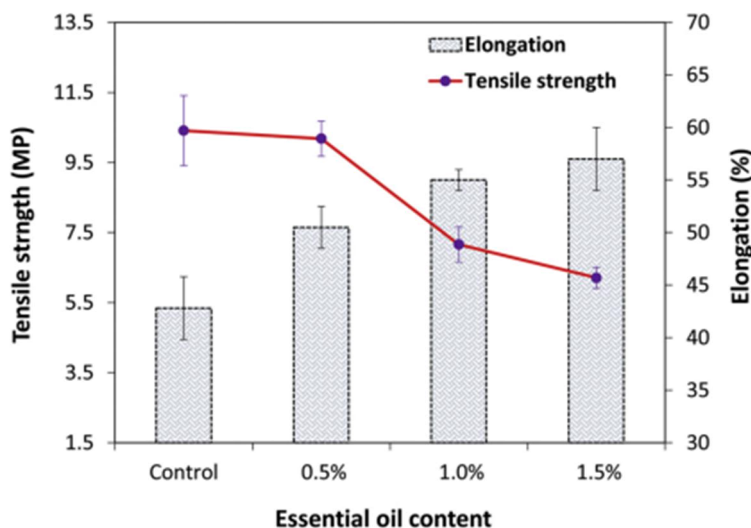


Figure 15 (2): propriétés mécaniques des films composites

L'ajout d'HE de sarriette d'été à 0,5 % dans le film CMC-agar n'a pas eu d'effet significatif sur la résistance à la traction du film, mais l'augmentation de la teneur à 1 et 1,5 % a réduit de manière significative la résistance à la traction du film.

D'autre part, l'incorporation d'HE de sarriette d'été a augmenté l'élongation du film biocomposite de 43 % pour le film de CMC-agar pur à 58 % en présence de 1,5 % d'HE. L'huile essentielle a un effet plastifiant dans les films (2).

L'effet de l'HE sur les propriétés mécaniques des films CMC-Agar peut être lié au remplacement partiel des interactions intermoléculaires rigides et fortes côte à côte entre les groupes polaires des chaînes de polymères, avec une faible interaction entre les chaînes de polymères et l'huile essentielle. Ce phénomène peut très probablement affaiblir le réseau polymère du film et réduire la résistance à la traction du film, mais il pourrait également augmenter la capacité d'allongement et la flexibilité du film en facilitant le glissement des chaînes polymères pendant la déformation (57).

3. Élaboration et caractérisation de films composites à base d'acide polylactique (PLA)/chitosane (CS) et huile essentielle de cannelle (CEO)

Les biocomposites PLA/CS-CEO ont été élaborés pour évaluer leur possibilité d'utilisation dans l'emballage alimentaire.

3.1 Matériaux utilisés

3.1.1 Le chitosane

Le chitosane est un polysaccharide de la famille des glycosaminoglycanes. Bien qu'il existe à l'état natif dans la paroi cellulaire de certaines bactéries ou dans la paroi abdominale des reines de termites, sa production industrielle est obtenue essentiellement à partir de la chitine par désacétylation de cette dernière. Avec la cellulose, la chitine compte parmi les polysaccharides les plus abondants de la planète (66).

Le chitosane présente des atouts particulièrement intéressants par exemple des propriétés antimicrobiennes, propriétés antioxydantes, propriétés nutraceutiques utiles pour l'amincissement, etc. Sa propriété antimicrobienne dépend de plusieurs facteurs : sa nature, son degré de polymérisation, son origine, la composition du substrat et des conditions environnementales comme, par exemple, l'humidité du substrat. Son action antimicrobienne comporte des effets antifongiques, antibactériens et algiques. Grâce à ses propriétés, il est utilisé dans plusieurs domaines : l'emballage, la pharmacie, l'agriculture, le cosmétique et le traitement des eaux (66).

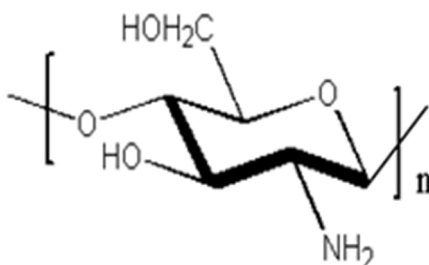


Figure 16: Structure du chitosane

3.1.2 L'huile essentielle de cannelle et le PLA

L'huile essentielle de cannelle (CEO) est un antimicrobien naturel qui fait l'objet d'études pour l'emballage alimentaire en tant que substitut aux produits chimiques synthétiques en raison des préoccupations des consommateurs concernant la sécurité alimentaire. Plus précisément, les huiles essentielles de cannelle ont une faible toxicité, un faible impact sur l'environnement et une forte activité antibactérienne et antioxydante.

Cependant, en raison de leur hydrophobie, de leur grande volatilité et de leur sensibilité à la dégradation due à l'exposition à l'oxygène, à la chaleur et à la lumière, l'application des CEO

dans les emballages actifs est difficile. Pour surmonter ce défi, de nombreuses études ont montré que la méthode la plus efficace consiste à encapsuler les huiles essentielles dans un support pour en étendre l'application. De nombreux polymères, tels que les liposomes, l'alginate de sodium et le chitosane, ont également été largement utilisés pour encapsuler et renforcer la stabilité et la bioactivité des huiles essentielles (37).

Le chitosane a été chargé d'huile essentielle de cannelle, d'Eucalyptus staigeriana, d'origan de limonène dans le but d'augmenter leur stabilité dans les conditions environnementales et de maintenir leur activité antimicrobienne.

Les recherches montrent que l'incorporation de cette huile essentielle augmente la stabilité thermique et la capacité de rétention d'eau des CS et présente des propriétés bioactives élevées pour de futures applications d'emballages actifs.

Par conséquent, le CS est souvent mélangé à des polymères synthétiques tels que le polycaprolactone et l'acide polylactique (PLA) pour améliorer les propriétés mécaniques des films produits à partir du chitosane (37).

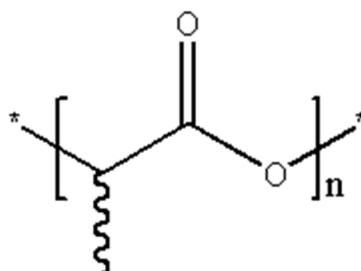


Figure 17: Structure du PLA

3.2 Élaboration

L'huile essentielle est tout d'abord encapsulée dans le chitosane (le tensioactif utilisé est le tween80) pour obtenir des nanoparticules. Pour former les films, ces nanoparticules sont ajoutées au PLA à différents rapports. Ils sont nommés comme suit : PLA / CS ; PLA / CS-CEO 1,5 ; PLA / CS- CEO-2 ; PLA / CS-CEO-2,5 ; et PLA / CS-CEO-3.

3.3 Caractérisation

3.3.1 La morphologie des films PLA/CS-CEO

La figure 18 nous montre la morphologie des films :

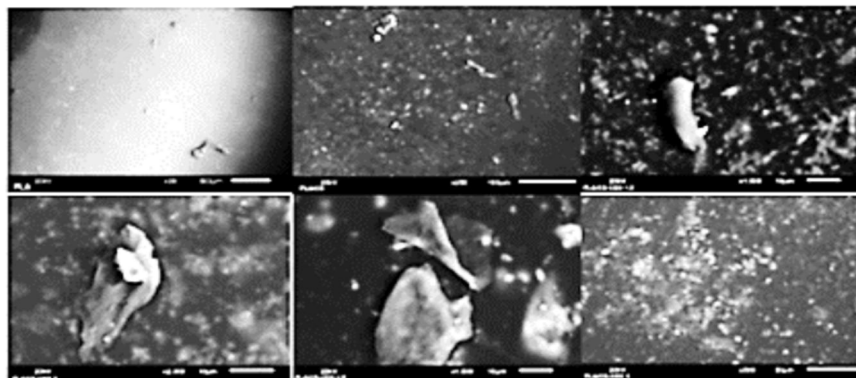


Figure 18 (37): Morphologie des échantillons PLA, PLA/ CS, et PLA / CS-CEO-1.5; 2; 2,5 ; 3.

Le film PLA présente une structure de surface lisse, le composite PLA/CS présente une surface avec des irrégularités. Les films PLA et CS modifiés avec différentes concentrations de CEO montrent une structure de surface pas lisse, on observe l'apparition d'irrégularités. Une telle morphologie confirme que les particules de CS-CEO ont été incorporées dans les films de PLA. Ainsi lorsque la concentration de CS-CEO augmente jusqu'à 3 %, on observe la formation simultanée des gouttelettes (67).

3.3.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

Spectre de l'HE de cannelle

Les huiles essentielles contiennent généralement des composés phénoliques dont les structures sont des cycles benzènes.

Le spectre montre des bandes caractéristiques à 1720 et 1706 cm^{-1} associés à l'étirement C - C sur le cycle benzène et le groupe carboxyle (C = O). En outre, les pics dans la région de 2000 à 1650 cm^{-1} dans le spectre des HE de cannelle purs sont causés par la flexion des liaisons cycliques C-H aromatiques.

Spectre du chitosane

Dans le spectre CS, les caractéristiques de la bande d'absorption ont été observées à 2800

cm^{-1} (flexion N-H), 3400 cm^{-1} (étirement amide I), 3310 cm^{-1} (flexion amide II), 2500 cm^{-1} (étirement C-H), ainsi que des largeurs de pics entre 3400 et 3700 cm^{-1} qui correspondent à l'étirement O-H.

Spectre du PLA

Dans le spectre PLA, des pics caractéristiques ont été observés à 2992 cm^{-1} (étirement asymétrique -CH), 1225 cm^{-1} (étirement -C-O), 1454 cm^{-1} (flexion -CH, -CH₃), et 870 cm^{-1} (étirement -C -C), comme indiqué dans la littérature.

Spectre du PLA / CS-CEO-2.5

Dans le cas des films PLA / CEO-CS, les bandes caractéristiques du PLA et du CS sont observées. En général, l'intensité de la plupart des pics CEO dépend de sa concentration, cela montre l'encapsulation de CEO dans le CS et leurs bonnes interactions. Son pic à 1020 cm^{-1} indique la présence d'un groupe amino dans le CS. Par contre, les bandes caractéristiques de CEO à 1625 cm^{-1} et 1678 cm^{-1} sont passées à 1628 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} , respectivement, dans le spectre PLA / CS-CEO-2.5 (37).

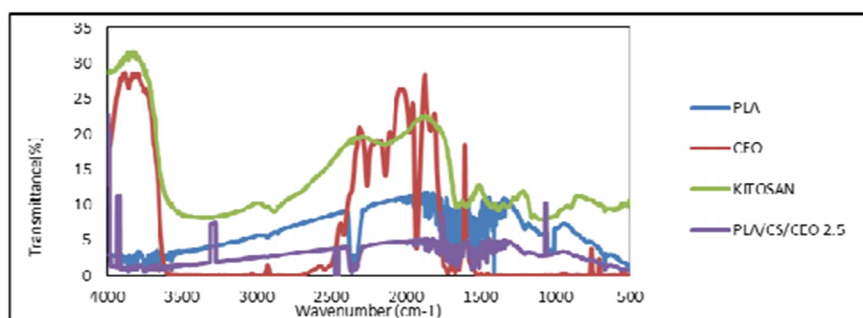


Figure 19 (37) : Le spectre FTIR d'un échantillon typique de PLA, CEO, CS et PLA / CS-CEO-2.5.

4. Élaboration et caractérisation de films composites à base d'alginate (A) et d'huile essentielle de ricin (CO)

Les alginates incorporés avec l'huile essentielle de ricin donnent des films actifs et ces derniers sont testés par des techniques de caractérisation pour déterminer ses propriétés afin d'être utilisés dans le secteur de l'emballage.

4.1 Matériaux utilisés

4.1.1 Les alginates

Les alginates (A), en tant que polymères biodégradables, sont largement utilisés pour préparer les films comestibles en raison de leurs nouvelles propriétés de formation de gel et de film (68; 69; 70).

Les alginates sont produits à partir du traitement alcalin de l'acide alginique qui est extrait de la plante Phaeophyceae (71). Des plastifiants sont incorporés aux films d'alginates pour améliorer leurs propriétés mécaniques. Parmi les plastifiants, le glycérol est le plus utilisé dans les films d'alginate (72). Récemment, des films comestibles sont en cours de préparation en vue d'obtenir un emballage actif à terme par l'inclusion de composés spécifiques comme matériaux antioxydants et antimicrobiens. Les films d'alginate ont une bonne résistance au transfert d'huile et de graisse, mais ils constituent de mauvaises barrières à l'eau, car les alginates sont des polymères solubles dans l'eau (73).

La caractéristique supérieure des alginates est leur capacité de produire un gel stable et un polymère insoluble lorsqu'ils réagissent par l'intermédiaire de leurs groupes carboxylates avec des cations métalliques polyvalents, en particulier les ions Ca^{2+} (74; 75; 76).

4.1.2 L'huile essentielle de ricin

L'huile de ricin (CO) a été reconnue comme la meilleure huile végétale en raison de sa biodégradabilité, de sa capacité de renouvellement, de son faible coût et de son abondante disponibilité (77). L'huile de ricin est le triglycéride de l'acide ricinoléique qui contient des groupes hydroxyles secondaires réactifs (78). Le CO présente une inhibition microbienne significative vis-à-vis des bactéries pathogènes humaines (79), et cette propriété peut être mise à profit dans la production de films comestibles antimicrobiens.

4.2 Élaboration

Une solution d'alginate filmogène a été préparée en utilisant le glycérol comme plastifiant. Puis une solution d'huile essentielle de ricin a été ajoutée à différentes concentrations et enfin avant séchage les films sont trempés dans une solution de chlorure de calcium (CaCl_2). Les échantillons étaient CA (alginate de calcium), CA/ 1 % CO, CA/ 2 % CO et CA/ 3 %.

4.3 Caractérisation

4.3.1 La perméabilité à la vapeur d'eau et la colorimétrie

La PVA donne une indication sur le transfert d'eau de l'aliment à son environnement. Les films comestibles devraient avoir une PVA plus faible pour réduire, autant que possible, la déshydratation des aliments et ainsi les garder frais (80).

Échantillons	L	a	b	ΔE	PVA (g mm/m ² jour kPa)
AC	85.04 ^a	-8,71 ^a	-2,20 ^a	14.30 ^a	21,53 ^a
AC/1%CO	84.20 ^a	-7,64 ^a	-1,02 ^a	14.05 ^a	19,21 ^b
AC/2%CO	83.10 ^a	-4,57 ^a	0.52 ^a	13.40 ^a	18,31 ^b
AC/3%CO	82.50 ^a	-1,43 ^a	1.20 ^a	13.20 ^a	17,02 ^b

Tableau 2 (38) : Variables de couleur et perméabilité à la vapeur d'eau des films comestibles

Sur le tableau 2, on a constaté que la perméabilité à la vapeur d'eau de l'AC (21,53 g mm/m² jour kPa) diminuait de manière significative avec l'incorporation et l'augmentation de la teneur en CO. Ce comportement pourrait résulter de l'hydrophobie du CO et de l'augmentation de la densité de réticulation qui empêche la mobilité de l'eau à travers les films (81).

L'apparence du produit alimentaire peut affecter les préférences du consommateur, et donc la couleur des films d'emballage est très importante. Les variables de couleur mesurées L (luminosité), a (indice de rouge), b (indice de jaune) et la bande ΔE qui représente la différence de couleur sont rassemblées dans le tableau 2. Les films ont tendance à être plus foncés lorsque la teneur en CO augmente, comme le montre la diminution des valeurs de L. La couleur des films est devenue jaune, comme le montre l'augmentation de b et a lorsque la teneur en CO augmente. Le changement total de couleur, ΔE , n'a pas changé considérablement, ce qui signifie que la présence de CO n'a pas changé la couleur du film (37).

4.3.2 Les propriétés mécaniques

Le module de Young (MY), la résistance à la traction (TS) et l'allongement à la rupture (E) sont résumés dans le tableau 3 :

Échantillons	MY (MPa)	TS (MPa)	E(%)
AC témoin	33.73±0,79 ^a	17.35±4,36 ^a	10.04±5,10 ^a
AC/1%CO	77.39±0,55 ^b	48.15±1,25 ^b	12.60±0,48 ^a
AC/2%CO	44.48±0,89 ^b	30.29±0,16 ^b	14.28±8,13 ^a
AC/3%CO	39.69±0,80 ^b	30.02±3,42 ^b	15.86±11,12 ^a

Tableau 3 (37) : Valeurs des grandeurs mesurées au cours de l'essai mécanique des films d'AC et d'AC/CO

La TS a augmenté lors de l'incorporation de l'huile de ricin en raison de l'augmentation de l'interaction résultant de la formation de liaisons hydrogène et de l'attraction électrostatique entre l'alginate et le CO. Cependant, une nouvelle augmentation de CO au-delà de 1,0 % a conduit à une diminution des valeurs de la TS qui pourrait résulter de l'interférence du CO avec les ions Ca²⁺ qui sont responsables de l'interaction ionique et de la formation du réseau réticulé. L'allongement à la rupture a augmenté avec l'augmentation de CO qui agit comme un agent plastifiant et facilite ainsi la mobilité des chaînes.

Le module de Young qui est lié à la force des films a considérablement augmenté en ajoutant 1,0 % de CO alors qu'une augmentation supplémentaire de cette dernière entraîne une réduction de sa valeur. Sur la base des résultats obtenus, l'échantillon de AC/ 1 % CO présentait les meilleures propriétés mécaniques.

5. Études comparatives des propriétés des films composites biopolymères/huile essentielle

5.1 La perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau est une propriété très importante dans l'acceptation d'utilisation d'un film dans l'emballage alimentaire. Elle peut être élevée ou faible tout dépendra de l'aliment à emballer.

On constate que l'augmentation de la quantité d'huile essentielle dans les films HPMC/ORNE, CMC/Agar/EO et AC/CO provoque la diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau. Cela est éventuellement dû à la nature hydrophobe des huiles essentielles qui augmente

l'hydrophobicité des films d'où l'amélioration des propriétés barrières à la vapeur d'eau.

Cependant, la perméabilité à la vapeur d'eau a augmenté dans le cas des films HPMC/ORNE lorsque la teneur en HE est passée à 7,5 ce qui est peut-être dû à :

Une forte teneur en huile essentielle parce qu'elle a un effet plastifiant qui s'accroît avec l'augmentation de l'HE et qui provoque une très grande flexibilité des chaînes qui rend la structure de la matrice moins compacte et facilite le passage des molécules d'eau.

D'autre part, les films CMC/Agar/EO ayant avec une mauvaise dispersion de l'huile essentielle (démontrée sur les images MEB) cela peut entraîner une diminution de l'homogénéité et de l'intégrité des films affectant ainsi l'hydrophobie des films ce qui entraîne une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau.

5.2 Les propriétés mécaniques

Un emballage alimentaire se doit d'avoir des propriétés mécaniques comme l'élasticité, la résistance, etc. qui varient selon l'aliment à emballer afin d'assurer la protection de ce dernier au cours de la manipulation ou du transport. Les films étudiés : CMC/Agar/EO, AC/CO, et HPMC/HPMC indiquent une diminution du module de Young (MY) et de la résistance à la traction (TS) au fur et à mesure que les huiles essentielles augmentaient. Cela s'explique peut-être par :

Le remplacement d'interactions polymère-polymère plus fortes par des interactions polymères-huile essentielle plus faible dans la matrice polymère lors de l'incorporation des HES qui entraîne un affaiblissement de cette dernière et par la suite on observe une perte en résistance des films.

Cependant, dans les films d'alginate de calcium et d'huile de ricin, une augmentation du MY et de la TS est observée lorsque de nouvelles interactions sont en jeu qui au contraire au lieu d'affaiblir la matrice la renforce.

L'élasticité des films a augmenté avec l'augmentation de l'allongement à la rupture (E) qui est due à l'effet plastifiant des huiles essentielles qui facilite le glissement des chaînes pendant la déformation.

CHAPITRE III

Activités des films biopolymères/huile
essentielle

Les activités antimicrobienne, antioxydante des films d'emballage sont des propriétés très recherchées, grâce à ces propriétés l'aliment est protégé durant la conservation d'une altération due aux microorganismes présents dans l'environnement d'où l'intérêt principal de l'élaboration de films composite biopolymères/huile essentielle. Ces films ainsi formés sont biodégradables et non toxiques

1. Propriétés antioxydantes des films HPMC/ORNE

L'activité antioxydante a été déterminée par les tests de piégeage du α , α -diphenyl- β -picrylhydrazyl (DPPH) et 2,2'-azino-bis (3 éthylbenzothiazoline-6-sulphonic acide) (ABTS).

Les antioxydants présents dans l'échantillon réduisent le DPPH et l'ABTS entraînant une décoloration mesurable par spectrophotométrie. Cette décoloration mesurée est proportionnelle à la concentration en antioxydants. L'activité de piégeage est ensuite mesurée à l'aide d'une formule.

L'activité de piégeage des radicaux DPPH a augmenté, passant de $41,50 \pm 1,47$ % pour le film témoin à $76,01 \pm 1,59$ % pour le film HO-7,5, celle de l'ABTS a donné des résultats similaires, avec une activité de piégeage maximal de ($86,24 \pm 1,92$ %) correspondant au film HO 7,5. Le film HO-5.0 a montré des activités de piégeage des radicaux DPPH et ABTS de $69,70 \pm 1,97$ % et $57,03 \pm 1,08$ %, respectivement.

Films	DPPH radical activité de piégeage (%)	ABTS radical activité de piégeage (%)
Témoin	$41.50 \pm 1,47^a$	$38.99 \pm 1,44^a$
HO-2.5	$57.63 \pm 1,16^b$	$42.88 \pm 2,64^b$
HO-5.0	$69.70 \pm 1,97^c$	$57.03 \pm 1,08^c$
HO-7.5	$76.01 \pm 1,59^d$	$86.24 \pm 1,92^d$

Tableau 4 (36) : Activité antioxydante des films composites HPMC/ORNE, déterminée par les tests DPPH et ABTS.

L'activité antioxydante de l'huile essentielle d'origan est due à la présence de composés phénoliques tels que le carvacrol, le thymol et le cymène, qui agissent en synergie (45; 46). Des études antérieures ont décrit les puissants effets antioxydants de l'huile essentielle d'origan (45;

82) et des films qui en contiennent (49).

2. Propriétés antimicrobiennes des films HPMC

La méthode utilisée pour la détermination de l'activité antimicrobienne est celle de la diffusion sur disque. Les tests ont été effectués sur des cultures souches de *Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Vibrio parahaemolyticus*. Le diamètre de la zone d'inhibition de la croissance a été mesuré en mm, à l'aide d'une règle.

La figure 20 présente le diamètre des zones d'inhibition des films sur les bactéries :

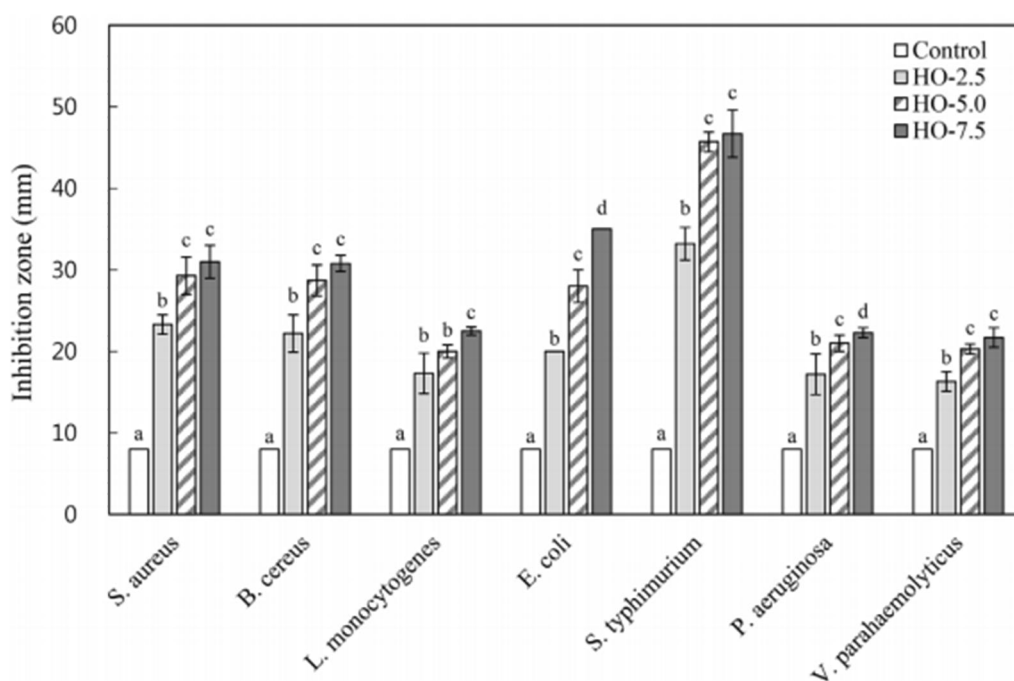


Figure 20 (36) : Effet de la concentration de la nanoémulsion d'huile d'origan dans les films composites HPMC/ORNE sur le diamètre de la zone d'inhibition contre diverses souches bactériennes : 0 % (témoin), 2,5 % (HO 2,5), 5,0 % (HO-5,0) et 7,5 % (HO-7,5).

Les films témoins n'ont pas eu d'action inhibitrice contre les souches de bactéries, ceux contenant de la nanoémulsion d'huile d'origan présentent tous une activité antimicrobienne croissante.

Une plus grande inhibition contre les bactéries à Gram négatif plus précisément contre le

S. typhimurium à 5,0 % (v/v) d'ORNE dû à l'absence de paroi cellulaire épaisse, ce qui les rend plus sensibles à l'action de l'huile essentielle d'origan. Ce résultat est contradictoire avec d'autres études qui ont été menées dans lesquelles l'huile essentielle d'origan était efficace contre les bactéries à Gram positif cela peut être due au fait de l'incorporation de nanoémulsion dans cette étude actuelle. Lorsqu'on utilise une nanoémulsion, l'huile essentielle est utilisée à faible quantité, car elle est très rapidement efficace comparée à une macroémulsion et l'utilisation de deux émulsifiants favorise plus la libération de l'HE de la matrice du film (37).

3. Propriétés antimicrobiennes des films CMC/Agar/EO

Les propriétés antibactériennes des disques de film à base de biocomposite CMC-agar ont été étudiées en utilisant la méthode de diffusion de l'Agar. Les bactéries utilisées sont le *B. cereus*, *L. monocytogenes*, *S. aureus* et *E. coli*. Le degré d'inhibition a été exprimé en étant le diamètre de la zone d'inhibition en mm.

D'après le tableau 5 donnant le diamètre des zones d'inhibition en mm :

Films	<i>B. cereus</i>	<i>S. aureus</i>	<i>L. monocytogènes</i>	<i>E. coli</i>
CMC-agar	ND	ND	ND	ND
CMC-agar+0.5%HE	ND	ND	ND	ND
CMC-agar+1%HE	21.65±1,03 ^b	33.45±2,76 ^a	16.28±3,21 ^c	10.12±2,73 ^d
CMC-agar+1.5%HE	35.70±2,10 ^b	47.48±3,89 ^a	30.67±1,33 ^c	25.01±1,02 ^d

Tableau 5 (2) : Activités antimicrobiennes des films CMC/Agar/HE

Les films CMC-Agar purs n'ont pas eu d'effet sur les souches testées. Les films avec l'HE ont montré une zone d'inhibition significativement plus grande pour les bactéries à Gram positif (*S. aureus*, *B. cereus* et *L. monocytogenes*) par rapport aux bactéries à Gram négatif (*E. coli*) étudiées ici. Cette dernière est probablement due à la paroi lipopolysaccharidique externe qui entoure la paroi des cellules peptidoglycanes des bactéries à Gram négatif, ce qui les rend plus

résistantes aux agents antimicrobiens. La concentration minimale d'inhibition est de 1 %.

L'effet antibactérien de la sarriette d'été est principalement lié à ses composés phénoliques, en particulier le carvacrol, le g-terpinène et le p-cymène (46). Ces composants phénoliques peuvent attaquer les membranes cellulaires des bactéries formant des phospholipides, ce qui augmente par conséquent la perméabilité et la fuite du cytoplasme. Les autres mécanismes d'action de ces composants comprennent leur interaction avec les enzymes situées sur les parois cellulaires des bactéries [91].

Tous ces résultats ont confirmé que l'HE de la sarriette d'été peut agir avec succès comme agent antimicrobien en combinaison avec le film biocomposite CMC-agar et fournir une bonne inhibition microbienne en se libérant dans le milieu environnant, ce qui est essentiel pour le développement d'un matériau d'emballage actif.

4. Propriétés antimicrobiennes des films PLA/CS

L'efficacité antimicrobienne des films PLA / CS-CEO contre *E. coli* et *S. aureus* a été déterminée, le test a été fait sur une durée de 120 heures (5 jours).

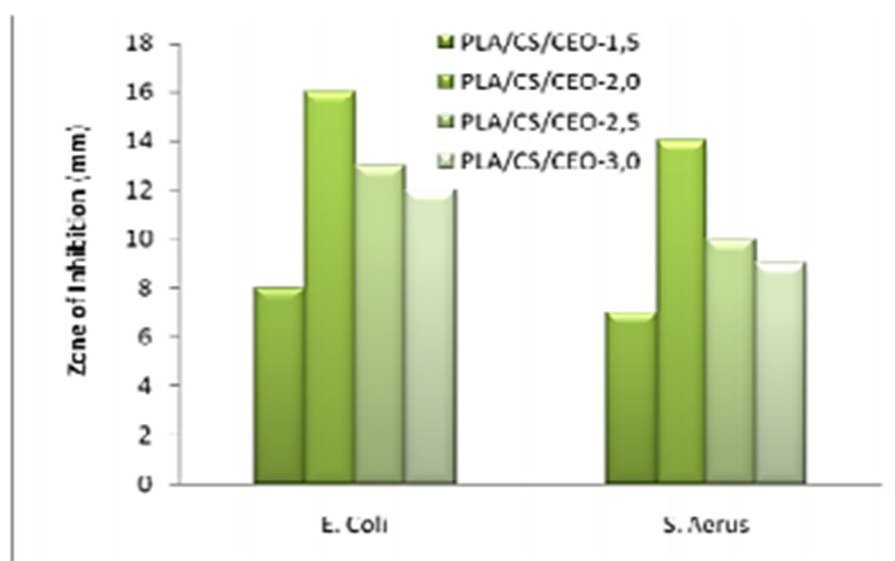


Figure 21 (37): Propriétés antimicrobiennes testées sur l'*E. coli* et le *S. aureus*

L'activité antibactérienne des films augmente avec la concentration des nanoparticules, cependant, dans cette étude, l'activité des films PLA / CS-CEO-2.5 et PLA / CS-CEO-3 diminuait progressivement après 70 heures de traitement, c'est-à-dire que les nanoparticules ont libéré presque toute l'huile dans le milieu. Par conséquent, la quantité d'huile libérée dans le

milieu ralentit avec le temps.

L'échantillon PLA / CS-CEO-2, a montré une inhibition complète contre l'E. coli et S. aureus pendant la période d'incubation, et l'efficacité antibactérienne la plus élevée était de 99,3 % et 98,4 %, respectivement. Cela peut s'expliquer par le fait que la forte interaction entre le chitosane et l'huile essentielle de cannelle (37). Et enfin on remarque que le PLA / CS-CEO est plus efficace contre les E. coli à Gram négatif que contre les S. aureus à Gram positif.

5. Propriétés antimicrobiennes des films d'alginate/CO

L'activité antibactérienne des films préparés a été évaluée contre S. aureus et B. subtilis, en tant que bactéries à Gram positif, E. coli et S. typhi, en tant que bactéries à Gram négatif.

Afin de minimiser la croissance bactérienne à la surface des aliments, les films devraient avoir une inhibition bactérienne significative. Le tableau 6 résume les zones d'inhibition (ZI) des films étudiées.

Échantillons	Gram positif		Gram négatif	
	S. aureus	B. subtilis	S. typhi	E. coli
	ZI (mm)	ZI (mm)	ZI (mm)	ZI (mm)
AC témoin	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
AC/1%CO	14.54±0,74 ^b	0 ^a	0 ^a	0 ^a
AC/2%CO	15.39±0,44 ^b	10.65±0,55 ^b	0 ^a	0 ^a
CA/3%CO	16.97±0,65 ^b	17.30±0,25 ^b	0 ^a	0 ^a

Tableau 6 (38) : Activité antibactérienne des films d'alginate de calcium et d'alginate/huile de ricin.

Dans cette étude, l'alginate de calcium, en tant que témoin, ne possédait aucune activité bactérienne envers les bactéries étudiées. Cependant, l'inhibition bactérienne a été observée à l'égard des bactéries Gram positif après l'incorporation de CO, et l'activité a augmentée avec l'augmentation de la teneur en CO.

Cette inhibition pourrait résulter de l'augmentation du nombre de groupes hydroxyle lors de l'augmentation de CO (83). Le groupe hydroxyle augmente la nature hydrophile des films, et

les aide ainsi à dissoudre la membrane des bactéries, ce qui entraîne leur détérioration résultant du transfert incontrôlé de substances à travers les membranes. De plus, aucune activité envers les Gram négatifs n'a été observée en raison de la présence d'une membrane externe supplémentaire autour d'eux qui empêche tout transfert de matières à travers leurs membranes (46).

6. Étude comparative des activités antimicrobiennes des films biopolymères

Bien que les films n'aient pas le même pourcentage en quantité d'HE, la comparaison entre ces derniers peut se faire, car une quantité élevée en HE ne veut pas dire dans tous les cas une activité antimicrobienne plus élevée parce que chaque huile essentielle est efficace dans une plage de concentration bien précise comme on a pu le voir dans le cas des films PLA/CS qui perdaient en activité antimicrobienne avec l'augmentation de l'HE de cannelle.

Lorsqu'on compare les activités antimicrobiennes des films sur une vue d'ensemble, bien évidemment ils n'ont pas été testés sur le même nombre et la même nature de bactéries nous constatons que :

Les films HPMC avec l'huile essentielle d'origan ont eu une meilleure activité antimicrobienne comparée aux autres films avec une plage de diamètre d'inhibition comprise entre 20-45.7mm (36) et il a fallu peu d'huile essentielle pour avoir une inhibition par exemple : 2,5 % en ORNE correspond à 0,25 % (p/p) d'HE (36). Ce résultat peut être attribué à l'incorporation d'une nanoémulsion d'HE d'origan dans ce cas. Une nanoémulsion se distingue par la finesse de ses gouttelettes dont le diamètre est de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, cela améliore la stabilité cinétique de l'émulsion, la diffusion du principe actif et donc l'efficacité des films est améliorée contre les bactéries (84).

Films	Bactéries	
	Diamètre de la zone d'inhibition en mm	
	S. aureus	E. coli
HPMC/2,5%ORNE	24	20
HPMC/5%ORNE	29	27
HO/7,5 %ORNE	31	35
CMC-Agar+0,5 % EO	ND	ND
CMC-Agar+1% EO	33,45	10,12
CMC-Agar+1,5 % EO	47,48	25,01
PLA/CS/CEO 1,5	7,1	7,9
PLA/CS/CEO 2	14,1	16
PLA/CS/CEO 2,5	10,2	12,3
PLA/CS/CEO 3	9,8	11,9
AC/1%CO	14,54	ND
AC/2%CO	15,39	ND
AC/3%CO	16,97	ND

Tableau 7 (2; 36; 37; 38) : Activités antimicrobiennes des films HO ; CMC/Agar ; PLA/CS et AC contre le S. aureus et E. coli.

Sur le tableau 7 nous avons donné les valeurs du diamètre de la zone d'inhibition des films HPMC/ORNE, CMC-Agar/EO, PLA/CS/CEO et AC/CO avec différentes concentrations en HE contre les bactéries S. aureus (gram+) et E. coli (gram-). On observe que:

Les films HPMC /ORNE et CMC/Agar/EO sont plus efficaces contre les bactéries E. coli et S. aureus même si à 0,5 % d'huile essentielle de sarriette les films CMC/Agar n'ont pas eu d'effet sur ces dernières.

Les bactéries à Gram positif possèdent une paroi très riche en peptidoglycane et représente jusqu'à 90 % des constituants de la paroi ce qui les rend très épaisses, quant aux bactéries à Gram négatif, elles sont très pauvres en peptidoglycane d'où une paroi fine, mais possèdent une membrane externe qui contient du lipopolysaccharides. Cette membrane les rend plus résistants aux agents antimicrobiens.

Néanmoins les films HPMC/ORNE et CMC/Agar/EO ont eu une bonne inhibition contre l'E. Coli par rapport aux films PLA/CS/CEO et AC/CO qui est peut être due à la composition

des huiles essentielles d'origan et de sarriette d'été riche en composés phénoliques qui leur confèrent leur propriété antimicrobienne. Cependant les films HPMC ont une activité antimicrobienne supérieure à celle des films CMC/Agar, cela s'explique éventuellement par l'utilisation d'une nanoémulsion au cours de l'élaboration des films HPMC (36).

Les films AC/CO n'ont eu aucun effet contre l'E. coli contrairement aux films PLA/CS/CEO avec un diamètre d'inhibition faible, par contre ils inhibent le S. aureus, mais avec des diamètres d'inhibition faibles comparés aux films HPMC/ORNE et CMC/Agar/EO.

D'après cette étude, l'utilisation d'une nanoémulsion d'huile essentielle est le choix le plus judicieux dans l'élaboration des films bioactifs, mais c'est loin d'être le seul facteur pour avoir un résultat satisfaisant, car la composition d'HE et le choix de sa concentration peuvent aussi avoir un effet.

En résumé, tous les films présentent une activité antimicrobienne, mais cela est insuffisant pour leur application dans l'emballage alimentaire, car d'autres propriétés sont nécessaires en fonction de l'aliment à emballer comme la perméabilité à la vapeur d'eau, les propriétés mécaniques d'où le défi à relever dans l'élaboration de ces films est de trouver le compromis parfait entre ces propriétés.

CHAPITRE IV

Partie expérimentale/ Résultats et
discussions

Dans ce chapitre, nous allons voir l'élaboration d'un film composite à base de biopolymères et d'HE dans le but d'étudier son activité antimicrobienne. Notre choix s'est porté sur la carboxyméthylcellulose (CMC), l'alginate de sodium (AS) qui sont deux polysaccharides très utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire et l'huile essentielle de citron comme agent antimicrobien.

La cellulose est un polymère, linéaire, naturel, renouvelable et biodégradable. Elle a un poids moléculaire élevé, grâce à ses liaisons hydrogène inter et intramoléculaires, la cellulose n'est pas soluble dans les solvants courants. Afin de l'utiliser dans l'industrie alimentaire, la cellulose doit être convertie en ses dérivés, carboxyméthylcellulose de sodium (CMC) en est un exemple. Elle est un polysaccharide linéaire, anionique à longue chaîne elle se présente sous forme de poudre blanche à blanc cassé, non toxique, inodore et biodégradable, qui peut être dissoute dans de l'eau chaude ou froide.

La CMC est utilisée pour une variété d'applications dans un certain nombre d'industries, y compris les industries de l'alimentation, des soins personnels, des produits pharmaceutiques en raison des propriétés supérieures en tant qu'agent liant, épaississant et stabilisant.

L'alginate (A) est un biopolymère anionique naturel qui a été largement exploité pour de nombreuses applications biomédicales, en raison de ses caractéristiques distinctives telles que faible toxicité, faible coût, biocompatibilité et gélification par l'ajout de cations divalents tels que Ca^{2+} . Les alginates disponibles dans le commerce sont généralement extraits des algues brunes, notamment *Ascophyllum nodosum*, *Laminaria digitata*, *Laminaria hyperborea*, *Laminaria japonica* et *Macrocystis pyrifera* par traitement avec des solutions alcalines aqueuses (85).

L'huile essentielle de citron l'agent antimicrobien est obtenu par une pression à froid du zeste du citron, sa couleur est jaune pâle et elle dégage une odeur fraîche, fruitée et acidulée. Les principaux composés de l'HE de citron sont : le limonène, le pinène, le terpinène, le géraniol (86). Dans l'élaboration de ces films CMC/AS/HE, une nanoémulsion d'huile essentielle de citron est utilisée, pour la préparation de cette dernière nous avons utilisé le tween80 comme tensioactif.

Le tween80 ou polysorbate 80 est un émulsifiant non ionique, synthétique, c'est un liquide jaune visqueux et soluble dans l'eau. Enfin, les films obtenus sont caractérisés pour déterminer leurs propriétés.

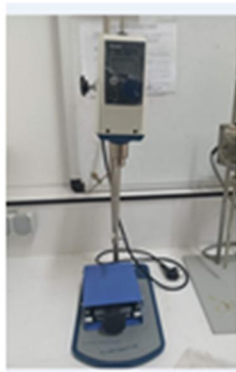
1. Produits utilisés

La carboxyméthylcellulose ($M_w=90000\text{g/mol}$) ; l'alginate de sodium (AS) provenant des algues brunes, le chlorure de calcium (CaCl_2) ($M=110.98\text{g/mol}$) ; le glycérol (pureté 87 %) utilisé comme plastifiant, ils ont été achetés auprès de la société SIGMA ALDRICH, et le tensioactif tween80.

2. Appareils utilisés

Les appareils utilisés dans l'élaboration et la caractérisation des films sont les suivant : un homogénéisateur à hélice avec vitesse réglable (WiseStir HS-30D), l'ultrason (Raypa Ultrasonic Cleaner, 35KHz, BRANSON), une centrifugeuse (sigma 1-6P 5000rpm), un Zetasizer Nano ZS Malvin analyseur de haute performance de particules, de potentiel zêta et de taille moléculaire à deux angles pour une détection améliorée des agrégats et des petites particules et un spectromètre Agilent Cary 640 de TA instruments.

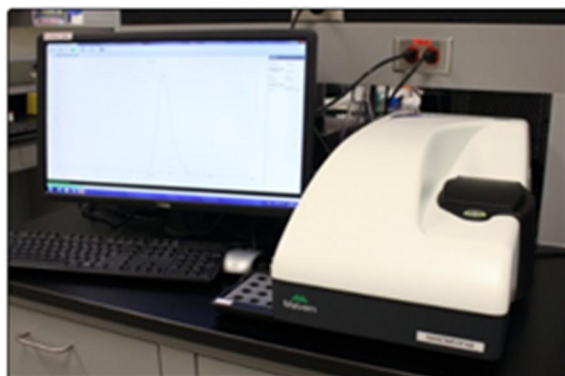
L'homogénéisateur



La centrifugeuse



L'ultrason



Le Zetasizer Malvin



Le spectromètre infrarouge

Figure 22 : Les appareils utilisés

3. Méthodes de préparation

3.1 Préparation de la nanoémulsion de l'HE de citron(CINE)

Nous avons préparé 50 ml de CINE selon le mode opératoire suivant :

Calculs

Calcul des masses correspondantes à : 5 ml d'HE de citron et 5 ml de tween80

Avec les densités : $d(\text{HE de citron})=0,858$ et $d(\text{tween80})=1$: **$d = \rho = \text{masse/volume}$**

}	5 ml d'HE de citron	→	4,29 g
	5 ml de tween80	→	5 g

Préparation

À l'aide de l'homogénéisateur à hélice réglé à 100 tours/min, on mélange dans un bécher 4,29 g d'huile essentielle et 5 g de tween80, puis 40 ml d'eau est ajoutée goutte à goutte au mélange pendant 5 min. La solution obtenue est ensuite passée sous ultrason pendant 3 min pour avoir la nanoémulsion d'huile essentielle de citron. La figure 23 représente la photo de la CINE

obtenue :

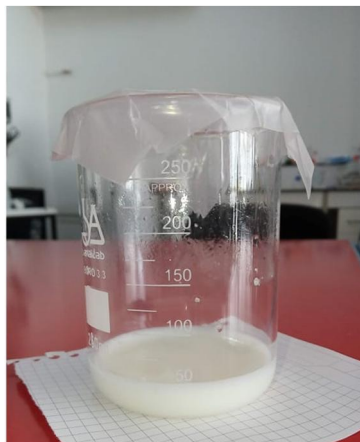


Figure 23 : Nanoémulsion d'huile essentielle de citron

3.2 Élaboration des films CMC/AS/CINE

Les masses prélevées dans cette préparation ont été prises en se référant à l'article (4):

Dans 140 ml d'eau distillée, on dissout:

- ❖ 1.05 g d'alginate de sodium
- ❖ 0.35 g de CMC
- ❖ 0.7 g de glycérol
- ❖ 0.21 g de CaCl_2

La solution est placée dans un bain-marie posé sur une plaque chauffante avec agitation portée à 60 °C jusqu'à dissolution totale puis on complète la solution avec de l'eau distillée à 160 ml comme l'indique la figure 24.



Figure 24 : Préparation de la solution filmogène

Cette solution est ensuite placée dans une centrifugeuse à 100 tours/min pour homogénéiser cette dernière, puis l'huile essentielle est ajoutée à différentes concentrations : CMC/AS (film témoin sans HE), CMC/AS-4 (film avec 4 ml de CINE), CMC/AS-8 (film avec 8 ml de CINE), CMC/AS-12 (film avec 12 ml de CINE). Pour homogénéiser la solution filmogène avec l'HE, elle est mise sous ultrason pendant 5 min.

Puis la solution est coulée dans des boîtes à pétrie et enfin les films sont séchés à l'étuve à 30 °C pendant 48 h. Après séchage ils sont placés dans un dessiccateur avant d'être analysés. La figure 25 représente les photos de la solution filmogène CMC/AS et les films témoins avant et après séchage.

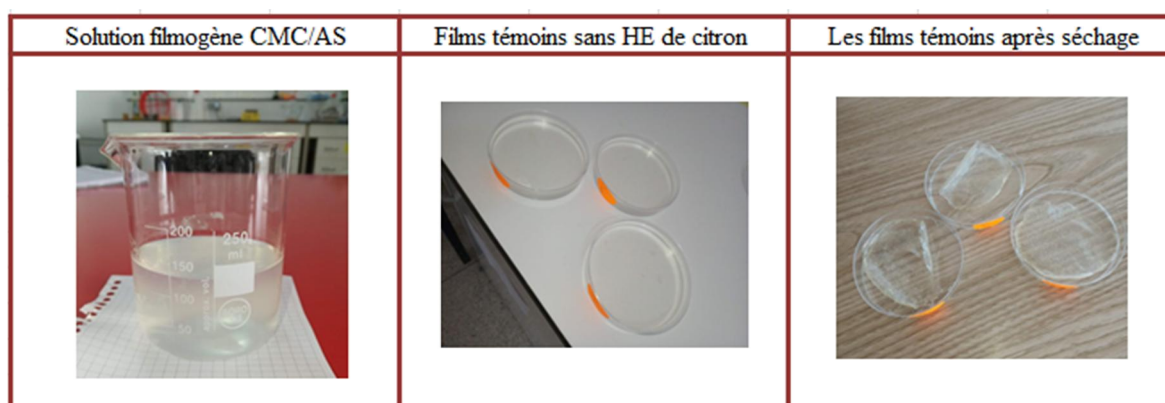


Figure 25 : Les films sans huile essentielle obtenus

4. Caractérisations et discussions

Dans cette partie nous allons utiliser deux méthodes de caractérisation : détermination de la taille des particules de la nanoémulsion de citron (CINE) par ZetaSizer et la spectroscopie

infrarouge des films formés.

4.1 Caractérisations de la CINE

Le résultat obtenu par le ZetaSizer est donné sur la figure 26 :

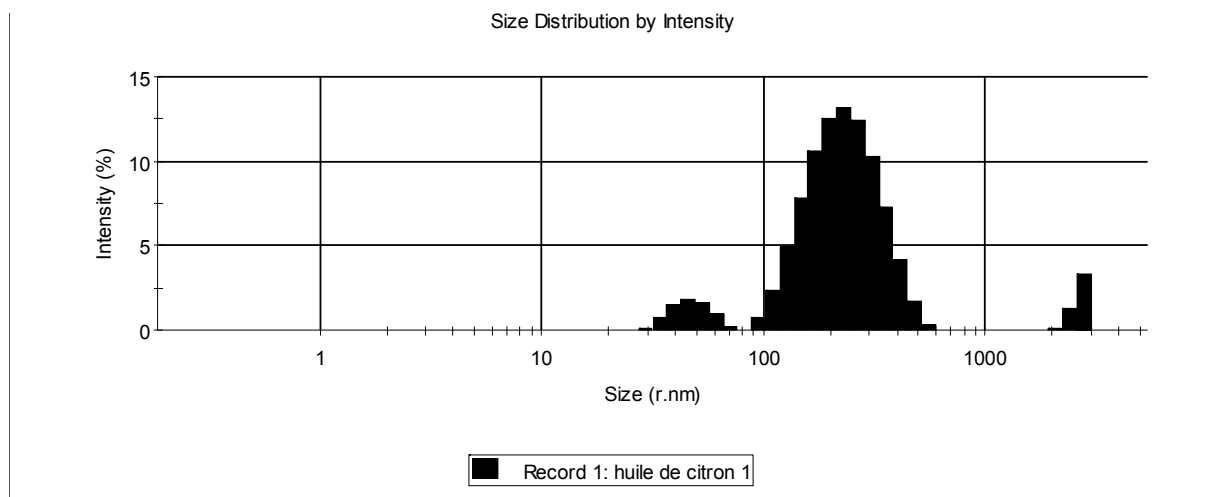


Figure 26 : Taille des particules de la nanoémulsion

La figure 26 montre la variation de l'intensité qui est proportionnelle à la quantité de particules présentes en fonction de la taille des particules, on constate que la nanoémulsion d'HE est polydisperse :

- ✓ 7 % ont une taille comprise entre 29-70nm
- ✓ 40 % ont une taille entre 95-200nm
- ✓ Et enfin 49 % ont une taille entre 200-470nm

D'après ce résultat 47 % des particules sont de l'ordre du nanomètre, la solution obtenue est éventuellement une nanoémulsion.

4.2 Caractérisations des films

Cette analyse des films a été faite par un spectromètre Agilent Cary 640 de TA instruments

Analyse infrarouge du film témoin

Le spectre infrarouge du film témoin CMC/AS donne l'absorbance en fonction du nombre d'onde figure 27.

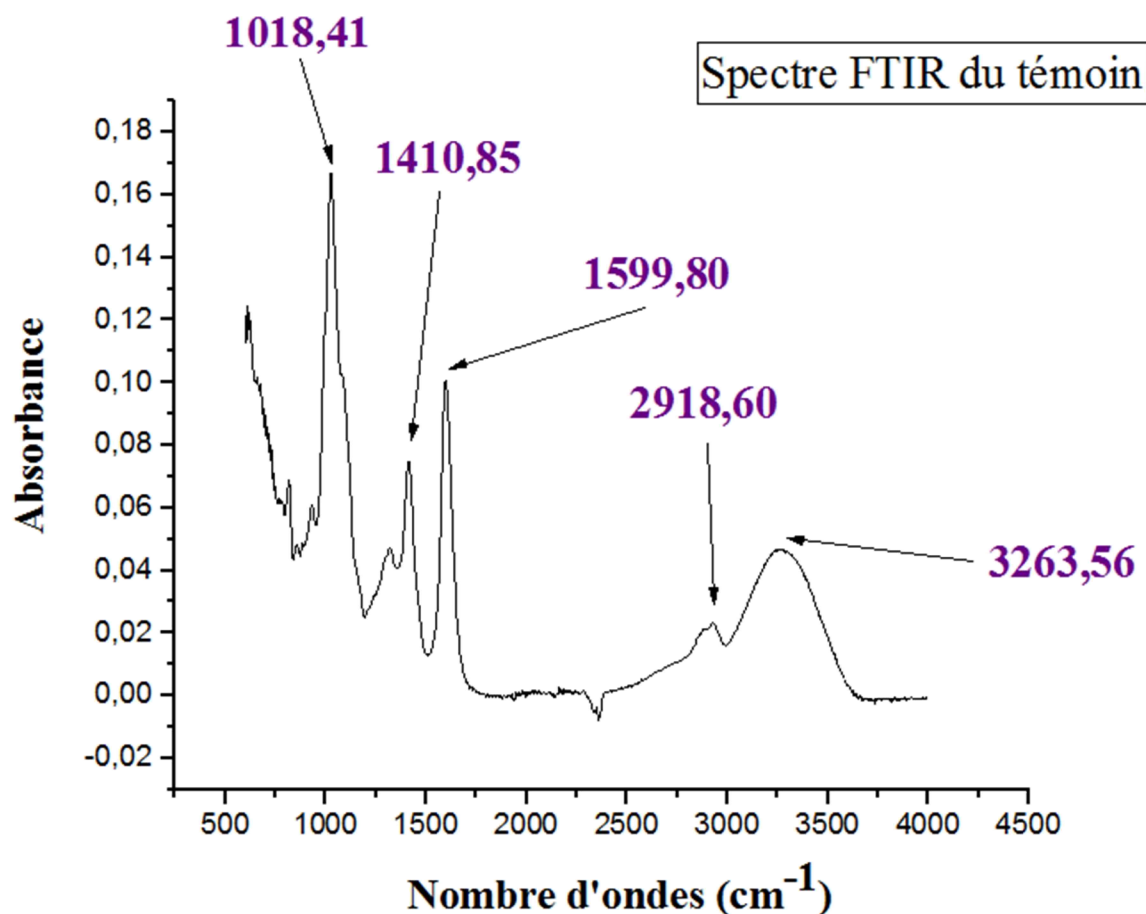


Figure 27 : Le spectre infrarouge du film témoin CMC/AS

L'attribution des bandes caractéristiques du spectre du film témoin CMC/AS est comme suite (4) :

- ❖ $\nu=3263,56\text{cm}^{-1}$ correspond à l'élongation du groupement $-\text{OH}$ et aux liaisons d'hydrogènes.
- ❖ $\nu=2918,60\text{cm}^{-1}$ correspond à l'élongation $-\text{CH}$ des (CH_2) .
- ❖ $\nu=1599,80\text{cm}^{-1}$ correspond à la vibration asymétrique de COO^- .
- ❖ $\nu=1410,85\text{cm}^{-1}$ est la bande de la vibration symétrique de COO^- .
- ❖ $\nu=1018,41\text{cm}^{-1}$ correspond aux liaisons glycosidiques dans les polysaccharides.

Les spectres des films CMC/AS/HE

Sur la figure 28 nous avons les spectres des films : CMC/AS-4, CMC/AS-8, CMC/AS-12 et le film témoin.

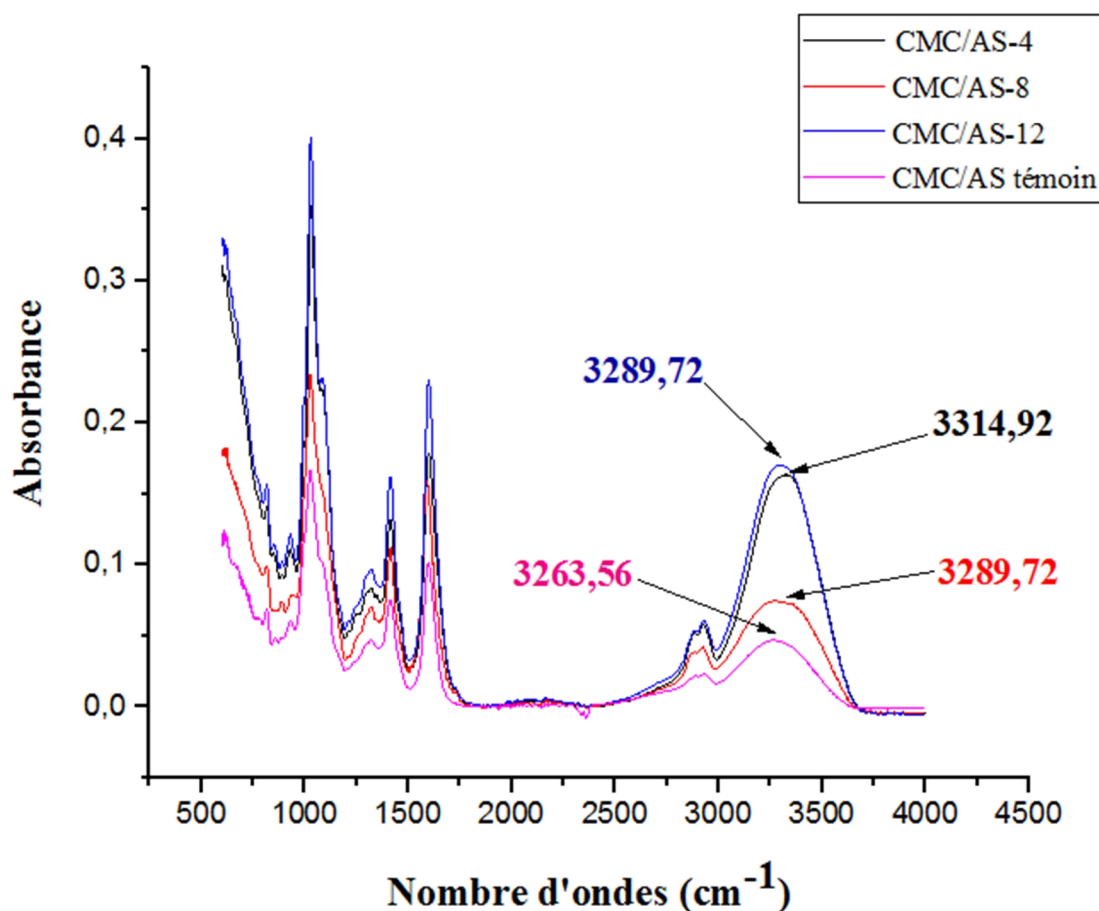


Figure 28: Les spectres CMC/AS/CINE

Les mêmes bandes du film témoin sont présentes sur le spectre des films : CMC/AS-4, CMC/AS-8, CMC/AS-12, mais avec plus d'intensité, la bande caractéristique du groupement hydroxyle $-OH$ présente sur le film témoin augmente d'intensité et les valeurs des nombres d'ondes ont légèrement été décalées vers des valeurs plus grandes dans les films/HE par rapport au film témoin avec l'augmentation de la teneur en CINE, néanmoins une diminution de l'intensité de la bande $-OH$ a été observée lorsqu'on a ajouté 8 ml de CINE par rapport au film CMC/AS-4, mais reste supérieure à celle du témoin. Cette augmentation en intensité est éventuellement due à la forte interaction entre l'huile essentielle de citron et la matrice CMC/AS. L'augmentation de la teneur en CINE provoque une augmentation de la concentration en groupement $-OH$, car ce dernier est présent aussi dans l'huile essentielle de citron provenant des composés alcools qu'elle contient (87) d'où il y'a formation de plus de liaisons d'hydrogènes cela explique peut-être l'augmentation de l'intensité de la bande caractéristique du groupement $-OH$.

Suite aux problèmes de la pandémie que traverse le monde entier, nous avons été obligés d'arrêter les caractérisations dans le laboratoire pour des raisons de sécurité.

Les caractérisations prévues étaient les suivantes : la détermination de la taille des particules de la nanoémulsion de citron, l'analyse infrarouge des films avec et sans huile essentielle, la perméabilité à la vapeur d'eau, la teneur en humidité, les propriétés mécaniques des films par analyse mécanique dynamique (DMA) et l'activité antimicrobienne des films. Toutes ces caractérisations étaient vraiment nécessaires pour confirmer le potentiel des films CMC/AS/HE pour d'éventuelle utilisation dans l'emballage alimentaire.

Les caractérisations réalisées ont été la détermination de la taille des particules de la CINE et l'analyse infrarouge des films avec et sans huile essentielle, les résultats obtenus n'ont pas pu être confirmés c'est-à-dire la préparation de nouveaux films pour voir si on obtenait le même résultat, de même pour la nanoémulsion de citron.

À cause de cette situation nous avons orienté notre étude autour d'une revue bibliographique détaillée basée sur des précédents travaux réalisés sur la même thématique qui est l'élaboration de films composites à base de biopolymères/huile essentielle en faisant une synthèse des différentes caractérisations effectuées sur les films pour ensuite donner une comparaison de certaines propriétés telles que la perméabilité à la vapeur d'eau, les propriétés mécaniques et les propriétés antimicrobiennes.

CONCLUSION
GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES

Conclusion générale

Dans cette étude, la revue détaillée sur les composites biopolymères/huile essentielle a montré en général que l'activité antimicrobienne augmente avec l'augmentation de la teneur en huile essentielle. La perméabilité de la vapeur d'eau des films diminue avec l'incorporation de l'huile essentielle provoquée par le caractère hydrophobe de l'HE, ils perdent en résistance et en parallèle gagnent en élasticité due à l'effet plastifiant des huiles essentielles. Ces propriétés recherchées dans l'emballage alimentaire sont toutes relatives, car elles varient en fonction de l'aliment à emballer.

Le spectre infrarouge du film témoin montre les bandes caractéristiques de la CMC et de l'alginate de sodium ce qui confirme leur présence dans le film, les spectres infrarouge CMC/AS/CINE montre une bonne interaction entre la CINE et la matrice et confirme éventuellement la bonne incorporation de la nanoémulsion dans la matrice CMC/AS.

Perspectives

Dans le futur nous aimerions continuer cette étude, tout d'abord commencer par confirmer les résultats obtenus (spectres infrarouges des films CMC/AS/CINE, la taille de la nanoémulsion de citron), tester la perméabilité à la vapeur d'eau, déterminer la teneur en humidité des films. Faire une analyse dynamique mécanique pour connaître les propriétés mécaniques des films et enfin tester leur application en déterminant leur propriété antimicrobienne lorsqu'ils sont présence de bactéries.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUE

Bibliographie

1. **B. Abdelhakim.** *Préventions des altérations et des contaminations microbiennes des aliments.* Mémoire de post-graduation spécialité, Université Mentouri, 2009.
2. **M. Abdollahi & al.** *Carboxymethyl cellulose agar biocomposite film activated with summer savory essential oil as an antimicrobial agent.* International Journal of biological macromolecules, 2018.
3. **B. Frédéric.** *Sécurité alimentaire.* Pages bibliographiques, Université de Lorraine, 2014.
4. **Y. Han & al.** *Physical and antimicrobial properties of sodium alginate/carboxymethylcellulose films incorporated with cinnamon essential oil.* Food packaging and shelf life, 2017.
5. **H. Jean Louis & al.** *Matériaux polymères et développement durable.* Actualité chimique, 2010.
6. **X. Chu & al.** *Evaluations of physico-chemical and biological properties of pullulan based films incorporated with cinnamon essential oil and tween 80.* International journal of biological macromolecules, 2018.
7. **Y. Zhong & al.** *Physical and antibacterial properties of alginate films containing cinnamon bark oil and soybean oil.* Food science and technology, 2015.
8. **M.H. Hosseini & al.** *antimicrobial, physical and mechanical properties of chitosan based films incorporated with thyme, clove and cinnamon essential oil.* Department of food science and engineering faculty of biosystem engineering university of Tehran, Iran, 2008.
9. **D.L. Kaplan.** *Biopolymers from renewable resources.* Springer, New York, 1998.
10. **S.I. Voicu & al.** *Sericin covalent immobilization into cellulose acetate membrane for biomedical applications.* Sustain ChemEng, 2016.
11. **B. Wang & al.** *Synthesis and preparation of bio-based ROMP thermosets from functionalized renewable isosorbide derivative.* MacromolChemPhys, 2016.
12. **B. Lhamid & H, Lounes.** *Effets d'un renfort biodégradable sur les propriétés physico-mécaniques d'un biopolymère PHBV.* Mémoire de master, Université A. MIRA-Bejaia, 2015.

13. **B. Hayet Latifa.** *Élaboration de matériaux composites biodégradable issus de ressources renouvelables.* Thèse de doctorat, Université d'Oran 2.
14. **Z. Saadi.** *Étude de la dégradation fongique des polymères: cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation, étude de l'écotoxicité de ces polymères.* Thèse de doctorat, Université du Maine, 2008.
15. **Q. Nina.** *Les bioplastiques, caractéristiques et réglementations.* Fiche technique, 2008.
16. **D. Amina & D. Sarra.** *Élaboration et caractérisation d'un nanobiocomposite à base de PLA et de silice pyrogénée.* Mémoire de master, Université 8 mai 1945 Guelma, 2019.
17. **R. Holy, P. Michel & D.B. Philippe.** *Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique.* Service des matériaux polymères et composites, Université De Mons Hainant Belgique.
18. **R. Natalie.** 22 advantages and disadvantages of biodegradable plastics. [En ligne] 2019.
19. **J. Nathalie.** *Les biopolymères: différentes familles, propriétés et applications.* Université d'Evry Val d'Essonne, 2008.
20. **A. Babanalbandi & al.** *An electron spin resonance analysis on Gamma irradiated polyglycolic acid and its copolymers with lactic acid.* Polym. Degrad. Stab, 1996.
21. **G. Jean Marc.** Extraction dentaire. [En ligne] [Citation : 5 septembre 2020.]
22. **M.L. Cairns & al.** *Electron beam treatment of polylactic acid to control degradation profiles.* Polymer degradation and stability, 2011.
23. **K.T. Vijay & al.** *Functional biopolymers.* Springer on series polymers and composite materials, 2018.
24. **K. Raphael.** *Biocomposites: composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles.* Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2013.
25. **W.D. Callister.** *Science and engineering.* An introduction, Materials, 2006.
26. **G. Céline.** Biocomposites: un marché de développement. [En ligne] 2019. [Citation : 9 juin 2020.]

27. **K. Marie Carole.** *Polysaccharides fonctionnalisés par des composés d'origine naturelle aux propriétés antioxydantes et antibactériennes.* Mémoire de doctorat, Université de Normandie, 2017.
28. **S. Nie & al.** *Bioactive polysaccharides.* Elsevier, 2018.
29. **N.B. Shelke & al.** *Polysaccharide biomaterial for drug delivery and regenerative engineering.* Polym. Adv. Technol., 2014.
30. **D. Saha & al.** *Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food.* A critical review J. Food Sci. Technol, 2010.
31. **J. Liu & al.** *A review of bioactive plant polysaccharides: biological activities, functionalization and biomedical applications.* Bioact. Carbohydrates Diet. Fibre, 2015.
32. **Creators of New York times.** *Essential oil natural remedies.* Althea Press, 2015.
33. **F. Danièle.** *Huiles essentielles le guide visuel.* Quotidien, 2014.
34. **P. Charles.** *Les huiles essentielles et leurs expérimentations dans les services hospitaliers de France: exemples d'applications en gériatrie gériatrie et soins palliatifs.* Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
35. **F.C. Marinier.** *Huiles essentielles: l'essentiel.* 2008.
36. **J. Lee Tae & al.** *Antibacterial and antioxidant properties of hydroxypropylmethylcellulose based active composite films incorporating oregano essential oil nanoemulsions.* Food science and technology, 2019.
37. **S. Suryani & al.** *Modification of polylactid acid PLA/chitosan with cinnamon essential oil for antibacterial applications.* Materials science and engineering, 2020.
38. **S. Mohamed Abdel Aziz and all.** *Biobased alginate/castor oil edible films for active food packaging.* Food science and technology, 2018.
39. **Y. Byun & al.** *formation and characterization of schellac hydroxypropylmethylcellulose composite films.* Food Hydrocolloids, 2012.

40. **P. Klangmuang & al.** *Barrier properties, mechanical properties and antimicrobial activity of hydroxypropylmethylcellulose based nanocomposites films incorporated with thai essential oils.* Food Hydrocolloids, 2016.
41. **W.S. Choi & al.** *Characterization of edible film containing essential oil in hydroxypropylmethylcellulose and its effect on quality attributes of formosa plum.* Food science and technology, 2016.
42. **R. Moghimi & al.** *Antibacterial hydroxypropylmethylcellulose edible films containig nanoemulsions of thymus daenensis essential oil for food packaging.* Carbohydrate polymers, 2017.
43. **L. Sanchez Gonzalez & al.** *Characterization of edible films based on hydroxypropylmethylcellulose and tea tree essential oil.* Food Hydrocolloids, 2009.
44. **L. Sanchez Gonzalez & al.** *Effect of essential oil on properties of films forming emulsions and films based on hydroxypropylmethylcellulose and chitosan.* Journal of Food engineering, 2011.
45. **R. Amorati & al.** *Antioxidant activity of essential oils.* Journal of agricultural and Food Chemistry. 2013.
46. **S. Burt.** *Essential oil: Their antibacterial properties and potential applications in foods a review.* International Journal of Food Microbiology, 2004.
47. **S.F. Hosseini & al.** *Biobased composite edible films containing origanum vulgare L essential oil.* Industrial Crops and products, 2015.
48. **M. Mulla & al.** *Antimicrobial efficacy of clove essential oil infused into chemically modified LLDPE film for chicken meat packaging.* Food Control, 2017.
49. **M. Jouki & all.** *Quince seed mucilage films incorporated with oregano essential oil: physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties.* Food Hydrocolloids, 2014.
50. **J. Bonilla & al.** *Effet of essential oil and homogenization conditions on properties of chitosan based films.* Food Hydrocolloids, 2012.
51. **J.W. Rhim & al.** *Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity.* Food Hydrocolloids, 2013.

52. **T.R. Crompton.** *Mechanical properties of polymers, physical testing of plastics.* Smithers Rapra Technology, London, 2012.
53. **S. Shojaee Aliabadi & al.** *Characterization of antioxidant antimicrobial K-carrageenan films containing satureja hortensis essential oil.* International Journal of Biological Macromolecules. 2013.
54. **L. Sanchez Gonzalez & al.** *Physical and antimicrobial properties of chitosan tea tree essential oil composites films.* J. food eng., 2010.
55. **T. Nisar & al.** *Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties.* Int. J. Biol. Macromol, 2018.
56. **M. abdollahi & al.** *Carboxymethylcellulose-agar biocomposite film activated with summer savory essential oil as an antimicrobial agent.* International journal of biological macromolecules, 2018.
57. **N. Noshirvani & al.** *Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan carboxymethylcellulose films.* Food Hydrocolloids, 2017.
58. **A.A. Oun & al.** *Characterization of carboxymethylcellulose based nanocomposite films reinforced with oxidized nanocellulose isolated using ammonium persulfate method.* Carbohydr. Polym., 2017.
59. **M. Atef & al.** *Preparation and characterization agar based nanocomposite film reinforced by nanocrystalline cellulose.* Int. J. Biol. Macromol., 2014.
60. **J.W. Rhim.** *Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrer properties of agar based nanocomposite films.* Carbohydr. Polym., 2011.
61. **A. Hambleton & al.** *Influence of alginate emulsion based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compound.* Food Hydrocolloids, 2009.
62. **A.G. Cunha & al.** *turning polysaccharides into hydrophobic materials: A critical review part 2 Hemicellulose chitin/chitosan, starch, pectin and alginates, cellulose.* 2010.

63. **L.F. Wang & al.** *Functionalization of halloysite nanotubes for the preparation of carboxymethylcellulose based nanocomposite films.* App.Clay Sci, 2017.
64. **E. Hernandez.** *Edible coating from lipids and resins in edible coatings film.* Technomic publishing Co., 1997.
65. **J.F. Su & al.** *Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by maillard reactions.* Carbohydr. Polym., 2010.
66. **D. Valentin & V. Thomas.** *Le chitosane.* Grenoble, 2010.
67. **J.W. Rhim.** *Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films.* LWT Food Sci., 2009.
68. **M. Maizura & al.** *Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch alginate edible film containing lemongrass oil.* Journal of food science, 2007.
69. **J.W. Rhim.** *Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films.* LWT Food science and technology, 2004.
70. **L. Wang & al.** *Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate.* Journal of Food engineering, 2010.
71. **K.Y. Lee & D.J. Mooney.** *Alginate properties and biomedical applications.* Progress in polymer science, 2012.
72. **N. Gontard & al.** *Water and glycerol as plastizers effect mechanical and water vapor barrier properties of anedible wheat gluten film.* Journal of Food science, 1993.
73. **L. Wang & al.** *Chitosan/alginate/CaCl₂ system for membrane coat application.* Journal of Pharmaceutical sciences, 2001.
74. **G.T. Grant & al.** *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg box model.* FEBS Letters, 1973.
75. **A. King.** *Brown seaweed extracts (alginates).* Food Hydrocolloids, 1983.

76. **L. Zhu & al.** *Synthesis of sodium alginate graft polyacrylic acid-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid/attapulgate hydrogel composite and the study of its adsorption.* Polymer- Plastics technology and engineering, 2014.

77. **P. Sathiskumar & al.** *Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters.* Polymer degradation and stability, 2011.

78. **M.S. Abdel Aziz & al.** *Preparation and characterization of biobased polyurethanes obtained from castor oil and poly(3-hydroxybutyrate) and their nanocomposites.* Polymer composites.

79. **G. Totaro & al.** *Synthesis of castor oil derived polyesters with antimicrobial activity.* European Polymer journal, 2014.

80. **N. Gontard & al.** *Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology.* Journal of Food science, 1992.

81. **M.A. Rojas Grau & al.** *Mechanical, barrier, and antimicrobial properties of apple puree edible films containing plant essential oils.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006.

82. **P. Del Ré & N. Jorge.** *Antioxidant potential of oregano (*Oreganum vulgare*L), basil (*Ocimum basilicum*L) and thyme (*Thymus vulgaris*L): Application of oleoresins in vegetable oil.* Food science and technology, 2011.

83. **Y.L. Uscategui & al.** *Microbial degradation, cytotoxicity and antibacterial activity of polyurethanes based on modified castor oil and polycaprolactone.* Journal of biomaterials science, Polymer Edition, 2016.

84. **A. Ali.** *Nanoémulsion d'intérêt pharmaceutique stabilisées par la beta-lactoglobuline.* Thèse de doctorat , Université Paris-Sclay, 2016.

85. **S. Ahmed & al.** *Handbook of polymers advances and multifaceted applications.* Pan Stanford, 2019.

86. **S. Ysavelle.** huile essentielle de citron: bienfaits et indications. [En ligne] 2018. [Citation : 10 septembre 2020.]

87. **B. Meriem & B. Fatma Zohra.** *Extraction, identification de l'huile essentielle par CPG-SM de l'espèce Citrus Limon et mise en évidence de son activité antimicrobienne, fabrication du parfum.* Mémoire de master, Université des Frères Mentouri Constantine, 2016.

ملخص

البوليمرات الاصطناعية الغير قابلة للتحلل موجودة في كل مكان في حياتنا اليومية ، وهي موجودة على شكل بوليمرات ملائمة (عبوات ، زجاجات ، ألعاب ، رياضة وترفيه ، إلخ). على الرغم من نقاط قوتها العديدة اليوم ، فإننا ندرك الضرر الذي تحدثه هذه المواد البلاستيكية على بيئتنا ، لأنها تولد نفايات كبيرة الحجم تسبب مشاكل هائلة تتعلق بمعالجتها في نهاية عمرها الافتراضي.

لعلاج هذا ، تحولت صناعة المواد الغذائية إلى التعبئة والتغليف النشطة القائمة على البوليمرات الحيوية وهي بوليمرات تحترم البيئة لأنها غير سامة وقابلة للتحلل البيولوجي ومتجددة.

في هذه الدراسة ، الهدف هو أولاً وقبل كل شيء إجراء مراجعة ببيولوجرافية للعمل القائم على تطوير أفلام البوليمر الحيوي / الزيت العطري المركب عن طريق إجراء مقارنة بين الخصائص ومن ثم تطوير فيلم مركب يتكون من كربوكسي ميثيل سلولوز وجينات الصوديوم التي تمت إضافة مستحلب نانوي من زيت الليمون العطري إليه . سيتم توصيف هذه الأغشية واختبار نشاطها المضاد للميكروبات على سلالات البكتيريا.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الحيوية ، المركبات الحيوية ، السكريات ، الزيوت الأساسية ، مستحلب النانو ، خاصية مضادات الميكروبات

Résumé

Les polymères synthétiques non biodégradables sont omniprésents dans notre quotidien, on les trouve sous forme de polymère de commodité (emballages, bouteilles, jouets, sports et loisirs, etc.). Malgré leurs nombreux atouts aujourd'hui on se rend compte des dégâts de ces matières plastiques sur notre environnement, parce qu'ils génèrent des déchets volumineux qui posent d'énormes problématiques liées à leur traitement de fin de vie.

Pour remédier à cela, l'industrie alimentaire s'est tournée vers des emballages actifs à base de biopolymères qui sont des polymères respectueux de l'environnement, car ils sont non toxiques, biodégradables et renouvelables.

Dans cette étude l'objectif est dans un premier temps de faire une revue bibliographique sur des travaux basés sur l'élaboration de films composites biopolymères/huile essentielle en faisant une comparaison des propriétés et par la suite d'élaborer un film composite constitué de carboxyméthylcellulose (CMC) et d'alginate de sodium (AS) auxquels on a ajouté une nanoémulsion d'huile essentielle (HE) de citron. Ces films seront caractérisés et leur activité antimicrobienne sera testée sur des souches de bactéries.

Mots clés : biopolymères, biocomposites, polysaccharides, huiles essentielles, nanoémulsion, propriété antimicrobienne.

Abstract

Non-biodegradable synthetic polymers are ubiquitous in our daily lives, they are found in the form of convenience polymers (packaging, bottles, toys, sports and leisure, etc.). In spite of their many assets today we realize the damage of these plastics on our environment, because they generate voluminous waste that poses huge problems related to their end-of-life treatment. To remedy this, chemists have turned to biopolymer-based materials. These are environmentally friendly polymers because they are non-toxic, biodegradable and renewable.

In this study the objective is first to review work based on the development of biocomposite films to which essential oils have been added by comparing the properties and then to develop a biocomposite film consisting of carboxymethylcellulose (CMC) and sodium alginate (AS) to which a nanoémulsion of essential oil (HE) of lemon is added in order for it to acquire an antimicrobial activity. These films will be characterized and their activity will be tested on bacterial strains.

Keywords: biopolymers, biocomposites, polysaccharides, essential oils, nanoémulsion, antimicrobial properties.