

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université A. M. OULHADJ - Bouira**  
**Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées**  
**Département de Génie des Procédés**



# Mémoire

Présenté par

**M<sup>me</sup> HAMDI Tassadit**

**M<sup>me</sup> KHABER Nabila**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière: GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

**Elaboration et caractérisation de films emballages  
alimentaires à base d'un biopolymère**

*Soutenu le : 30/06/2022*

**Devant le jury composé de :**

M<sup>me</sup> DAIRI Nassima

UAMO, Bouira

Promotrice

M<sup>me</sup> ZAABAR Aida

UAMO, Bouira

Examinatrice

M<sup>me</sup> MOULAHCENE Lamia

UAMO, Bouira

Examinatrice

*Année universitaire: 2021/2022*

## Remerciements

*Tout d'abord nous tenons à remercier le tout puissant « Allah » qui nous a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce modeste travail.*

*Ce travail est réalisé au sein de Laboratoire de Chimie de l'Institut de Technologie.  
Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira.*

*Nous remercions notre promotrice **M<sup>me</sup> DAIRI Nassima**, Maître Assistante Classe A, à l'Institut de Technologie de Bouira, pour la confiance qu'elle nous a témoignée tout au long de ce travail, pour sa disponibilité, pour ses conseils éclairés afin de mener à bien notre travail et pour son désir de faire de nous les meilleures.*

*Merci aux membres de jury, qui nous ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail.*

*Nous tenons aussi à remercier le corps enseignant du Département de Génie des Procédés.*

*Nos sincères remerciements vont également à **M<sup>r</sup> ABD ALBAKI**, qui nous a permis de travailler au sein du laboratoire de Chimie de l'Institut de Technologie.*

*Un grand **MERCI** au Chef de Département de Sciences de la Matière, **M<sup>me</sup> HALEM Zohra**, et le responsable des laboratoires **M<sup>me</sup> HAMANI Sihem**. Merci pour votre aide précieuse.*

*Nous exprimons notre gratitude et nos remerciements à **M<sup>me</sup> BAHAR Samia**, ingénieur du laboratoire de Biologie, Université de Bouira pour toute l'aide et l'appui qu'elle nous a apportés pour la réalisation des tests antibactériens.*

*Nous souhaitons exprimer nos plus vifs remerciements au Directeur de l'Unité de Recherche Matériaux- Procédés et Environnement, **UMBB-Boumerdès**, et au Directeur du laboratoire: Revêtement, Matériaux et environnement, **UMBB-Boumerdès** pour les différentes analyses effectuées. Merci énormément.*

*Nos remerciements vont également à nos adorables familles pour leur soutien et leurs encouragements dans les moments difficiles. Merci de nous donner la force et la confiance pour poursuivre nos études supérieures et préparer ce mémoire.*

*Nous remercions du fond du cœur nos amis et nos camarades pour tous leurs conseils et aides.*

*A tous ceux que nous ne n'avons pas cités, qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.*



## Dédicaces

*Je dédié ce modeste travail à :*

*Ma très **chère mère**, lumière de ma vie, source d'amour, de tendresse et de soutien éternel.*

*Mon cher mari **Mohamed**, qui m'a encouragé et soutenu du début jusqu'à la fin.*

*Mes deux chers enfants **Amine** et **Adem**.*

*Mon binôme **Nabila** et sa famille.*

*Mes très chères amies : **Samia**, **Nassima**, **Rachida** et **Aicha**.*

*Tous les ingénieurs de laboratoires de l'Institut de Technologie.*

*Toutes mes amies qui me connaissent de près ou de loin.*

*Ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin et qui m'ont toujours souhaités la réussite et le  
bonheur.*

*A toute la promotion 2021/2022.*



***HAMDY Tassadit***

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*La lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie, source de sacrifices, d'amour et de confiance, **ma mère**, qui m'a apportée son appui durant toutes mes années d'étude.*

*Mon honorable **père**, qui m'a appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, qui représente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.*

*Mon cher frère **Ali**.*

*Mes très chère sœurs : **Fadhila, Linda; Fariza**, leurs familles et leurs petits : **Anfal, Housam, Mazin, Younes, Aylin et Oussama**.*

*Mon cher époux **Adel**, les mots ne peuvent pas résumer ma reconnaissance et mon amour à ton égard, ma belle-famille **ADDAR**.*

*Tous mes camarades du Master, Génie Chimique, plus précisément, mon binôme, mon amie et ma deuxième sœur, **HAMDI Tassadit**.*

*Tous ceux qui me sont chers.*



***KhABER Nabila***

## Résumé

Ce travail a pour but d'élaborer des biofilms alimentaires par la méthode « casting » à partir d'un biopolymère, l'amidon. Les films préparés sont plastifiés par du glycérol. Une molécule bioactive, le thymol est incorporé les propriétés antioxydantes et antibactériennes des films d'amidon.

La caractérisation des films par les différentes techniques a révélé que les films ont de meilleures propriétés. En effet, l'ajout de thymol qui a des activités antioxydants et antibactériennes a amélioré légèrement les propriétés mécaniques. L'efficacité des films élaborés est confirmée par les tests d'application sur quelques aliments.

**Mots clés :** Biofilms, amidon, thymol, propriétés mécaniques, antioxydant, antibactérien.

## Abstract

This work aims to develop food biofilms by the "casting" method from a biopolymer, starch. The prepared films are plasticized with glycerol. A bioactive molecule, thymol is incorporated into the starch films for antioxidant and antibacterial properties.

The characterization of the films by the different techniques revealed that the films have better properties. Indeed, the addition of thymol which has antioxidant and antibacterial activities slightly improved the mechanical properties. The effectiveness of the films developed is confirmed by application tests on a few foods.

**Key words:** Biofilms, starch, thymol, mechanical properties, antioxidant, antibacterial.

## المخلص

يهدف هذا العمل إلى تطوير الأغشية الحيوية الغذائية عن طريق طريقة الصب من البوليمر الحيوي النشا يتم دمج الثيمول وهو جزء نشط بيولوجيا في الخصائص يتم تلدين الأفلام المحضرة بالجسرين اظهر توصيف الأفلام بتقنية المختلفة أن الأفلام لها خصائص مضادة للأكسدة والبكتريا لأغشية النشا في الواقع فان إضافة الثيمول الذي يحتوي علي أنشطة مضادة للأكسدة ومضاد للبكتريا أدى إلي خصائص أفضل لأغشية النشا تم التأكيد ذلك من خلل التطبيق علي بعض

الأطعمة.

## Table de matières

<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des tableaux</i>	
<i>Liste d'abréviations</i>	
<i>Introduction générale</i> .....	1
<i>Références bibliographiques</i>	

### Chapitre I

#### *Synthèse bibliographique*

<b>I.1.1.</b> Définition .....	3
<b>I.1.2.</b> Classification .....	3
<b>I.2.</b> Biopolymères (polymères naturels) .....	4
<b>I.2.1.</b> Définition de biopolymères .....	4
<b>I.2.2.</b> Classification des biopolymères .....	5
<b>I.2.3.</b> Caractéristiques des biopolymères .....	6
<b>I.2.4.</b> Domaines d'application des biopolymères .....	7
<b>I.2.5.</b> Avantages et inconvénients des biopolymères .....	8
<b>I.3.</b> Amidon .....	9
<b>I.3.1.</b> Présentation .....	9
<b>I.3.2.</b> Structure chimique de l'amidon .....	10
<b>I.3.3.</b> Propriétés de l'amidon .....	12
<b>I.4.</b> Bio emballages alimentaires .....	13
<b>I.4.1.</b> Définition .....	14
<b>I.4.2.</b> Interactions entre l'emballage et l'aliment .....	14
<b>I.4.3.</b> Procédés de préparation des films à base de biopolymères .....	16
<b>I.5.</b> Additifs .....	17
<b>I.5.1.</b> Plastifiants .....	18
<b>I.5.2.</b> Thymol .....	18

*Références bibliographiques*

### Chapitre II

#### *Matériaux et méthodes*

<b>II.1.</b> Matériaux utilisés .....	21
<b>II.1.1.</b> Amidon .....	21
<b>II.1.2.</b> Glycérol .....	21
<b>II.1.3.</b> Thymol .....	22
<b>II.1.4.</b> Produits chimiques .....	22
<b>II.1.5.</b> Milieux de culture .....	23
<b>II.2.</b> Protocoles expérimentaux .....	23
<b>II.2.1.</b> Préparation des films d'Amidon .....	23
<b>II.3.</b> Techniques de caractérisation .....	25
<b>II.3.1.</b> Épaisseur des films .....	25

<b>II.3.2.</b> Spectroscopie UV-visible .....	25
<b>II.3.3.</b> Spectrométrie Infrarouge en mode ATR .....	26
<b>II.3.4.</b> Analyse Thermogravimétrique (ATG) .....	27
<b>II.3.5.</b> Analyse Différentielle Calorimétrique à Balayage (DSC) .....	27
<b>II.3.6.</b> Tests mécaniques.....	28
<b>II.3.7.</b> Chromatographie sur Couche Mince (CCM) .....	30
<b>II.4.</b> Tests biologiques .....	31
<b>II.4.1.</b> Évaluation de l'activitéantioxydante.....	31
<b>II.4.2.</b> Évaluation de l'activité antibactérienne.....	33
<b>II.4.2.1.</b> Préparation de l'inoculum .....	33
<b>II.4.2.2.</b> Test.....	33
<b>II.5.</b> Application.....	34

*Références bibliographiques*

### **Chapitre III**

#### ***Résultats et discussion***

<b>III.1.</b> Caractérisation structurale par spectroscopie IR-ATR .....	35
<b>III.2.</b> Propriétés optiques.....	36
<b>III.3.</b> Tests mécaniques .....	37
<b>III.4.</b> Stabilité Thermique par ATG.....	38
<b>III.5.</b> Transitions Thermiques par DSC.....	40
<b>III.6.</b> Chromatographie sue Couche Mince (CCM).....	41
<b>III.7.</b> Activité antioxydante .....	42
<b>III.7.1.</b> Observation visuelle .....	42
<b>III.7.2.</b> Pourcentage d'inhibition de DPPH .....	43
<b>III.8.</b> Activité antimicrobienne .....	43
<b>III.9.</b> Application des films élaborés .....	44

*Références bibliographiques*

<i>Conclusion générale</i> .....	46
----------------------------------	----

## Liste des figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1:</b>	Classification des polymères biodégradables .....	6
<b>Figure I.2:</b>	Différentes sources d'amidon .....	9
<b>Figure I.3:</b>	Structure chimique de l'amidon .....	10
<b>Figure I.4:</b>	Structure moléculaire de l'amylose .....	10
<b>Figure I.5:</b>	Structure moléculaire de l'amylopectine .....	11
<b>Figure I.6:</b>	Différents types d'interaction entre la matrice alimentaire et l'emballage plastique .....	14
<b>Figure I.7:</b>	Procédé d'extrusion .....	16
<b>Figure I.8:</b>	Mise en forme des films par voie humide ( <i>casting</i> ).....	17
<b>Figure I.9:</b>	Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	18
<b>Figure I.10:</b>	Structure chimique du glycérol.....	18
<b>Figure I.11:</b>	Formule structurale du thymol.....	20

### Chapitre II

<b>Figure II.1:</b>	Poudre d'amidon.....	21
<b>Figure II.2:</b>	Poudre de thymol.....	22
<b>Figure II.3:</b>	Étapes d'élaboration des films d'amidon.....	24
<b>Figure II.4:</b>	Micromètre numérique.....	25
<b>Figure II.5:</b>	Spectromètre UV/visible (6850 UV/Vis, JENWAY).....	26
<b>Figure II.6:</b>	Spectromètre infrarouge ATR (Jasco modèle FT/IR- 4200).....	26
<b>Figure II.7:</b>	Appareil TGA Q 500.....	27
<b>Figure II.8:</b>	TA Instruments Q100 DSC.....	28
<b>Figure II.9:</b>	Machine de traction Zwick/Roell.....	30
<b>Figure II.10:</b>	Éprouvettes utilisées pour les essais de traction.....	30
<b>Figure II.11:</b>	Phase d'élution.....	31
<b>Figure II.12:</b>	Réduction du radical DPPH.....	32
<b>Figure II.13:</b>	Repiquage des souches.....	33
<b>Figure II.14:</b>	Test antibactérien par la méthode de Volatilisation.....	34



**Figure II.15:** Test d'application des films d'amidon sur des aliments..... 34

**Chapitre III**

**Figure III.1:** Spectres ATR des films d'amidon..... 35

**Figure III.2:** Photographie des films d'amidon..... 36

**Figure III.3:** Spectres UV-visible des films d'amidon..... 37

**Figure III.4:** Thermogrammes **(a)** ATG et **(b)** (ATG) des films d'amidon..... 39

**Figure III.5:** Aperçu de la plaque de CCM après révélation..... 41

**Figure III.6:** Photographie des extraits de films d'amidon..... 42

**Figure III.7:** Activité antibactérienne des films d'amidon..... 44

**Figure III.8:** Apparence des aliments après 8 jours de conservation à l'air libre.... 45

## Liste des tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau I.1:</b>	Caractéristiques des biopolymères.....	7
<b>Tableau I.2:</b>	Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues.....	7
<b>Tableau I.3:</b>	Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques.....	11

### Chapitre II

<b>Tableau II.1:</b>	Caractéristiques d'amidon.....	21
<b>Tableau II.2:</b>	Caractéristiques physico-chimiques du glycérol .....	22
<b>Tableau II.3:</b>	Propriétés de thymol.....	22
<b>Tableau II.4:</b>	Composition des différents films élaborés.....	23

### Chapitre III

<b>Tableau III.1:</b>	Valeurs de l'épaisseur, de l'opacité et des transmittance des films l'amidon.....	37
<b>Tableau III.2:</b>	Valeurs des paramètres mécaniques des films l'amidon.....	38
<b>Tableau III.3:</b>	Paramètres thermogravimétriques des films d'Amidon.....	40
<b>Tableau III.4:</b>	Valeurs des $T_g$ et $T_f$ des films d'amidon.....	41
<b>Tableau III.5:</b>	Activité d'inhibition du radical DPPH des films à base d'amidon contenant le thymol.....	43

## Liste des abréviations

- Am NP** : Amidon non plastifié.
- Am P** : Amidon plastifié.
- Am P/Th** : Amidon plastifié incorporé avec thymol.
- ATCC** : American Type Culture Collection.
- ATG** : Analyse thermogravimétrique.
- ATR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- DPPH** : 1,1-diphényl-1-picrylhydrazyle.
- DPPH-H** : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine.
- DRX** : Diffractiom des Rayons x.
- DSC** : Calorimétrie à balayage différentiel.
- E. Coli** : Escherichia coli.
- IR** : Infrarouge.
- M** : Masse moléculaire.
- Min** : Minute.
- PHA** : Poly hydroxylalcanoate.
- PHB** : Polyhydroxy butyrate.
- PHBV** : Polyhydroxyl butyrate-co-hydroxyvalérate.
- PHV** : Polyhydroxyvalérate.
- PLA** : Polyacide lactique.
- CCM** : Chromatographie sur Couche Mince.
- Staph** : Staphylocoques.
- Tg** : Température de transition vitreuse.
- Tr** : Tour.
- UFC/mL** : Unité Formant Colonie/ millilitres.
- Uv-visible** : Ultra violet visible.



## **Introduction générale**

## **Introduction générale**

L'étude des emballages biodégradables d'origine renouvelable est une des voies à développer pour limiter la pollution tant visuelle que chimique. Les efforts de recherche et d'innovation dans le domaine des emballages des aliments ont essentiellement porté sur les matériaux verts. Ainsi, les biopolymères tels que les polysaccharides, les protéines et les lipides, ont été reconnus comme des technologies prometteuses pour leur applicabilité en tant qu'emballages respectueux de l'environnement afin de répondre aux exigences industrielles, aux souhaits des consommateurs en maintenant la sécurité alimentaire [1,3]. Les matériaux d'emballage à base de biopolymères naturels sont de plus en plus populaires en raison de leur respect de l'environnement, non toxiques, biodégradables, et compostables biocompatibles [4,5].

Un autre concept est apparu pour compléter les emballages classiques qui a un rôle passif dans la conservation des aliments, est l'incorporation des agents antimicrobiens [6,7] et antioxydants [8,10] destinés à être libérés dans les denrées alimentaires. Ces emballages sont capables d'étendre la durée de conservation et/ou à maintenir ou améliorer les conditions des aliments emballés en agissant sur leur environnement. Le thymol, l'un des principaux composés des huiles essentielles de thym, a reçu une attention considérable en tant qu'agent antimicrobien et antioxydant efficace en augmentant la biosécurité des aliments emballés [11,13].

L'objectif de ce travail est d'élaborer et de caractériser des biofilms biodégradables à base d'un biopolymère, l'amidon, plastifié par le glycérol additionné à une molécule antioxydante et antibactérienne (le thymol).

Ce manuscrit est structuré en trois chapitres.

**Le premier chapitre** présente une étude bibliographique portant sur les polymères biodégradables. Les biopolymères sont brièvement décrits dans ce premier chapitre, en se focalisant sur les principales caractéristiques et propriétés de l'amidon. Ce chapitre se termine par des définitions des emballages et des données sur les additifs utilisés.

**Le deuxième** est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Puis, la méthode d'élaboration des films d'amidon sera décrite en détail. Enfin, les techniques de caractérisation mécanique, optique et thermique et les

techniques utilisées pour l'évaluation de propriétés antioxydantes, de l'activité antibactérienne et le test d'application des films élaborés seront présentées.

**Le troisième chapitre** de ce manuscrit portera sur l'analyse des résultats obtenus ainsi qu'à leur interprétation.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail.

## Références bibliographiques

- [1] K. Van de Velde, P. Kiekens. « *Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications* ». *Polymer Test*. 21, 433–442. (2002).
- [2] A. D. Martino, M. Sittinger, M. V. Risbud. « *Chitosan: a versatile biopolymer for orthopaedic tissue engineering* ». *Biomaterial*, 26, 5983–5990. (2005).
- [3] M. Rinaudo. « *Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials* ». *PolymInt*. 57(3), 397–430. (2008).
- [4] Ali, A.; Ahmed, S. « *Recent advances in edible polymer based hydrogels as a sustainable alternation to conventional polymers* ». *Food Chem.*, 66, 6940–6967. (2018).
- [5] Cazón, P.; Velazquez, G.; Ramírez, J.A.; Vázquez, M. « *Polysaccharide-based films and coatings for food packaging* » A review. *Food Hydrocoll*, 68, 136–148.( 2017).
- [6] Motelica, L.; Fikai, D.; Fikai, A.; Oprea, O.C.; Kaya, D.A.; Andronescu,E.« *Biodegradable Antimicrobial Food Packaging* ». *Trends and Perspectives Foods*. 9, 1438. (2020).
- [7] Yildirim, S.; Röcker, B.; Pettersen, M.K.; Nilsen-Nygaard, J.; Ayhan, Z.; Rutkaite, R.; Radusin, T.; Suminska, P.; Marcos, B.; Coma, V. « *Active Packaging Applications for Food. Compr.Rev* » . *Food Sci. Food Saf*. 17, 165–199. (2018).
- [8] Moreirinha, C.; Vilela, C.; Silva, N.H.C.S.; Pinto, R.J.B.; Almeida, A.; Rocha, M.A.M.; Coelho, E.; Coimbra, M.A.; Silvestre, A.J.D.; Freire, C.S.R. « *Antioxidant and antimicrobial films based on brewers spent grain arabinoxylans, nanocellulose and feruloylated compounds for active packaging* » . *Food Hydrocoll*.108, 105–136. (2020).
- [9] López-de-Dicastillo, C.; Hernández-Muñoz, P.; Catalá, R.; Gavara, R. « *Advances in antioxidant active food packaging* ». *Trends Food Sci. Technol*. 35, 42–51. (2014).
- [10] Hyun-Ju Yang a, Ji-Hyeon Lee a, MisunWonb, Kyung Bin Song. « *Antioxidant activities of distiller dried grains with solubles as protein films containing tea extracts and their application in the packaging of pork meat* ». *Food Chemistry* 196.174–179. (2016).
- [11] Inam u Nisa1 & Bilal Ahmad Ashwar1 &Asima Shah1 &Adil Gani1 &Asir Gani2 & Farooq Ahmad Masoodi. « *Development of potato starch based active packaging films loaded with antioxidants and its effect on shelf life of beef* ». *J Food Sci Technol* ,52(11),7245–7253. (2015).
- [12] Ludmila Motelica 1, DenisaFikai, Ovidiu Cristian Oprea, Anton Fikai and E.caterina Andronescu, « *Smart Food Packaging Designed by Nanotechnological and Drug Delivery Approaches* ». (2020).
- [13] Ivana Lukic, Jelena Vulic, JasnaI vanovic. « *Antioxidant activity of PLA/PCL films loaded with thymol and/or carvacrol using CO<sub>2</sub> for active food packaging. Food Packaging and Shelf Life* ». 100578. (2020).



## *Chapitre I*

### *Synthèse bibliographique*



## I.1. Polymère

### I.1.1. Définition

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquelles sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne [1].

### I.1.2. Classification

Suivant leurs propriétés thermomécaniques et physiques on distingue trois grandes familles de polymères : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

#### ➤ Polymères thermoplastiques

Ce sont des polymères possédant des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes [2]. Les polymères peuvent alors glisser les uns par rapport aux autres, le matériau est malléable. Quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent la forme du récipient dans lequel ils étaient. A température ambiante, la plupart des thermoplastiques sont solides. Quand on réchauffe un thermoplastique, les liaisons sont à nouveau rompues et on peut le recycler [3].

#### ➤ Polymères thermodurcissables

Les monomères de départ subissent une transformation chimique au cours de leur chauffage, de leur refroidissement ou l'action de durcissement pour développer de nombreuses liaisons chimiques solides et tridimensionnelles [2]. Ces liaisons ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé (c'est la réticulation). Ces plastiques prennent une forme définitive au premier refroidissement : ils ne se ramollissent plus, en raison de ces liaisons très résistantes qui empêchent tout glissement entre les polymères. Ce durcissement est irréversible à des fortes températures, les thermodurcissables se dégradent et brûlent (carbonisation). Si les polymères fabriqués sont des chaînes régulières et symétriques, le thermodurcissable peut former des fibres formant des tissus extrêmement solides (nylon, polyester, Kevlar,...) [4].

### ➤ Polymères élastomères

Les élastomères sont caractérisés par leur grande déformabilité (6 à 8 fois leur longueur initiale). Ils sont obtenus à partir de polymères linéaires caractérisés par des liaisons extrêmement faibles. Ces polymères sont donc des liquides très visqueux. Pour être utilisés comme caoutchouc, des liaisons pontales (nœuds de réticulation) doivent être introduites entre les chaînes, conférant ainsi aux matériaux une structure tridimensionnelle qui assure la réversibilité de la déformation mécanique [5].

## I.2. Biopolymères (polymères naturels)

La diminution de la ressource fossile, non renouvelable, ainsi que la forte augmentation du prix du baril de pétrole ont poussé le développement d'une nouvelle génération de matériaux plus respectueux de l'environnement : les biopolymères et les polymères biodégradables. Ces matériaux peuvent être classés selon deux critères principaux : leur origine renouvelable et/ou leur caractère biodégradable. Le challenge de la communication sur ces matériaux est de distinguer au mieux les aspects origine et fin de vie (issus de ressources renouvelables et compostables) actuellement trop souvent mal interprétés [6].

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux ou par les microorganismes.

La famille la plus importante est celle des polysaccharides (glucides) comme l'amidon (pomme de terre, maïs, blé.), la cellulose (paroi cellulaire végétales), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées). Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issues des oléagineux (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), ou des tissus animaux (collagène, gélatine, caséine).

### I.2.1. Définition de biopolymères

Les biopolymères sont des matériaux biodégradables capables de se dégrader par attaque microbienne (micro-organismes) [3]. En fonction des conditions de dégradation (aérobie ou anaérobie) et du milieu, le matériau se décompose en H<sub>2</sub>O, en composés inorganiques, en CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub> et en une nouvelle biomasse.

## I.2.2. Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être regroupés en deux catégories, en fonction de l'origine des matières premières et des voies de synthèse: les biopolymères issus de l'industrie pétrochimique et les biopolymères issus de ressources renouvelables [7].

### A. Biopolymères issus de ressources renouvelables

Ces biopolymères sont une réponse élégante et innovante pour remplacer les produits dérivés du pétrole et s'adaptent à une démarche de développement durable réel. Trois grands groupes composent ce type de biopolymères : les biopolymères d'origine bactérienne, les biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie et les biopolymères issus de la biomasse.

#### ➤ Biopolymères d'origine bactérienne

Ils sont issus de la fermentation microbienne qui consiste en la fabrication « *in situ* » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées dans des conditions de fermentation, les matières fermentescibles étant principalement des sucres et l'amidon. Parmi ces biopolymères, on a le polyhydroxylalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV).

#### ➤ Biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie

Encore appelés polymères synthétiques ou chimio-synthétiques, ils sont obtenus par voie fermentaire, par polymérisation de monomères issus de produits agricoles. Le plus connu est le poly acide lactique (PLA) qui est obtenu par polymérisation des molécules d'acide lactique, elles mêmes obtenues par la fermentation bactérienne des ressources renouvelables (l'amidon par exemple).

#### ➤ Biopolymères issus de la biomasse

Ce sont des matériaux extraits de la biomasse (végétaux, animaux et micro-organismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre, ...), la cellulose, la lignine, le chitosane (chitine des crustacées) en constituent la famille la plus importante. Une autre famille est constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine), et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten, zéine).

**B. Biopolymères issus de la pétrochimie**

Ce sont des polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles. Dans cette catégorie, on a des matériaux biofragmentables, des matériaux fragmentables et des matériaux biodégradables [8].

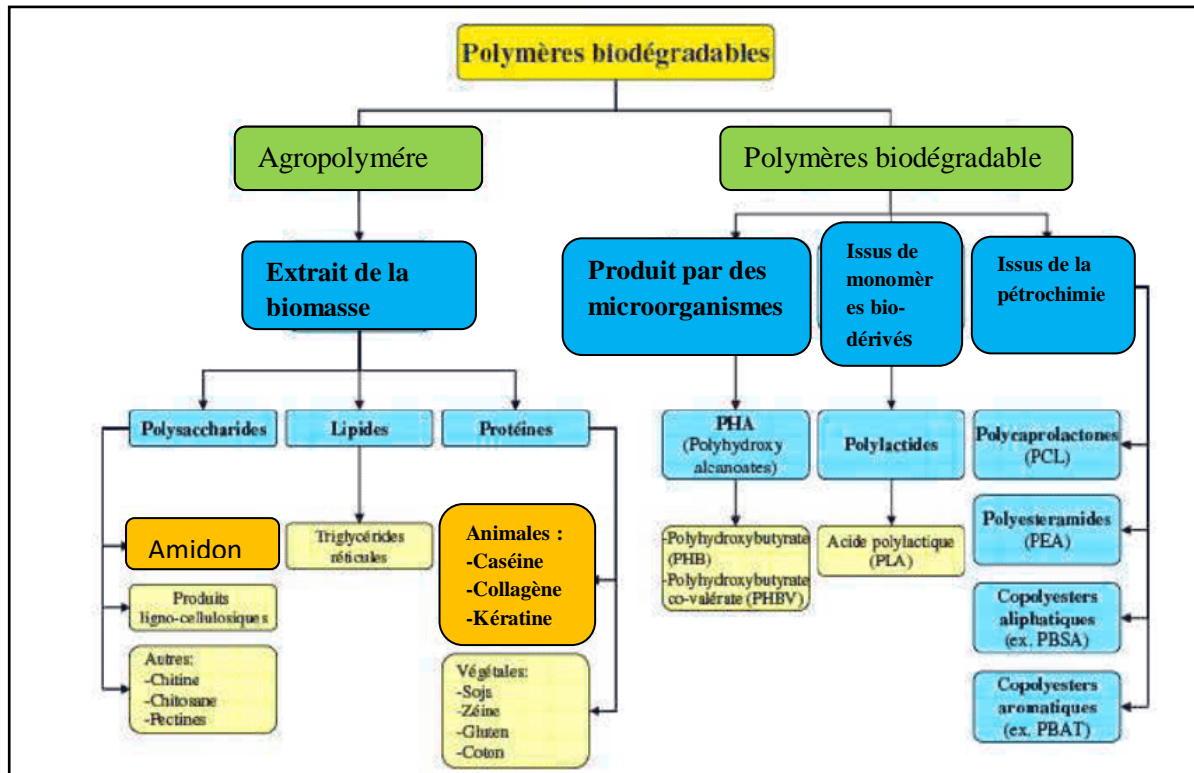


Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables [9].

**I.2.3. Caractéristiques des biopolymères**

Dans le **tableau I.1** sont présentées les principales caractéristiques des polymères biodégradables.

Malgré les multiples avantages que présentent les biopolymères naturels (excellente biodégradabilité, absence de polluants toxiques, renouvelable,...) par rapport aux polymères synthétiques, ils présentent un mauvais recyclage et sont encore très chers [7].

**Tableau I.1 : Caractéristiques des biopolymères.**

<b>Composition</b>	<b>Polymères biodégradables</b>
Exemple	Polymères naturels à base de cellulose, à base d'amidon, <i>etc.</i>
Biodégradabilité	Excellente.
Photo-dégradabilité	Peut contribuer à la biodégradabilité.
Prix	Très cher actuellement mais s'améliorent avec les capacités de production
Propriétés physiques et mécaniques	Bonnes et variables selon les applications
Pendant la combustion	Des polluants toxiques ne devraient pas être produits
Compostabilité	Majoritairement compostables.
Dans les décharges	Instables. Des polluants et des effluents toxiques ne devraient pas être produits
Recyclage	Plutôt mauvais, mais peut être amélioré
Matière première	Renouvelable

#### **I.2.4. Domaines d'application des biopolymères**

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles (**tableau I.2**) dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole par des composés biodégradables [6].

**Tableau I.2 : Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues.**

<b>Biopolymères</b>	<b>Propriétés particulières</b>	<b>Applications ciblées</b>
Polymères à base d'amidon	Antistatique, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anticondensation, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide

Les biopolymères montrent une grande demande sur le marché. L'industrie représente le plus grand champ d'application de ces matériaux, et parmi ces applications on cite [10]:

- L'emballage ;
- L'automobile ;
- L'installation électrique et électronique ;
- L'industrie biomédicale ;
- Le bâtiment et la construction ;
- Les textiles ;
- L'agriculture.

### **I.2.5. Avantages et inconvénients des biopolymères**

#### **❖ Avantages**

Les biopolymères présentent plusieurs avantages, parmi eux on cite les suivants [10,11]:

- Les biopolymères sont renouvelable, compostable et contribuent à réduire la pollution de l'environnement.
- Réduction de l'empreinte carbone.
- Les biopolymères génèrent moins d'émissions de gaz à effet de serre et ne contiennent pas de toxines.
- Les biopolymères tels que le polyéthylène téréphtalate biosourcé sont similaires aux plastiques (polymères) à base de fossiles et peuvent être recyclés de la même manière que le plastique classique.
- Les biopolymères biosourcés à la fin de leur vie, lorsque le recyclage n'est plus une option, ces matériaux peuvent être brûlés pour produire des énergies renouvelables et /ou être utilisés pour fabriquer des biocarburants.
- Les biopolymères contribuent à l'augmentation de la fertilité de sols, la faible accumulation de matières plastiques dans l'environnement et la réduction du coût des déchets générés.

#### **❖ Inconvénients**

- **Problème de recyclage**

Le matériau biopolymères pourrait contaminer le processus de recyclage. Par exemple, en travaillant avec les rayons infrarouges en système de séparation des déchets, les bioplastiques

ne peuvent être séparés, d'où ils seront contaminés en présence des matières plastiques conventionnelles.

- **Réduction des matières premières**

Les biopolymères produits à partir de sources renouvelables pourraient réduire les réserves de matières premières. En outre, afin de réduire la consommation d'énergie lors de la production de biopolymères et la concurrence potentielle avec les ressources agricoles pour les aliments et aussi pour fournir des sources supplémentaires de matières premières, l'exploitation des sous-produits alimentaires est également la tendance actuelle [12].

### I.3. Amidon

#### I. 3.1. Présentation

L'amidon est un polysaccharide présent naturellement dans les céréales, les tubercules, les légumineuses et les racines. D'une manière générale, ce glucide est l'une des principales sources d'énergie de l'alimentation humaine et animale. Il possède beaucoup de propriétés physiques et chimiques qui le différencient d'autres ingrédients alimentaires, ce sont ces propriétés qui lui donnent sa grande diversité d'application [13].



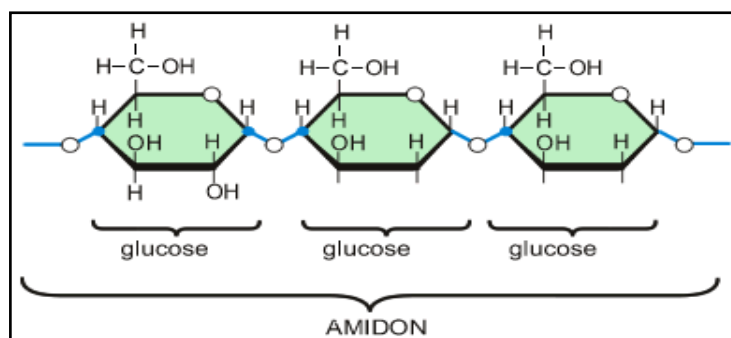
*Figure I.2: Différentes sources d'amidon [14].*

L'amidon est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant, matières sucrantes. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile, etc. Il

est également devenu ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques renouvelables et biodégradables [15].

### I.3.2. Structure chimique de l'amidon

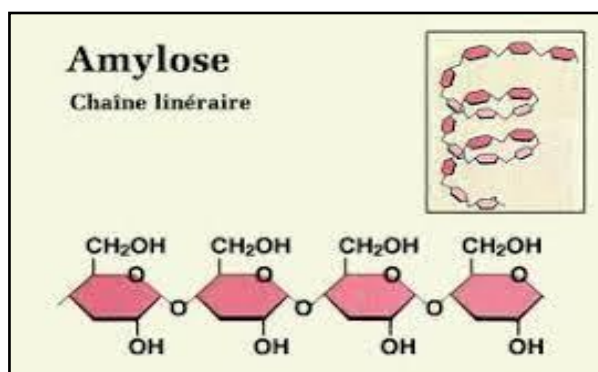
L'amidon est un homopolymère du D-glucose. Il est formé de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est une molécule quasi linéaire tandis que l'amylopectine est ramifiée. Il faut noter que l'amidon contient également des composants mineurs (lipides, protéines et minéraux) dont les teneurs varient avec l'origine botanique et la technologie d'extraction. La teneur en amylose varie également avec l'origine botanique de l'amidon entre 13 % et 35 %. L'amidon se présente sous forme de granules de taille variant de 1 à 100  $\mu\text{m}$  qui ont une structure semi cristalline qui résulte de l'organisation spatiale des macromolécules d'amylopectine et d'amylose.



**Figure I.3 :** Structure chimique de l'amidon [14].

#### ➤ Amylose

Elle constitue environ 25% de l'amidon. C'est une molécule formée d'environ 600 à 1000 molécules de glucose en chaînes linéaires et des degrés de polymérisation de 300-5000. Sa structure moléculaire est représentée sur la **figure I.4** [16]:



**Figure I.4:** Structure moléculaire de l'amylose [16].



### ➤ Amylopectine

Elle constitue environ 75% de l'amidon. C'est une molécule qui a un aspect buissonnant du fait de ramifications qui se branchent sur une fonction  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , approximativement tous les 25 motifs. La chaîne totale peut faire entre 10 000 et 100 000 résidus glucoses et le degré de polymérisation varie entre 9600 et 15900. Sa structure moléculaire est représentée sur la figure I.5 [12]:

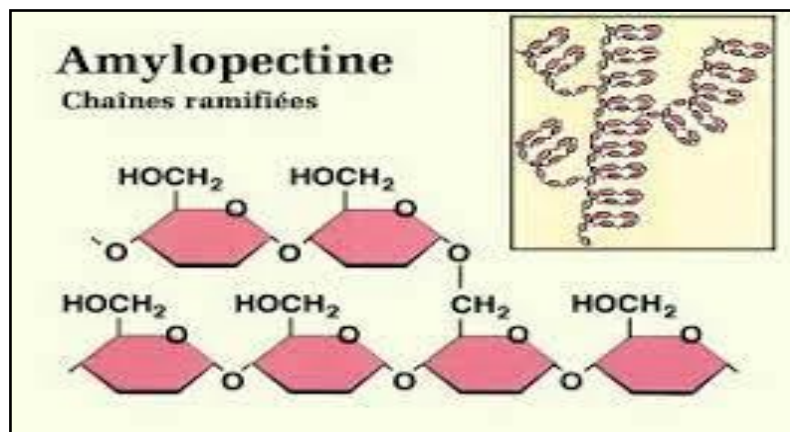


Figure I.5: Structure moléculaire de l'amylopectine [16].

La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (voir Tableau I.3).

Tableau I.3: Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques [17].

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

L'amidon se présente sous forme de granules de taille variant de 1 à 100  $\mu\text{m}$  ; ces granules ont une structure semi-cristalline qui résulte de l'organisation spatiale des macromolécules d'amylopectine et d'amylose [18].

### **I.3.3. Propriétés de l'amidon**

#### **❖ Cristallinité**

La majorité des amidons sont des matériaux semi-cristallins de degré de cristallinité de 15 à 45% selon le rapport Amylose / Amylopectine (généralement de 20-25% / 75-80%).

Les régions cristallines sont formées par chaînes ramifiées courtes dans l'amylopectine pendant que l'amylose et les points de ramification de l'amylopectine forment les régions amorphes.

En effet, la nature semi-cristalline des amidons natifs a été mise en évidence par diffraction des rayons X [19]. Il s'est avéré que les chaînes macromoléculaires de l'amidon de maïs s'organisent en double hélice gauche à 6 unités glucose par tour. Cette structure est stabilisée par des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogènes. Ces doubles hélices s'organisent pour former des cristallites. Pour l'amidon de maïs, les cristallites sont formées par des hélices d'amylopectine [20].

#### **❖ Solubilité**

Les granules d'amidon ne sont pas solubles dans l'eau froide car les liaisons hydrogènes maintiennent les chaînes d'amidon ensemble. Cependant, lorsque l'amidon est chauffé dans l'eau, la structure cristalline est perturbée et les molécules d'eau interagissent avec les groupements hydroxyle de l'amylose et de l'amylopectine, ce qui entraîne une solubilisation partielle.

Chauffer les suspensions d'amidon en excès d'eau à des températures comprises entre 65 et 90°C permet de gonfler la graine par pénétration de l'eau dans celle-ci, c'est un processus de gélatinisation irréversible a lieu [21]. Pour obtenir une solution homogène de la solution filmogène d'amidon, il est nécessaire de continuer à gélatiniser les granules dans un excès d'eau (> 90% w/w). Ce processus casse la matrice d'amylopectine et libère l'amylose. Ces changements se produisent parce que l'eau diffuse à travers les granules favorisant la fusion des cristallites d'amidon. Le processus de gélatinisation est très complexe et il est nécessaire pour obtenir une solution homogène pendant la préparation du film [22].

### ❖ Propriétés barrières

Les films d'amidon ont d'excellentes propriétés barrière à l'oxygène en raison de leur structure en réseau. Hautement ordonnée par les liaisons l'hydrogènes dans laquelle l'amylose et l'amylopectine, forment des régions cristallines et non cristallines, sont en couches alternées.

Les films à base d'amidon présentent certains inconvénients par rapport aux polymères synthétiques conventionnels. Bien que ces films soient des matériaux hydrophiles qu'ils soient sensible à l'humidité, les films d'amidon à structure cristalline plus élevée sont moins sensibles [23, 24]. L'amidon de maïs présente une structure cristalline élevé avec un taux de cristallinité qui varie de 38-43% (par DRX) [25].

### ❖ Propriétés mécaniques

La résistance à la traction est relativement élevée mais le pourcentage d'allongement est faible, ce qui entraîne de mauvaises propriétés mécaniques. Cet inconvénient est dû aux régions amorphes formées par l'amylose. C'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter un plastifiant pour surmonter la fragilité du film causée par des forces intermoléculaires étendues, en améliorant ainsi la flexibilité du film [26]. De plus, leur sensibilité à l'eau les rend dépendants des conditions dans lesquelles ils sont stockés. La quantité d'eau contenue dans les films modifie de manière très importante la température de transition vitreuse (Tg) et donc les propriétés mécaniques [27].

### ❖ Dégradation

La dégradation de l'amidon se fait par une hydrolyse enzymatique. Les enzymes qui cassent ou hydrolysent l'amidon en sucres simples sont connues sous le nom d'amylases [28,29]. L'amylase, qui agit au hasard sur la chaîne macromoléculaire, est présente dans les plantes et dans les animaux. La salive humaine est riche en amylase, et le pancréas aussi sécrète cette enzyme [30].

## I.4. Bio emballages alimentaires

De nos jours, le secteur de l'emballage est un autre secteur important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets plastiques mais nécessitent toute fois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate aux emballages biodégradables. Ainsi, l'organisation d'une filière de compostage est

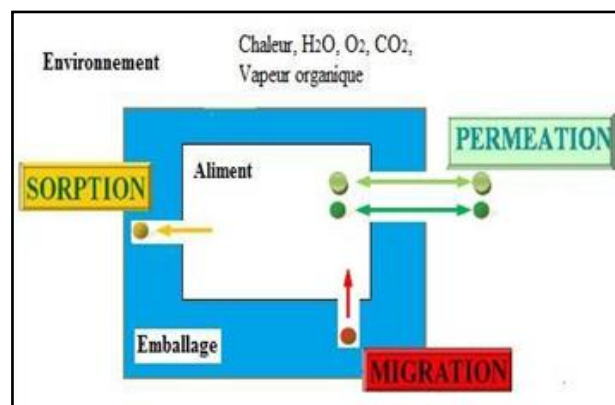
indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradable. En dehors de leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques (**Tableau I.2**). On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes. Trois types de biopolymères, les polylactides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages [31].

#### I.4.1. Définition

On entend par "emballage" tout objet, quelle que soit la nature des matériaux dont il est constitué, destiné à contenir et à protéger des marchandises, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation [32]. C'est un moyen de communication indirect entre les industriels et leurs clients. L'emballage alimentaire ne doit pas présenter de danger pour la santé humaine, ne doit pas modifier les caractéristiques organoleptiques des aliments et ne doit pas altérer la composition des aliments.

#### I.4.2. Interactions entre l'emballage et l'aliment

Les phénomènes décrits ci-dessous (**Figure I.6**), concernent beaucoup plus les emballages plastiques qui constituent une part croissante du marché de l'emballage. Les caractéristiques du ou des matériaux constitutifs de l'emballage conditionnent ses fonctions, et doivent donc permettre de ralentir l'évolution physico-chimique et microbienne du produit alimentaire.



**Figure I.6:** Différents types d'interaction entre la matrice alimentaire et l'emballage plastique [33].

➤ **Perméation**

La perméation décrit le phénomène de solubilisation-diffusion de molécules volatiles venant de l'aliment et (ou) de l'extérieur (gaz comme O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, He, vapeurs d'eau, composés d'arôme) au travers de l'emballage. Elle nécessite au préalable la sorption des substances concernées (pigments, acides, composés d'arôme,...), elles présentent pour cela une affinité chimique avec la nature polymérique de l'emballage. Ainsi du fait de leur faible masse molaire, la sorption des composés d'arôme dans l'emballage se poursuit par leur diffusion dans le matériau, allant dans certains cas jusqu'à la traversée totale du matériau. La perméation peut ainsi provoquer des pertes d'arômes et donc des modifications des propriétés organoleptiques du produit.

La perméabilité dépend des caractéristiques physiques du matériau, du pénétrant et des conditions du milieu [33].

➤ **Sorption**

La sorption est le transfert de composés de l'aliment vers l'emballage. Ces composés peuvent être des substances volatiles et/ou non volatiles. La sorption des substances non volatiles, comme la graisse et les pigments, affecte l'emballage lui-même, alors que la sorption des substances volatiles affecte directement l'aliment suite à un déséquilibre de la saveur [33].

➤ **Migration**

Le terme migration désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en mg/kg d'aliment ou en mg/dm<sup>2</sup> de surface en contact avec l'emballage [34]. Ce phénomène de migration dépend de la composition du matériau, de sa nature, de sa volatilité, de la concentration de ses molécules mais également de celle de l'aliment [35].

➤ **Résistance mécanique**

Les emballages protègent les produits de chocs extérieurs par leur résistance mécanique, qui dépend de la rigidité du matériau employé, ou par le conditionnement sous gaz [36].

➤ **Propriétés barrières au rayonnement**

Parmi les rayonnements lumineux, ce sont essentiellement les rayons ultraviolets qui ont tendance à dénaturer les produits. Ceux-ci peuvent être préservés par des emballages opaques ou teintés lorsque l'emballage doit rester transparent. Il est également possible d'utiliser des emballages en carton ou en bois [36].

### I.4.3. Procédés de préparation des films à base de biopolymères

Deux technologies de base, à savoir les procédés par voie sèche et les procédés par voie humide, sont utilisées pour la préparation des films à base de biopolymères.

#### a/ Mise en forme par voie sèche

Les procédés de transformation utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques [37]. Parmi ces procédés on trouve:

- **L'extrusion** : C'est un procédé de transformation en continu. Le matériau granulé est introduit dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Le matériau ramolli et homogénéisé est poussé, comprimé puis passe à travers une filière à la sortie de laquelle la mise en forme est faite [37].
- **L'extrusion-soufflage** : Il s'agit d'une extrusion dans laquelle une gaine de polymère formée est dilatée avec de l'air comprimé.
- **Le calandrage** : C'est une technique de fabrication de films plastiques par laminage d'une matière thermoplastique entre plusieurs rouleaux chauffants parallèles.

Le procédé par voie sèche requiert plus d'équipements que le procédé par voie humide et c'est l'approche utilisée dans les procédés industriels. Il conduit généralement à des films moins solubles car il permet la formation d'un réseau à fort enchevêtrement des chaînes polymériques [38].

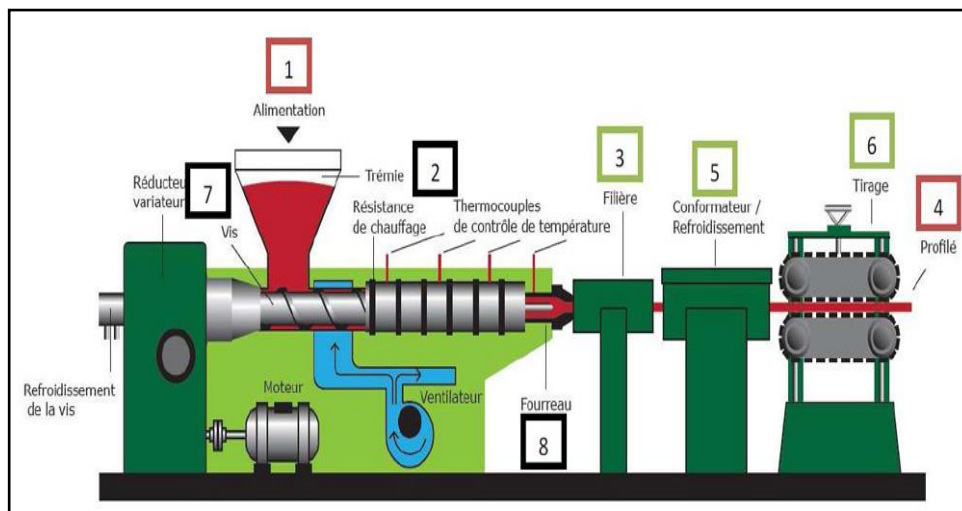
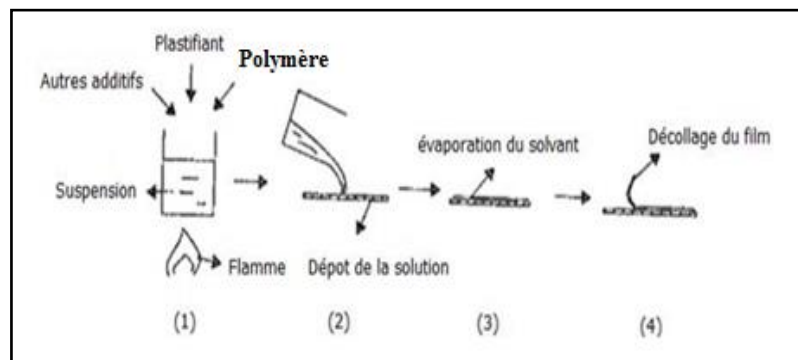


Figure I.7 : Procédé d'extrusion [37].

## b/ Mise en forme par voie humide

Les macromolécules et autres constituants sont solubilisés dans un même solvant (eau, éthanol ou autre solvant organique) qui est ensuite évaporé pour obtenir un film solide. Pour former des films minces, le « *casting* » ou coulage est l'une des méthodes les plus utilisées et les plus simples à réaliser [39].

C'est la méthode du casting qui a été retenue dans le présent travail en raison de sa simplicité de mise en œuvre.



*Figure I.8: Mise en forme des films par voie humide (casting) [40, 41].*

- (1) formulation d'amidon en suspension soumise à l'effet thermique ;
- (2) dépôt de la solution sur une plateforme plane ;
- (3) refroidissement et évaporation du solvant ;
- (4) décoller le film du support.

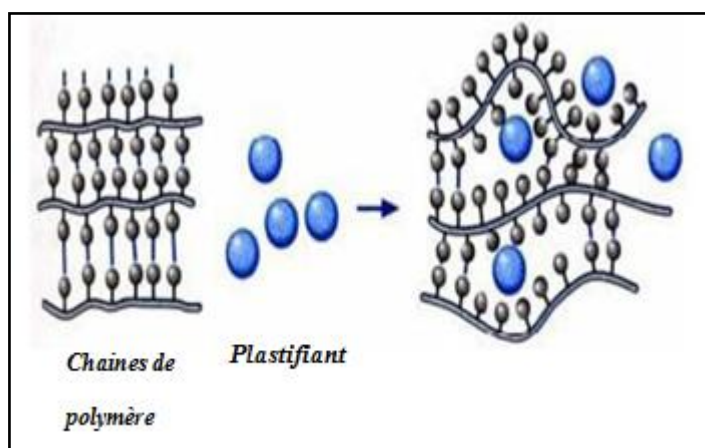
## I.5. Additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur, ajouter des fonctionnalités aux films comme les propriétés antimicrobiennes et antioxydantes. Ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit.

### I.5.1. Plastifiants

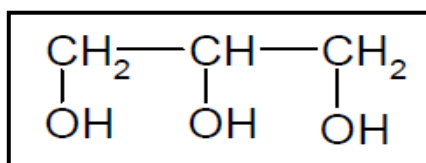
En général, les plastifiants sont les solvants du polymère qui permettent la fusion de la partie cristalline (destruction de la structure granulaire) et augmentent la mobilité des chaînes moléculaires. Ils provoquent une augmentation du volume libre de la structure du polymère ou la mobilité moléculaire d'une matrice polymère et une diminution de la proportion régions cristallines / régions amorphes et un abaissement de la température de transition vitreuse (**T<sub>g</sub>**).

Ce sont des composés de faible poids moléculaire capable de s'insérer entre les chaînes de polymères et de remplacer les interactions intermoléculaires par formation des liaisons hydrogène. Cette nouvelle interaction entre le plastifiant et le polymère donne naissance à un matériau de propriétés mécaniques et barrières améliorées. Parmi les plastifiants les plus courants, on peut citer : Les polyols. Dans la famille des polyols, le plastifiant le plus rencontré dans la littérature est clairement le glycérol. Le pouvoir plastifiant de ce dernier est très bon à faibles températures (~60°C) ; dû à sa faible masse molaire et à son nombre important de groupes hydroxyles par molécule.



**Figure I.9:** Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

Le glycérol, ou la glycérine est sans nul doute le plastifiant organique le plus souvent étudié dans le domaine des biopolymères. Cette molécule est connue depuis très longtemps, car c'est en 1783 que le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele l'isole pour la première fois en faisant bouillir de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb.



**Figure I.10:** Structure chimique du glycérol.



Comme tous les plastifiants, le glycérol diminue la Tg, la viscosité, les modules et les contraintes à la rupture des polymères auxquels il est incorporé, et augmente l'élongation. C'est le cas notamment pour les protéines [42 - 44] et pour l'amidon [45]. Les films d'amidon réalisés par casting sont cassants, rigides et gondolés. Grâce à l'addition de glycérol dans des proportions allant de 20 à 30%, ces films deviennent suffisamment flexibles pour être manipulable [46]. Toutefois, pour des teneurs supérieures à 40% les films deviennent collants, ce qui montre que le glycérol exsude n'est plus intégré à la matrice.

### I.5.2. Thymol

Afin d'améliorer les performances des films l'amidon destinés à l'emballage alimentaire, il est nécessaire d'introduire des molécules bioactives afin de conférer au matériau les propriétés désirées anti-oxydantes et antimicrobiennes.

Les substances bioactives sont des molécules tirées d'une source naturelle biologique (animale ou végétale), ayant des propriétés physico-chimiques bénéfiques (antifongiques, antibactériennes, antioxydantes).

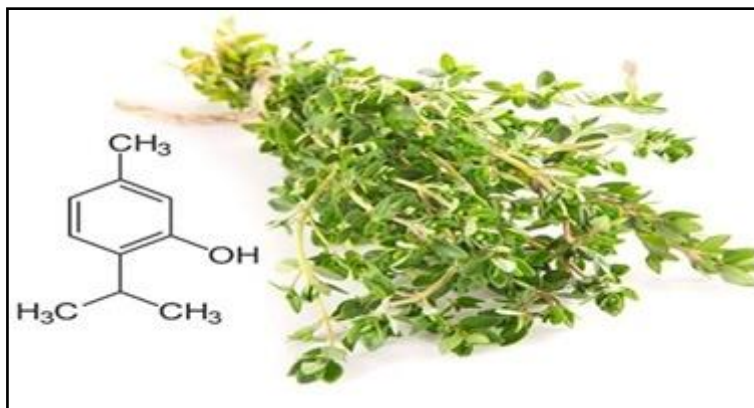
L'incorporation d'antioxydants naturels directement dans le matériau d'emballage est une méthode prometteuse pour améliorer la durée de vie des produits alimentaires.

De nombreuses études se sont intéressées à la composition des huiles essentielles extraites des plantes, particulièrement celles ayant des propriétés antioxydantes et antimicrobiennes [47-51]. Parmi le groupe diversifié des constituants chimiques des huiles essentielles, le thymol, qui exerce une action antioxydante et antimicrobienne bien distinguée.

Le thymol a été choisi pour ces propriétés antimicrobiennes et antioxydantes [52].

Le thymol, appartenant au groupe des terpénoïdes, est un monoterpène cyclique possédant une fonction phénol. Le chimiste Allemand **Caspar Neumann** a extrait pour la première fois en 1719 ce principe actif de l'huile essentielle de thym. Sa structure a ensuite été élucidée en 1853 par **M. Lallemand** qui lui a donné le nom de **thymol**.

Le thymol se caractérise donc par un groupement méthyl et un groupement isopropyl situé en para l'un de l'autre. Le groupement isopropyl est en ortho de la fonction -OH. Il s'agit donc du 2-isopropyl-5-méthylphénol. Sa formule brute est **C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O** [53].



*Figure I.11 : Formule structurelle du thymol.*

Le thymol présent en large proportion dans les huiles essentielles de thym est sous forme de cristaux incolores avec une odeur aromatique caractéristique et fait partie des nombreux composants que l'on peut retrouver dans les huiles essentielles.

Plusieurs études ont montré que le thymol possède de nombreuses activités biologiques tels que antispasmodiques, antimicrobiennes, antibactériennes, activités fongicides, insecticides, antioxydant, anti-cancérogènes et anti-inflammatoires.

## Références bibliographiques

- [1] Adelphe, Ademe, Cercle national du recyclage, C.S.E.M.P., Eco-Emballages, Ecofut, ECOPSE, Federation de la plasturgie. « *Valorisation des emballages plastiques* ». (1999).
- [2] Dumaine E. et al. « Les plastiques en débat ». (2011).
- [3] Rémy, E. « *Les plastiques biosourcés présentent-ils moins d'impacts négatifs pour l'environnement que les plastiques issus de la pétrochimie* ». Université de Sherbrooke, p197, (2014).
- [4] Kehinde, Ramonu, Babaremu, Justin, Plastic wastes: « *environmental hazard and instrument for wealth creation in Nigeria, Heliyon* », 6, 0513, 1-7. (2020).
- [5] Le Cam, J-B « *Endommagement en fatigue des élastomères. Mécanique des matériaux* » [physics.class-ph]. École Centrale de Nantes (ECN); Université de Nantes. p198. (2005).
- [6] Bewa, H. « *Matériaux polymères biodégradables et applications, Note de Synthèse II* », Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques. (2006).
- [7] ASTM. Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Material. American Society for Testing and Materials, Philadelphia. (2005).
- [8] Thèse doctorat : « *Élaboration et caractérisation des biofilms a base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles* » présenté par : BELIBI Pierre Célestin. (2011).
- [9] Averous, L.J.J.o.M.S., Part C: « *Polymer Reviews, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review* », 44 (3), 231-274. (2004).
- [10] Ashter, S.A. « *Introduction to Bioplastics Engineering. William Andrew.-Bioplastics e-book (Durable Bioplastics)* », 7, 47-54. (2016).
- [11] Chen, Y.J. « *Bioplastics and their role in achieving global sustainability* », Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 6 (1), 288, 226-231. (2014).
- [12] Arikan; Ozsoy, A Review. « *Investigation of Bioplastics* », J .Civil Eng. Arch, 191. (2015).
- [13] Laouini, W.J.C.U.d., « *Propriétés fonctionnelles de l'amidon irradié* », 7. (2011).
- [14] Amina, H., « *Élaboration et caractérisation d'un biocomposite* ». (2019).
- [15] Jean-Luk W. Cécile H, du Pr. Aurore R et du Pr. Patrick G. « *Polymères biobasés : Amidon, PLA, PHA, PE, et PET* », ValBiom, p13. (2016).

- [16] Avérous L ; Starch-Based Sustainable Materials. In Habibi, Y. Lucia. L. A. «*Polysaccharide Building Blocks – A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials. Hoboken, John Wiley & Sons*»,cha, 12,307-330.(2012).
- [17] DOUAFER Amina, D.S., «*Élaboration et caractérisation d'un nanobiocomposite à base de PLA et de silice pyrogénée*». (2019).
- [18] Mbey, J.A. «*Films composites amidon de manioc-kaolinite: influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films*». Université de Lorraine. (2013).
- [19] Lafargue, D. «*Étude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques*». (2007).
- [20] Angellier, H. «*Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites*», (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I). (2005).
- [21] Satrani, B., Farah, A., & Talbi, M. «*Effet de la distillation fractionnée sur la composition chimique et l'activité antimicrobienne des huiles essentielles du Myrte (Myrtus communis L.) du Maroc*». Acta Botanica Gallica, 153(2), 235-242. (2006).
- [22] Tatsadjieu, N. L., Dongmo, P. J., Ngassoum, M. B., Etoa, F. X., & Mbofung, C. M. F. «*Investigations on the essential oil of Lippiarugosa from Cameroon for its potential use as antifungal agent against Aspergillus flavus Link ex. Fries*». Food control, 20 (2), 161-166. (2009).
- [23] Banci, L. «*Structural properties of peroxidases*». Journal of biotechnology, 53(2-3), 253-263.(1997).
- [24] Subramanion, J., Zakaria, Z., & Sreenivasan, S. «*Antimicrobial activity and toxicity. of methanol extract of Cassia fistula seeds*», Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 1(4), 391-398.(2010).
- [25] Helal, G. A., Sarhan, M. M., Abu Shahla, A. N. K., & Abou El-Khair, E. K. «*Effect of Cymbopogon citratus L. essential oil on growth and morphogenesis of Saccharomyces cerevisiae ML2-strain*», Journal of basic microbiology, 46 (5), 375-386.(2006).
- [26] R., Singh, P., Prakash, B., & Dubey, N. K. «*Antifungal, a flatox in inhibition and antioxidant activity of Callistemon lanceo latus (Sm.) Sweet essential oil and its major component 1, 8-cineole against fungal isolates from chickpea seeds*». Food Control, 25 (1), 27-33. (2012).

- [27] Giordani, R., Regli, P., Kaloustian, J., & Portugal, H. «*Potential of antifungal activity of amphotericin B by essential oil from Cinnamomum cassia*». *Phytotherapy Research: An International Journal Devoted to Pharmacological and Toxicological Evaluation of Natural Product Derivatives*, 20(1), 58-61.(2006).
- [28] Ramos, M., Jiménez, A., Peltzer, M., & Garrigós, M. C. «*Development of novel nanobiocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging*», *Food chemistry*, 162, 149-155.(2014).
- [29] Salarbashi, D., Tajik, S., Shojaee-Aliabadi, S., Ghasemlou, M., Moayyed, H., Khaksar, R., & Noghabi, M. S. «*Development of new active packaging film made from a soluble soy be an polysaccharide incorporated Zataria multiflora Boiss and Menth apulegium essential oils*». *Food chemistry*, 146, 614-622. (2014).
- [30] Wang, S., Marcone, M. F., Barbut, S., & Lim, L. T.«*Fortification of dietary biopolymers-based packaging material with bioactive plant extracts*»,*Food Research International*, 49(1), 80-91.(2012).
- [31] M. Patrice BONI. «*Caractérisation physicochimique de quelques agromatériaux du Bénin et essai d'élaboration d'emballages alimentaires biodégradables : Cas des feuilles de Musa sapientum et de Tectona grandis*». Mémoire pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur de Conception Spécialité : Génie Chimique-Procédés Option : Génie Chimique. République du Bénin. (2020).
- [32] Code de l'Environnement (Livre V, titre IV, chapitre III, section 5, Article R543-43).
- [33] Berlinet C. «*Étude de l'influence de l'emballage et de la matrice sur la qualité de jus d'orange*». Thèse de doctorat en Science Alimentaires. École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires (ENSTA). France. P 8-10. (2006).
- [34] Boussoum M.O. «*Étude de méthodes de traitement pour diminuer la migration à partir des emballages en PVC*». Thèse de Doctorat en Science en Génie de l'Environnement. École Nationale Polytechnique (ENP). P 15. (2012).
- [35] Hamani A.B., Elkarari H., Gigon J., Girardon S., Prost-Dumont S. «*Interaction matériaux-aliments. Interaction matériaux aliments : valorisation scientifique ou marketing* » Master professionnel QUALIMAPA. P 28-38. (2006).
- [36] Jeant R., Grogennec T., Schuch P., Brule G. *Science des aliments ; biochimie, microbiologie, procédés produits*. Lavoisier. Volume 2 technologie des produits alimentaires. Paris. P 407- 436. (2007).
- [37] Chandra, R. and R.J.P.i.p.s. Rustgi, *Biodegradable polymers*. 23(7), 1273-1335. (1998).
- [38] Rhim J-W. ; and NG P.K.W. ; «*Natural biopolymer-based Nanocomposite films for ackaging application*». *Critical reviews in food science and nutrition*. (2007).

- [39] Sorrentino A. ;Gorrasi G. and Vittoria V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications, Trends in Food Science and Technology. (2007).
- [40] Mohammad Ali Khan, SumraizAmeen, Ali Zia, UsmanIjaz, Hafiz Muhammad Jahanzaib, TehseenSehar, Bushra Ali Sherazi, MisbahHameed, Nabila Tabassum. «*Extraction, formulation and evaluation of fast dissolving oral films of nicotine for smoking cessation*», Journal of contemporary pharmacy. Volume 2: Issue 1. (2018).
- [41] Bendaoud, A., «*Fluide supercritique et liquide ionique comme plastifiants de polymères biosourcés: application à l'amidon et à l'acétate de cellulose*», Université Jean Monnet-Saint-Etienne. (2014).
- [42] Grevellec, J., Marquie, C., Ferry, L., Crespy, A.Vialettes, V,«*Processability of cottonseed proteins into biodegradable materials* »,Biomacromolecules 2(4),1104-1109.(2001).
- [43] Vaz, C. M., Mano, J. F., Fossen, M., Van Tuil, R. F., de Graaf, L. A., Reis, R. L.Cunha, A. M. «*Mechanical, dynamic-mechanical, and thermal properties of soy protein based thermoplastics with potential biomedical applications*», Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics 41(1), 33-46. (2002).
- [44] Pu Chen, L. Z. «*New evidences of glass transitions and microstructures of soy protein plasticized with glycerol*», Macromolecular Bioscience 5(3), 237-245.(2005).
- [45] Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H. Colonna, P. «*Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials*», Polymer 38(21),5401-5406. (1997).
- [46] Talja, R. A., Helen, H. J., Roos, Y. H. Jouppila, K. «*Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films*», Carbohydrate Polymers 67(3),288-295. (2007).
- [47] M. Sokovic, P. D. Marin, D. BrkiC, and L. J. L. D. v. Griensven, «*Chemical Composition and Antibacterial Activity of Essential Oils of Ten Aromatic Plants against Human Pathogenic Bacteria*», Food Additives and Contaminants, vol. 1. (2007).
- [48] S. Karaman, M. Digrak, U. Ravid, and A. Ilcim, «*Antibacterial and antifungal activity of the essential oils of Thymus revolutus Celak from Turkey*», Journal of Ethno pharmacology, vol. 76, pp. 183-186. (2001).
- [49] R. Baranauskiene, P. R. Venskutonis, K. Dewettinck, and R. Verhe, «*Properties of oregano (Origanumvulgare L.), citronella (Cymbopogonnardus G.) and marjoram (Major anahortensis L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices*», Food Research International, vol. 39, pp. 413-425. (2006).
- [50] E. Vagi, B. Simandi, A. Suhajda, and E. Hethelyi, «*Essential oil composition and antimicrobial activity of Origanum majorana L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide*», Food Research International, vol. 38, pp. 51-57. (2005).

[51] V. Krishna Kumar and S. Potty, «Marjoram», in *Handbook of Herbs and Spices*. vol. null, ed: CRC Press. (2010).

[52] Ludmila Motelica 1, Denisa Ficai 1, Ovidiu Cristian Oprea 1 , Anton Ficai and Ecaterina Andronescu, «*Smart Food Packaging Designed by Nanotechnological and Drug Delivery Approaches*». (2020).

[53] Sina Kazemi-Pasarvia,b, Nadereh Golshan Ebrahimi b, Dina Shahrampour c, Zahra Arab-Bafrani. «*Reducing cytotoxicity of poly (lactic acid)-based/zinc oxide nanocomposites while boosting their antibacterial activities by thymol for biomedical applications*», *International Journal of Biological Macromolecules* 9, 4556– 4565 .(2020).



## **Chapitre II**

### ***Matériaux et méthodes***



Dans le présent chapitre, nous présenterons d'abord les matériaux utilisés pour l'élaboration des films. Les procédés d'élaboration des films d'amidon seront décrits par la suite, puis nous détaillerons les différentes techniques utilisées pour caractériser les films préparés. Nous terminerons par les tests antioxydant, antibactérien, ainsi que le test d'application des films élaborés afin d'examiner leur pouvoir à être utilisés comme emballage alimentaire.

## II.1. Matériaux utilisés

### II.1.1. Amidon

L'amidon de maïs sous forme de poudre blanche est utilisé comme biopolymère est commercialisé par BIOCHEM Chemopharma et utilisé sans purification préalable.



*Figure II.1 : Poudre d'amidon.*

*Tableau II.1 : Caractéristiques d'amidon.*

<b>Formule chimique</b>	$(C_6H_{10}O_5)_n$
<b>Solubilité</b>	50 g/L à (90°C)
<b>Température de fusion</b>	200°C

### II.1.2. Glycérol

Le glycérol utilisé comme plastifiant, fournit par Fisher Chemical. C'est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau. Les principales caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau suivant [1].

**Tableau II.2 :** Caractéristiques physico-chimiques du glycérol.

<b>Formule chimique</b>	$C_3H_8O_3$
<b>Masse molaire</b>	92,09 g/mol
<b>Densité</b>	1,25 g/mL (à 25°C)
<b>Point d'ébullition</b>	182 °C
<b>Point de fusion</b>	20 °C

### II.1.3. Thymol

Le thymol se présente sous forme de cristaux incolores avec une odeur aromatique caractéristique. Il est soluble dans les alcools, le gras et l'huile et peu soluble dans l'eau.

**Figure II.2 :** Poudre de thymol.**Tableau II.3 :** Propriétés de thymol.

<b>Formule chimique</b>	$C_{10}H_{14}O$ .
<b>Masse molaire</b>	150,22 g/mol.
<b>Solubilité</b>	1,4 g/L à (20 °C).
<b>Point de fusion</b>	49 à 51 °C.

### II.1.4. Produits chimiques

- **Éthanol**, fournit par Fisher Chemical de formule chimique  $C_2H_5OH$ . C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions.

- **DPPH**, 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine fournit par Sigma Aldrich. C'est une poudre cristalline de formule chimique  $C_{18}H_{12}N_5O_6$ .

### II.1.5. Milieux de culture

Les différents milieux de culture utilisés sont préparés au laboratoire d'analyse et de contrôle de qualité des produits agroalimentaires cosmétiques et produits d'entretien et alimentation de bétails ( **DIB** ) de la wilaya de Béjaia.

- **Gélose nutritive (GN)** pour l'isolement et l'entretien des souches bactériennes;
- **Gélose Mueller Hinton (MH)** pour l'étude de la sensibilité des bactéries aux différents échantillons.

## II.2. Protocoles expérimentaux

### II.2.1. Préparation des films d'Amidon

Les biofilms à base d'amidon non plastifié, plastifié et à un taux en thymol de 5 % (m/m par rapport à la matrice Amidon) sont préparés par la méthode de casting, la méthode la plus utilisée à l'échelle du laboratoire et la plus facile. Le tableau II.4 résume les concentrations utilisées pour la préparation des films d'amidon pur, plastifié et de son biocomposite.

*Tableau II.4 : Composition de différents films élaborés.*

Biofilms	Code	Solvant (mL)	Amidon		Glycérol		Thymol	
			(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
<b>Amidon non plastifié</b>	<b>AmNP</b>	100	5	100	00	00	00	00
<b>Amidon plastifié</b>	<b>AmP</b>	100	5	100	1,5	30	00	00
<b>Amidon plastifié + thymol</b>	<b>AmP/Th</b>	100	5	100	1,5	30	0,25	5

#### ❖ Préparation des films plastifiés d'amidon

La méthode d'élaboration des films est adaptée de celles d'**Araujo-Farro et al.** Elle comporte deux étapes : [2 ,3].

➤ **Étape 01**

5g d'amidon de maïs sont dispersés dans 100 mL d'eau distillée et agité à froid pendant 10 min. Le mélange par la suite est chauffé à une température de  $90 \pm 2$  °C durant 30 min sous agitation magnétique (300 tr /min) jusqu'à la solubilisation.

À une température de 60°C, 30% en poids (m/m) de glycérol sont ajoutés comme plastifiant. La solution filmogène est maintenue sous agitation pendant 10 min pour une bonne homogénéisation du plastifiant.

➤ **Étape 02**

45 mL de la solution filmogène chaude est coulée dans des plaques carrées en verre (15\*15) cm<sup>2</sup> de surface, puis ils sont placés dans une étuve à 45 °C pendant 8h. Après séchage, les films secs sont démoulés et conservés dans des enveloppes à température ambiante avant d'être soumis aux divers tests.

❖ **Préparation des films plastifiés d'amidon en présence de thymol**

Les biomatériaux plastifiés à 5 % en thymol sont élaborés en utilisant la même procédure que celle utilisée dans la préparation des matériaux plastifiés. En effet, une quantité de thymol correspondante à un taux de 5% en poids est ajoutée au mélange amidon/eau/glycérol.

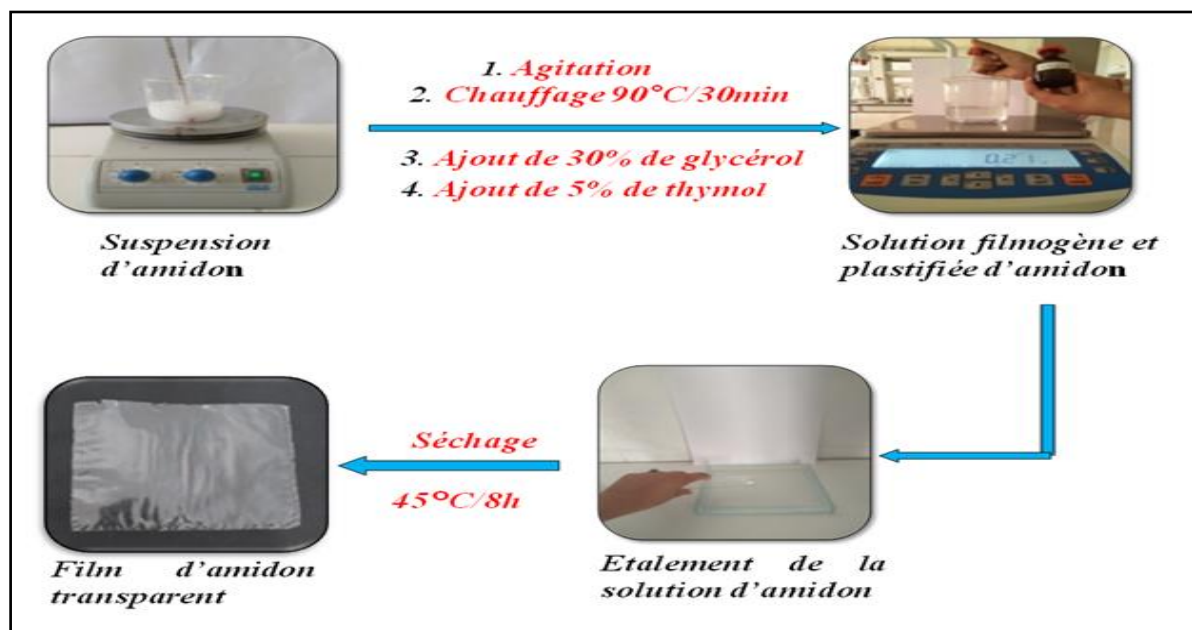
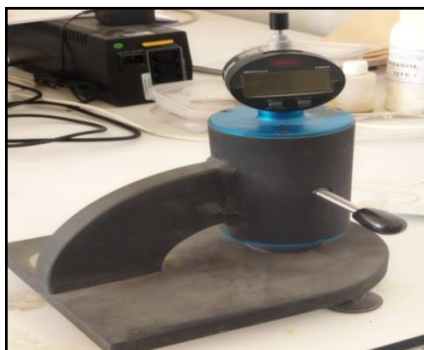


Figure II.3: Étapes d'élaboration des films d'amidon.

## II.3. Techniques de caractérisation

### II.3.1. Épaisseur des films

L'épaisseur des biofilms élaborés est mesurée par un micromètre numérique de marque Mahr, modèle 1101, Allemande avec une sensibilité de 0,01 mm, à partir de la moyenne d'au moins trois mesures aléatoires effectuées sur chaque film.



*Figure II.4 : Micromètre numérique.*

### II.3.2. Spectroscopie UV-visible

Afin d'étudier l'influence du thymol sur les propriétés de transparence des films d'amidon, les mesures de transmittance (T%) sont réalisées par un spectrophotomètre UV-vis sur un 6850 UV / Vis de marque JENWAY dans la gamme de longueurs d'onde allant de 300 à 700. Les échantillons de films ont été coupés en forme rectangle (2×3cm) et directement placés dans la cellule du spectrophotomètre. Trois répétitions de chaque formulation sont effectuées [4,5].

L'opacité des films est déterminée en mesurant l'absorbance à 600 nm et calculée par l'équation (II.1) [6,7].

$$\text{Opacité} = \text{Abs}_{600} / X \dots \dots \dots \text{(II.1)}$$

**Avec:**

**Abs<sub>600</sub>**: Absorbance à une longueur d'onde de 600 nm ;

**X**: Épaisseur moyenne du film.



*Figure II.5 : Spectromètre UV/visible (6850 UV/Vis, JENWAY).*

### II.3.3. Spectrométrie Infrarouge en mode ATR

La Spectroscopie Infrarouge est une technique de mesure basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Dans notre cas, cette technique (Réflexion Totale Atténuée **ATR**) est utilisée pour caractériser les groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Les analyses par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR) sont faites à l'aide d'un appareil de type Jasco modèle FT/IR- 4200 à une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Le traitement de ces spectres est réalisé à l'aide du logiciel Origine 8.



*Figure II.6 : Spectromètre infrarouge ATR (Jasco modèle FT/IR- 4200).*

Les échantillons des films d'amidon sont analysés à l'état brut, sans préparation préalable et sont directement déposés sur le cristal de réflexion de l'accessoire ATR.

### II.3.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique largement utilisée pour étudier la stabilité thermique de l'échantillon. Elle consiste à suivre dans le temps la perte de masse que subit l'échantillon en fonction de la température jusqu'à sa dégradation totale, sous une atmosphère inerte ou oxydante.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil TGA Q 500 en allant de 30 à 580 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/mn et sous courant d'azote.



*Figure II.7 : Appareil TGA Q 500.*

### II.3.5. Analyse Différentielle Calorimétrique à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les modifications qui interviennent dans un polymère lorsqu'il est soumis au chauffage. Le calorimètre différentiel à balayage utilisé est de marque Q 100 de chez TA Instruments. Deux cycles de chauffage sont utilisés. L'échantillon est d'abord chauffé à une vitesse de chauffage de 10°C/min jusqu'à 160°C, suivi d'un refroidissement jusqu'à 25°C à une vitesse de 30°C/min puis un deuxième chauffage jusqu'à 240°C à une vitesse de 10°C/min sous une purge d'azote afin d'éviter la dégradation par oxydation. Les Tg ont été évaluées au point médian par la méthode des tangentes, lors du second cycle de chauffage.



Figure II.8: TA Instruments Q100 DSC.

### II.3.6. Tests mécaniques

La caractérisation mécanique des composites est réalisée par le test de traction qui nous a permis de déterminer le comportement d'un matériau sous l'effet d'une contrainte qui est traduit par le module de Young, l'allongement et la contrainte à la rupture. Ces essais permettent d'établir une relation entre les contraintes et les déformations et de déterminer la nature du matériau (rigide ou souple) [8].

#### a) Module d'élasticité (module de Young)

C'est le rapport de la contrainte de traction à la déformation correspondante dans la limite de la contrainte maximale qu'une matière peut supporter. Il représente un critère de rigidité, il s'exprime comme suit:

$$E = \sigma_r / \varepsilon_r \quad \dots\dots\dots(II.2)$$

#### Avec:

**E:** Module d'élasticité (MPa) ;

**$\sigma_r$ :** Contrainte à la rupture (N/mm<sup>2</sup>) ;

**$\varepsilon_r$ :** Déformation (%).

#### b) Contrainte à la rupture

C'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma_r = F/S \quad \dots\dots\dots(II.3)$$



**Avec:**

**$\sigma_r$**  : Contrainte à la rupture (**N/mm<sup>2</sup>**) ;

**F**: Charge de traction supportée par l'éprouvette (**N**);

**S**: Section initiale (**mm<sup>2</sup>**).

***c) Allongement à la rupture***

C'est l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture de l'éprouvette. Il est indiqué en pourcentage sous la forme suivante:

$$\epsilon_r(\%) = (l - l_0) / l_0 \dots \dots \dots (\text{II.4})$$

**Avec:**

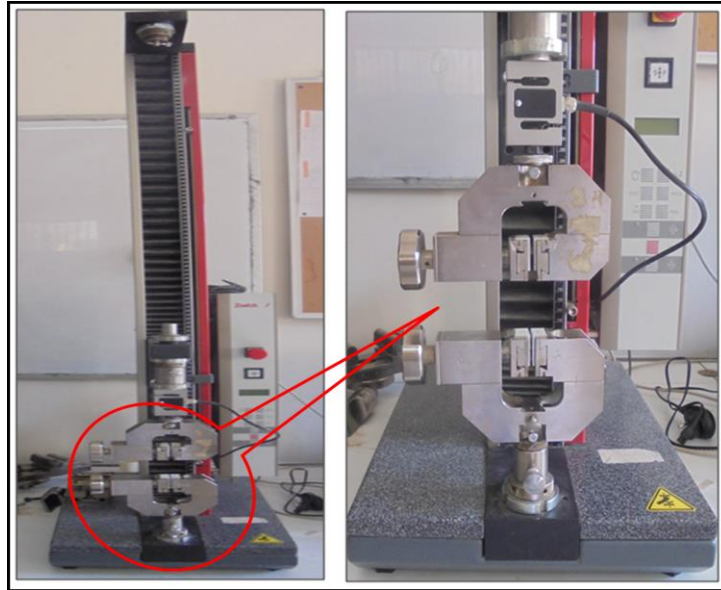
**$\epsilon_r$**  : Allongement à la rupture (**%**) ;

**l** : Longueur finale de l'éprouvette (**mm**) ;

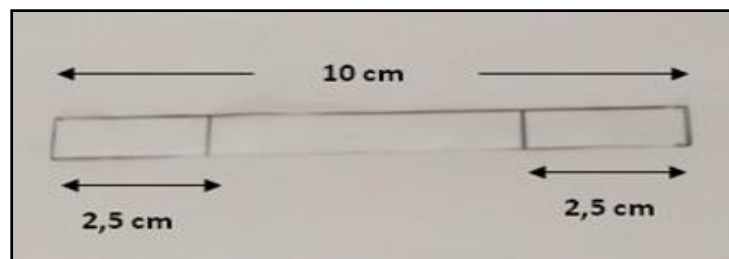
**l<sub>0</sub>** : Longueur initiale de l'éprouvette (**mm**).

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à température ambiante selon la norme ASTM D882-09. Les échantillons de films sont préparés sous forme des éprouvettes de dimensions 100 × 10 mm. Ces dernières sont fixées entre deux mâchoires (l'une fixe, l'autre mobile) et sont étirées de façon uni axiale à une vitesse constante de 25 mm/min. Les deux mâchoires sont séparées de 50 mm et la mâchoire mobile se déplace à une vitesse fixe jusqu'à fin d'essai (la rupture).

Les résultats ont été obtenus par le calcul de la moyenne des mesures sur cinq essais pour chaque échantillon.



*Figure II.9: Machine de traction Zwick/Roell.*



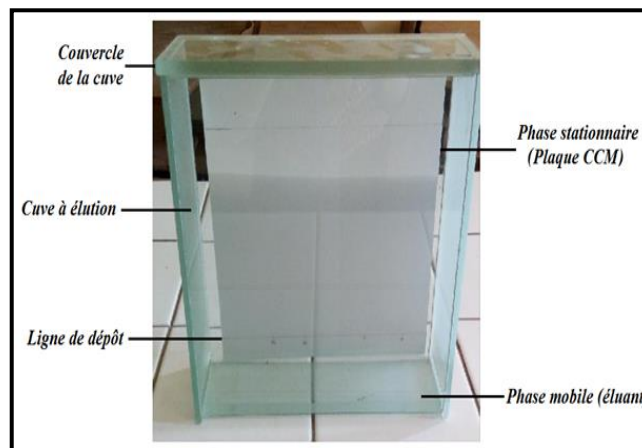
*Figure II.10: Éprouvettes utilisées pour les essais de traction.*

### II.3.7. Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

La CCM est utilisée pour mettre en évidence la présence de thymol dans le film d'amidon. La Chromatographie sur Couche Mince ou CCM est une méthode analytique utilisée pour la séparation et l'identification rapides des constituants d'un mélange donné. Elle repose principalement sur des phénomènes d'adsorption ; la phase mobile est un solvant ou un mélange des solvants ; qui progresse le long d'une phase stationnaire qui peut être soit une couche mince de gel de silice, l'alumine ou cellulose. Celle-ci doit être uniformément étalée sur un support en aluminium, sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou sur une plaque de verre.

La réalisation de la CCM est effectuée en suivant ces étapes :

1. Des extraits de films AmP et AmP/Th sont préparés en introduisant une masse de 0,3 g dans 10 ml d'éthanol. Et une masse bien définie de thymol (0,01g) est solubilisée dans le même solvant.
2. Un volume d'éthanol qui constitue la phase mobile est placé dans la cuve à élution bien fermée afin que l'atmosphère intérieure reste saturée en vapeurs d'éluant.
3. Les extraits sont déposés sur la plaque CCM introduite directement et verticalement dans la cuve chromatographique (**Figure II.11**).
4. Lorsque le solvant a atteint les  $\frac{3}{4}$  environ de la hauteur de la plaque (1 cm du bord supérieur), la plaque de la cuve est retirée et laissée sécher à l'air libre.
5. Les taches invisibles sur la plaque CCM sont observées après la révélation par une solution de permanganate de potassium.



*Figure II.11: Phase d'élution.*

## II.4. Tests biologiques

### II.4.1. Évaluation de l'activité antioxydante

Pour l'évaluation de l'activité antioxydante des films d'amidon, nous avons utilisé la méthode du radical DPPH basée sur les essais décrits par **Siripatrawan et Harte** avec quelques modifications.

Le radical DPPH<sup>•</sup> ou le 1,1-diphényl-1-picrylhydrazyle est un radical organique stable, de coloration violette présentant un électron non apparié sur un atome du pont d'azote.

(Figure II.12). Il présente un maximum d'adsorption à  $\lambda = 517$  nm, soluble dans le méthanol ou l'éthanol. Les antioxydants agissent comme agents de terminaison en bloquant la phase de propagation. Ils réduisent ce radical, par transfert d'un atome d'hydrogène, en un composé jaune : le DPPH-H ou encore la 2,2-diphényl-1-picrylhydrazine :

$\text{DPPH}\cdot + \text{A-H} \rightarrow \text{DPPH-H} + \text{A}\cdot$  avec AH est l'antioxydant capable de céder un  $\text{H}^+$  au radical DPPH•.

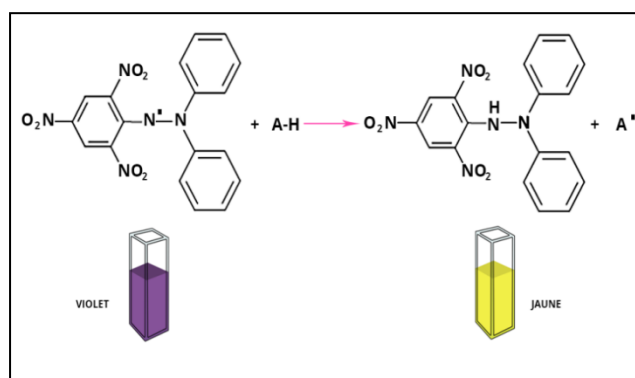


Figure II.12: Réduction du radical DPPH.

**Étape 1 :** La préparation des extraits de différents films est obtenue par trempage de 0,3 g de chaque film élaboré, découpé en petits morceaux dans 15 mL d'éthanol sous agitation magnétique pendant 2h.

**Étape 2 :** 1mL d'une solution éthanolique de DPPH (0,02 mg/mL) est mélangé avec 3mL de chaque extrait de film préparé. Un blanc de DPPH dans l'éthanol sans additifs est laissé comme témoin. Le thymol est utilisé comme control positif. L'ensemble est incubé à l'abri de la lumière et à température ambiante. L'absorbance des solutions est mesurée après 30 et 60 min d'incubation à  $\lambda = 517$  nm. Les tests sont réalisés trois fois pour chaque échantillon [9,10].

Le pouvoir antioxydant des films et celui de la molécule active est exprimée en pourcentage selon la relation suivante [11] :

$$\% \text{ Inhibition} = \frac{(\text{AbsDPPH} - \text{Absextract})}{\text{AbsDPPH}} * 100 \dots \dots \dots \text{(II.5)}$$

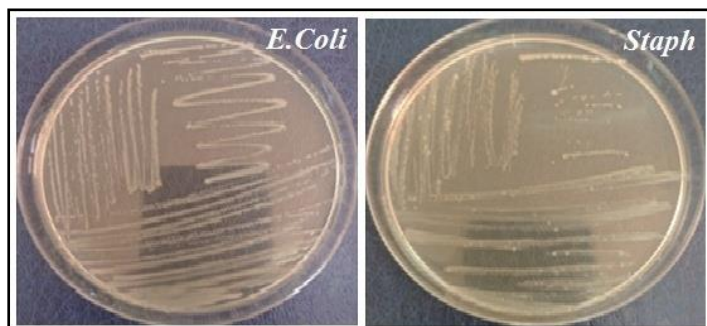
## II.4.2.Évaluation de l'activité antibactérienne

Afin de confirmer le pouvoir antibactérien du film d'amidon en présence de thymol, la méthode de volatilisation est choisie en utilisant deux souches bactériennes de référence (American Type Culture Collection "ATCC") : une bactérie Gram- qui est *Escherichia Coli* (*E. Coli*, ATCC 25922) et une bactérie Gram+ qui est *Staphylococcus Aureus* (*S. Aureus* ATCC 25923). Ces souches bactériennes sont obtenues du laboratoire de Microbiologie de l'université de Bouira.

L'action du thymol sur les souches testées est appréciée par la réduction de la charge bactérienne sur toute la surface de la boîte indiquant l'inhibition de la croissance bactérienne.

### II.4.2.1. Préparation de l'inoculum

L'activité antibactérienne doit être réalisée sur des souches bactériennes jeunes en phase de croissance exponentielle. Pour leur réactivation, les souches sont repiquées sur gélose nutritive pré-coulée dans des boîtes de Pétri puis incubée à 37 °C pendant 18 à 24h.



*Figure II.13: Repiquage des souches.*

Pour préparer l'inoculum, 1 à 2 colonies similaires bien isolées sont prélevées à l'aide d'une anse en platine puis déchargées dans de l'eau physiologique stérile. La suspension bactérienne est de  $10^8$  UFC/mL. Deux dilutions de la solution mère sont effectuées pour obtenir une suspension bactérienne de  $10^6$  UFC/mL [5].

### II.4.2.2. Test

Les films élaborés sont coupés sous forme des disques de diamètre de 5 cm, ces derniers sont déposés au dessus du couvercle de la boîte de pétri de Muller Hintonensemencée uniformément par les souches bactériennes précédentes de concentration égale à  $10^6$  UFC/mL.

(Figure II.14). Une masse de 0,02 g de thymol est saupoudrée de la même manière que les films. Les boîtes de Pétri sont ensuite incubées à 37°C pendant 24h. Toutes les expériences sont réalisées en triplicata [12, 13].

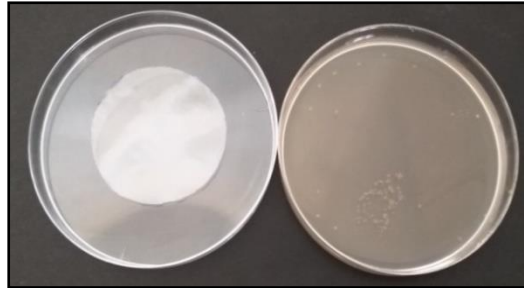


Figure II.14: Test antibactérien par la méthode de Volatilisation.

## II.5. Application

Afin de tester l'efficacité des films d'amidon additionné à la molécule bioactive (le thymol), un test de conservation est appliqué pour différents aliments à savoir : la fraise, la pomme, le pain. Les aliments sélectionnés emballés par thermoscellage sont utilisés sans traitement préalable et conservés à température ambiante.

Des films de polyéthylène (PE) et de l'amidon plastifié sont également utilisés comme référence. Les aliments appliqués dans ce test sont laissés à l'air libre comme témoin négatif (Figure II.15).

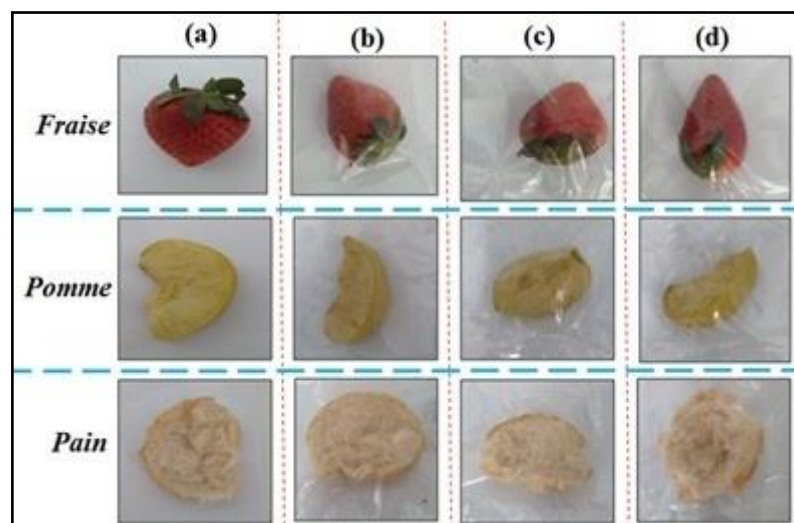


Figure II.15: Test d'application des films d'amidon sur des aliments :  
(a) Air libre, (b) PE, (c) AmP, (d) AmP/Th.

## Références bibliographiques

- [1] Miguel A. Cerqueira, Bartolomeu W.S. Souza, José A. Teixeira, António A. Vicente. « *Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films e A comparative study*». *Food Hydrocolloids*, 27, 175-184. (2012).
- [2] Bilal Ahmad Ashwar, Asima Shah, AdilGani, Umar Shah, Asir Gani , Idrees Ahmed Wani, SajadMohdWani and Farooq Ahmad Masoodi. « *Rice starch active packaging films loaded with antioxidants-development and characterization*». *Starch/Stärke*.67, 294-302. (2015).
- [3] Araujo-Farro, P.C, Podadera, G., Sobral, P.J.A. Menegalli, F.C. « *Development of films based on quinoa *Chenopodium quinoa*, Willdenow starch*», *Carbohydrate Polymers*, 81, 839-848. (2010).
- [4] Thi Nga Tran, Uttam Paul, Jose´ Alejandro Heredia-Guerrero, Ioannis Liakos, Sergio Marras, Alice Scarpellini, Farouk Ayadi, Athanassia Athanassiou, Ilker S. Bayer.« *Transparent and flexible amorphous cellulose-acrylichybrids*». *Chemical Engineering Journal*. 287,196-204. (2016).
- [5] G. Chen, B. Liu. « *Cellulose sulfate based film with slow-release antimicrobial properties prepared by incorporation of mustard essential oil and b-cyclodextrin* », *Food Hydrocolloids*,55,100-107. (2016).
- [6] SitiHajar Othman , Bilguisse Mamadou Wane , Norhazirah Nordin , Noor Zafira Noor Hasnan ,Rosnita A. Talib and Joko Nugroho Wahyu Karyadi.« *Physical, Mechanical, and Water Vapor Barrier Properties of Starch/Cellulose Nanofiber/Thymol Bionanocomposite Films*». *Polymers*, 20,40-60. (2021).
- [7] Ubonrat Siripatrawan, Bruce R.Harte. « *Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosane incorporated with green tea extract*», *Food Hydrocolloids*, 24,770-775. (2010).
- [8] RocíoYaneli Aguirre-Loredo, Adriana Inés Rodríguez-Hernández, Eduardo Morales-Sánchez, Carlos Alberto Gómez-Aldapa , Gonzalo Velazquez.« *Effect of equilibrium moisture content on barrier, mechanical and thermal properties of chitosan films*». *Food Chemistry*.196, 560-566.( 2016).
- [9] Carolina Montanheiro Noronha, Sabrina Matos de Carvalho, Renata Calegari Lino, Pedro Luiz Manique Barreto. « *Characterization of antioxidant methyl cellulose film incorporated with a-to copherol nano capsules*». *Food Chemistry*, 159,529-535. (2014).

- [10] Marina Ramos, Ana Beltrán, Mercedes Peltzer, Artur J.M. Valente, María del Carmen Garrigós. « *Release and antioxidant activity of carvacrol and thymol from polypropylene active packaging films*», *Food Science and Technology*, 10, 10-16. (2014).
- [11] Qian Wang, Fangyuan Tian, Ziqian Feng, Xueying Fan, Zetong Pan & Jiang Zhou.«*Antioxidant activity and physicochemical properties of chitosan films incorporated with Lycium barbarum fruit extract for active food packaging*», *International Journal of Food Science and Technology*, 50,458-464.(2015).
- [12] SaeedehShojaee-Aliabadi, Mohammad Amin Mohammadifar ,HedayatHosseini, Abdorreza Mohammadi , MehranGhasemlou , Seyede Marzieh Hosseini ,Mehrdad Haghshenas, Ramin Khaksar.« *Characterization of nanobiocomposite kappa-carrageenan film with Zatariamultiflora essential oil and nanoclay*». *International Journal of Biological Macromolecules*, 69,282-289. (2014)
- [13] Saeedeh Shojaee-Aliabadi, HedayatHosseini, Mohammad Amin, Mohammad ifar, Abdorreza Mohammadi, Mehran Ghasemlou,Seyede Marzieh Hosseini , Ramin Khaksar.«*Characterization of carrageenan films incorporated plant essential oils with improved antimicrobial activity*», *Carbohydrate Polymers*, 101,582-591. (2014).





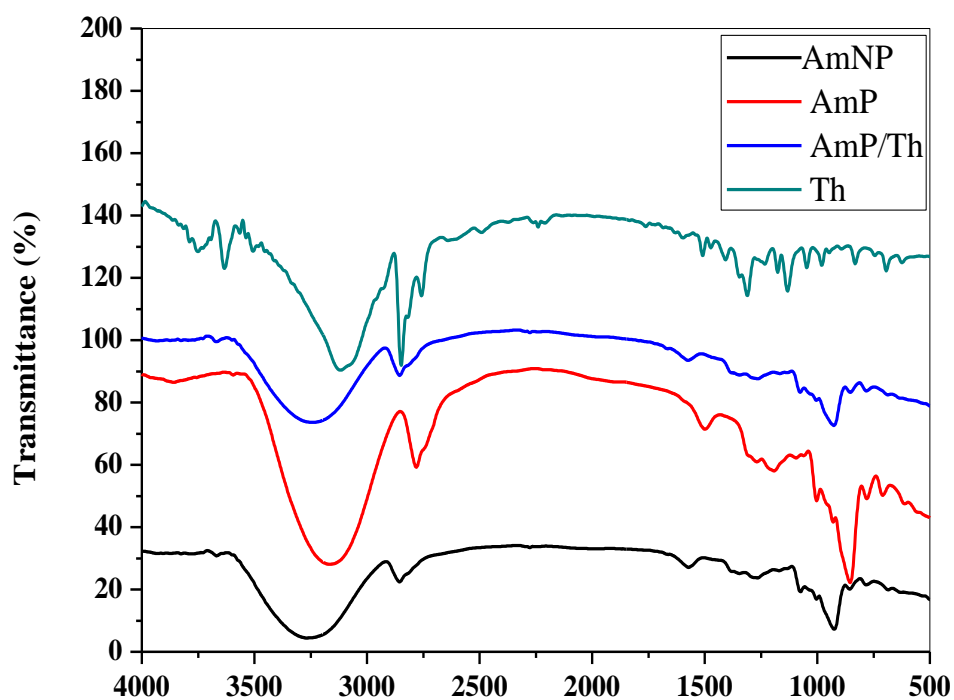
## **Chapitre III**

### ***Résultats et discussion***

Après avoir détaillé les étapes du procédé suivi pour l'élaboration des films plastiques à base d'amidon ainsi que les différentes techniques de caractérisation dans le chapitre II, on procédera dans le présent chapitre à la présentation des différents résultats trouvés avec les discussions et interprétations adéquates.

### III.1. Caractérisation structurale par spectroscopie IR-ATR

L'analyse Infrarouge en mode ATR est mise à profit pour mettre en évidence la présence du glycérol et du thymol dans les matériaux élaborés. La **figure III.1** montre les spectres ATR des films d'amidon développés.



*Figure III.1: Spectres ATR des films d'amidon.*

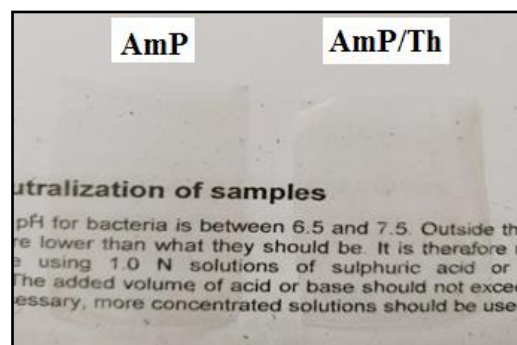
Tout films montrent des bandes en commun, liées aux principaux groupes fonctionnels présents dans la structure de l'amidon, ceci indique que le glycérol et le thymol ne modifie pas la structure de l'amidon [1].

Pour l'amidon non plastifié (AmNP), une large bande à  $3335 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement de liaisons O-H de groupements hydroxyle de l'amidon. La bande voisine enregistrée à  $2929 \text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique des liaisons axiales C-H. Le pic unique à  $1645 \text{ cm}^{-1}$  est dû à la vibration d'étirement H-O-H de molécules d'eau qui étaient étroitement liées au granule d'amidon par des liaisons intermoléculaire d'hydrogène [2,3]. Cela indique que l'amidon est de nature hygroscopique. Enfin, une bande de faible intensité à  $997 \text{ cm}^{-1}$  montre la présence de liaison-1,6-glycosidique et la liaison -1,4-glycosidique, respectivement [4,5].

L'analyse qualitative des spectres des biofilms d'amidon met en évidence la présence du thymol et de plastifiant au sein de la matrice Am. Nous observons notamment l'intensification et le déplacement de la bande relatives des groupements OH de l'amidon. La bande s'est déplacée de  $3335 \text{ cm}^{-1}$  pour AmNP à  $3309 \text{ cm}^{-1}$  pour AmP et à  $3312 \text{ cm}^{-1}$  pour AmP/Th. Ce résultat s'explique par les groupements hydroxyles dans le thymol, le glycérol et l'eau qui favorisent des interactions inter et intramoléculaire au sein de la matrice [4, 6].

### III.2. Propriétés optiques

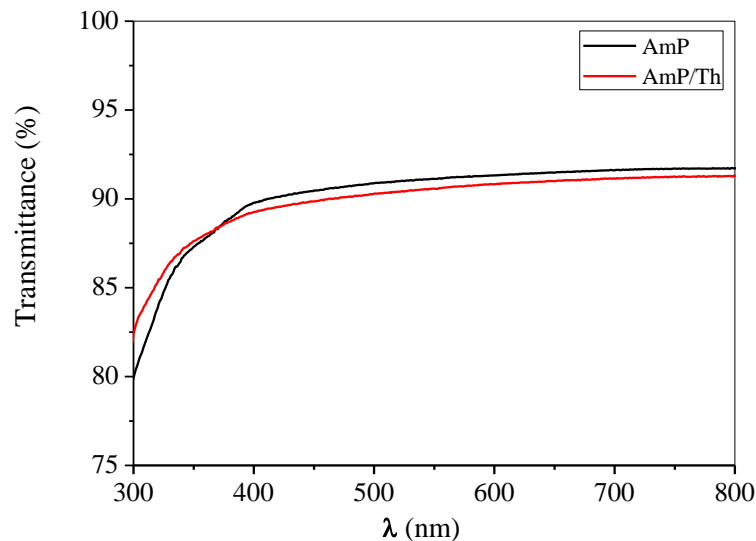
Les photographies des films d'amidon préparés sont rassemblées dans la **figure III.2**.



**Figure III.2:** Photographie des films d'amidon.

Il apparait clairement que les films d'Amidon sont pourvus d'une excellente clarté optique. L'image montre que la transparence du film AmP n'a pas été modifiée par l'incorporation de 5% en thymol. Les films étudiés sont transparents et ne possèdent ni couleur ni odeur. Ils sont souples et visuellement lisses sans défauts superficiels. Le film contenant du thymol est plus brillant et flexible que celui sans thymol.

Afin d'évaluer l'effet d'ajout du thymol sur la transparence de la matrice, nous avons mené une analyse par spectroscopie UV-visible. La variation de la transmittance des films préparés en fonction de la longueur d'onde est montrée par la **figure III.3**.



**Figure III.3:** Spectres UV-visible des films d'amidon.

Comme montre la **figure III.3**, le film AmP pur présente des valeurs élevées de T300 et T600 dans les plages UV et visible d'environ 82,35 et 91,33 %, respectivement. Après incorporation de thymol, les valeurs de T300 et T600 de AmP/Th ont respectivement diminué légèrement à 79,93 % et 90,83 %.

**Tableau III.1 :** Valeurs de l'épaisseur, de l'opacité et des transmittances des films l'amidon.

Échantillons	Épaisseur (mm)	Opacité	T <sub>300nm</sub> (%)	T <sub>600nm</sub> (%)
<b>AmP</b>	0,1± 0,01	0,394	82,35	91,33
<b>AmP/Th</b>	0,1± 0,01	0,418	79,93	90,83

### III.3. Tests mécaniques

Les propriétés mécaniques sont importantes dans l'évaluation de la qualité des films d'emballage alimentaire, car elles sont utilisées pour évaluer la capacité des matériaux à maintenir leur intégrité sous diverses contraintes qui se produisent pendant la transformation et le stockage des aliments emballés [7].

Les résultats obtenus en termes de module d'élasticité (module de Young), de contrainte à la rupture et d'allongement à la rupture des différents échantillons sont reportés sur le **tableau III.2**.

Les résultats montrent que l'incorporation du thymol dans la matrice diminue le module de Young et la contrainte à la rupture. Ce résultat traduit que le thymol a induit un effet plastifiant qui a réduit les interactions inter- et intermoléculaires dans le film, facilitant ainsi la mobilité des chaînes et conduisant à des matériaux moins rigides [8, 9].

L'effet de la plastification de thymol est clairement observé par une augmentation de l'allongement en raison de l'augmentation de la mobilité des chaînes polymères [10].

**Tableau III.2:** Valeurs des paramètres mécaniques des films l'amidon.

	<b>Contrainte à la rupture (MPa)</b>	<b>Module d'Young (MPa)</b>	<b>Allongement (%)</b>
<b>AmP</b>	4,23 ± 0,89	9500 ± 900	13,25 ± 0,27
<b>AmP/Th</b>	2,95 ± 0,35	7100 ± 820	18,68 ± 0,5

#### III.4. Stabilité thermique par ATG

La **figure III.4** montre l'évolution des pertes en masse (ATG) et de leurs dérivées d' (ATG) en fonction de la température des films d'amidon élaborés.

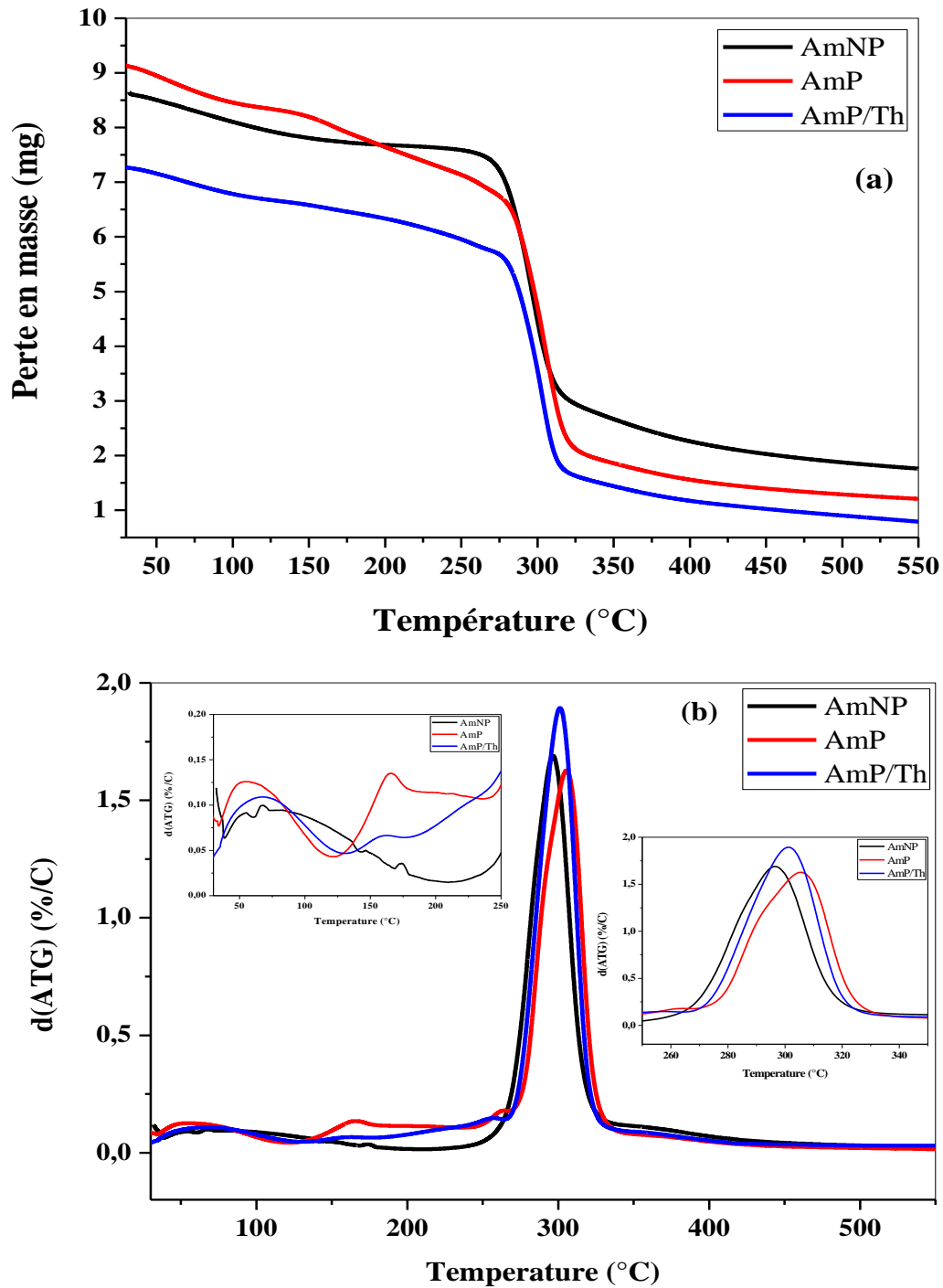


Figure III.4: Thermogrammes (a) ATG et (b)  $d(ATG)$  des films d'amidon.

En générale, nous constatons que tous les films d'amidon présentent deux étapes de dégradation. La première étape de dégradation dans l'AmNP correspond à une perte de poids entre 30 et 211°C, associée à l'évaporation de l'eau liée au film [11, 12].

Une deuxième étape de perte de poids est également observée entre 236 °C et 357 °C relative à la dégradation des chaînes d'amidon [13]. La température de décomposition maximale est enregistrée à 296 °C.

L'incorporation du 30% de glycérol à la matrice d'amidon a révélé l'apparition d'une étape supplémentaire proche de celle d'eau située dans une gamme de température de 120 à 213 °C. Cette étape correspond à la dégradation du plastifiant inséré au sein des chaînes de l'amidon. L'ajout du glycérol a diminué la température de début de dégradation de l'amidon.

La même étape est observée en présence de thymol qui a retardé le début de dégradation des chaînes d'amidon.

Les différents paramètres thermogravimétriques sont regroupés dans le tableau ci dessous.

**Tableau III.3:** Paramètres thermogravimétriques des films d'Amidon.

Échantillons	1 <sup>ère</sup> étape	2 <sup>ème</sup> étape	T <sub>dmax</sub> (°C)
	T <sub>d</sub> onset(°C)	T <sub>d</sub> onset(°C)	
<b>AmNP</b>	30-211	236-357	296
<b>AmP</b>	30-120 120-213	267-357	306
<b>AmP/Th</b>	30-132	190-255	301

En conclusion, les résultats TGA ont donné une confirmation directe de la présence de deux composés dans la matrice polymère, le glycérol et le thymol.

### III.5. Transitions thermiques par DSC

Les températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) et les températures de fusion (T<sub>f</sub>) des films d'amidon préparés sont identifiées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Le tableau suivant rassemble ces paramètres.

**Tableau III.4:** Valeurs des  $T_g$  et  $T_f$  des films d'amidon.

Échantillons	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)
<b>AmNP</b>	72	116
<b>AmP</b>	70	91
<b>AmP/Th</b>	64	86

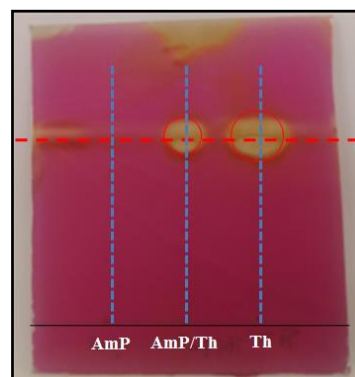
D'après les résultats trouvés par le traitement des thermogrammes DSC, on constate que l'ajout du glycérol et le thymol a entraîné une réduction systématique des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de fusion ( $T_f$ ) [14].

Cette réduction est attribuée à la capacité du glycérol et l'effet plastifiant causé par le thymol à augmenter la mobilité des chaînes polymères d'amidon causée par une augmentation du volume libre entre eux [15, 17].

Ces résultats confirment ceux trouvés par les tests mécaniques.

### III.6.Chromatographie sur Couche Mince (CCM)

Pour confirmer la présence de thymol dans le film AmP/Th, une chromatographie sur couche mince est réalisée en utilisant le thymol comme témoin. Le résultat de la CCM après la révélation par une solution de  $KMnO_4$  est illustré sur le chromatogramme suivant:

**Figure III.5:** Aperçu de la plaque de CCM après révélation.

L'analyse horizontale de la plaque CCM montre la présence d'une seule tache pour les échantillons AmP/Th et Th servi de référence, contrairement à l'échantillon AmP qui ne



révèle aucune tâche. Ce résultat montre que le film AmP/Th contient une seule substance pure.

Par ailleurs, l'analyse verticale de la plaque CCM indique que les deux tâches apparues sont alignées. Ce résultat s'explique par l'identité de la substance séparée dans les deux échantillons, c'est à dire que les espèces chimiques sont de même nature qui est le thymol.

D'après les résultats trouvés, la CCM a prouvé la présence du thymol au sein du film AmP/Th.

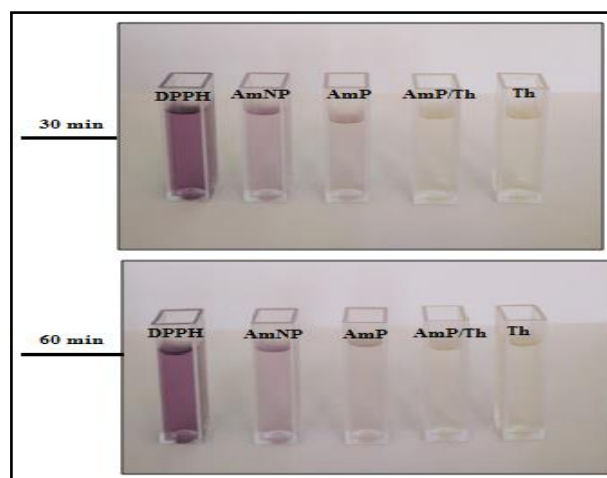
### III.7. Activité antioxydante

La raison de l'incorporation d'antioxydants dans les matériaux d'emballage alimentaire est d'inhiber les réactions d'oxydation dans les aliments, en particulier réactions de dégradation impliquant des lipides ou protéines [18 ,19].

#### III.7.1.Observation visuelle

Le DPPH est un radical libre stable violet en solution, il présente une absorbance caractéristique 517 nm, cette couleur disparaît rapidement lorsque le DPPH est réduit en diphényle picryl hydrazine par un composé à propriété antiradicalaire, entraînant ainsi une décoloration.

La couleur des extraits mélangés aux DPPH à 30 et 60 min d'incubation à l'abri de la lumière est illustrée par la **figure III.6**.



**Figure II.6:** Photographie des extraits de films d'amidon.

L'image illustre que la couleur des mélanges à analyser s'est changée du violet au jaune dès les 30 premières minutes d'incubation. La couleur jaune de l'extrait du film d'AmP/Th reflète son bon pouvoir antiradicalaire contrairement aux extraits d'AmNP et AmP.

### III.7.2. Pourcentage d'inhibition de DPPH

Le pouvoir antioxydant des films d'amidon est évalué par la méthode de piégeage des radicaux libres de DPPH. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau III.5**.

*Tableau III.5 : Activité d'inhibition du radical DPPH des films à base d'amidon contenant le thymol.*

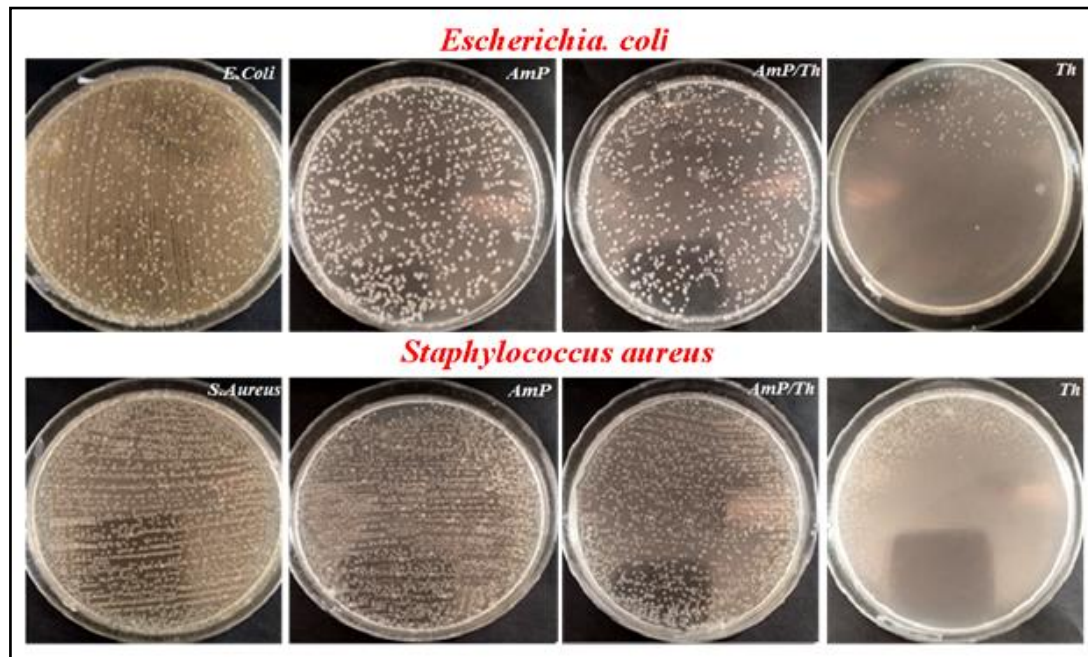
% inhibition	AmNP	AmP	AmP/Th	Th
<b>30 min</b>	74,28 ± 0,0015	75,64 ± 0,0017	91,68 ± 0,0071	96,93 ± 0,0023
<b>60 min</b>	75,92 ± 0,0014	88,63 ± 0,0015	92,67 ± 0,0044	99,87 ± 0,0003

Globalement, les résultats obtenus dans le présent travail révèlent que les films d'amidon possèdent un pouvoir antioxydant. Ce piégeage est élevé dans le cas du film en présence de la molécule antioxydante, le thymol.

L'activité antioxydante de chaque extrait de film est examinée pour 30 et 60 min dans l'éthanol. Celui-ci a conduit la libération d'une quantité optimale de Th, conduisant aux valeurs les plus élevées d'inhibition de DPPH. L'étude a montré que le pourcentage d'inhibition de DPPH de tous les extraits des films a augmenté considérablement durant 60 min [20].

### III.8. Activité antimicrobienne

La méthode de volatilisation est utilisée pour évaluer l'effet antimicrobien du thymol contre les microorganismes pathogènes. Les résultats sont illustrés par la **figure III.7**.



**Figure II.7:** Activité antibactérienne des films d'amidon.

Il est à constater que l'effet antibactérien du thymol incorporé à 5 % dans les films est observé par la réduction de la charge microbienne. Cette efficacité peut être expliquée, d'une part, par le pouvoir inhibiteur important du thymol, et d'autre part, par sa grande volatilité [21].

D'autre part, le film de l'amidon sans thymol n'a pas empêché la croissance des bactéries pathogènes étudiées. La bactérie la plus sensible au thymol était *E. coli*, tandis que la bactérie *S. Aureus* a montré une résistance faiblement élevée [22, 24].

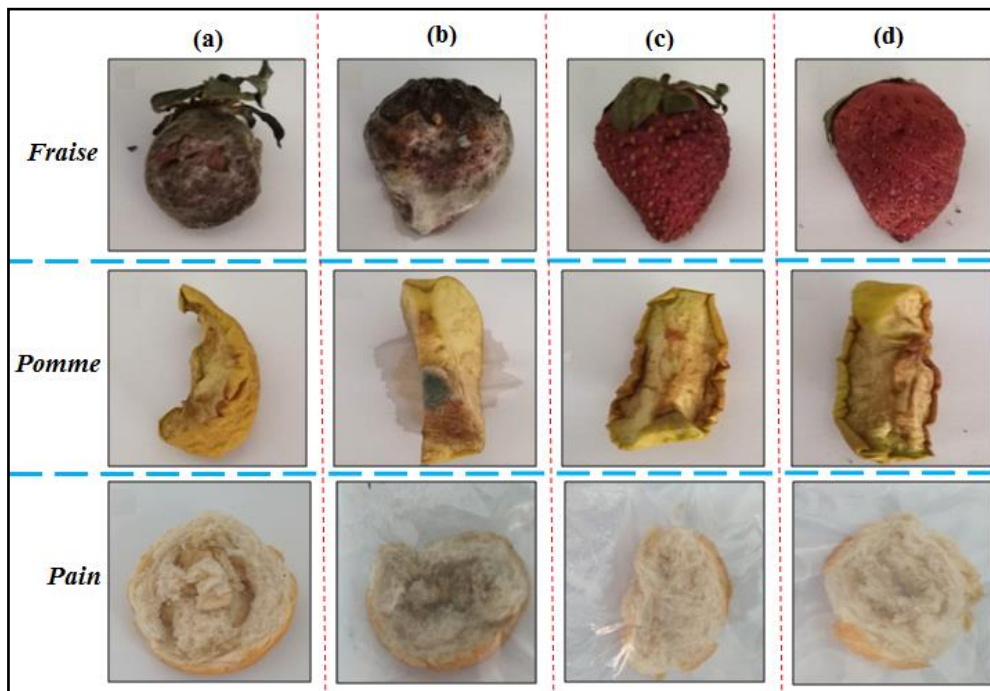
### III.10. Application des films élaborés

Les films ont été testés pour l'emballage du pain, de la fraise et de la pomme par rapport au film d'emballage ordinaire, le polyéthylène.

Une croissance de moisissure est observée sur le pain emballé dans les films de polyéthylène après stockage pendant 8 jours. Alors que le pain à l'air libre, à AmP et AmP/Th n'a pas montré aucune croissance visible de moisissure après stockage pendant 8 jours, respectivement.

Après 3 jours de conservation à l'air libre et aux films de PE, à une température de  $33 \pm 4^\circ\text{C}$ , les détériorations visuelles ont été remarquées pour la fraise et la pomme, des moisissures ont commencé à se développer sur la surface de ces deux aliments. Par ailleurs, les films

d'amidon sans et avec de thymol montrent un résultat positif traduit par l'absence de moisissures sur la texture de aliments emballés.



**Figure II.8:** Apparence des aliments après 8 jours de conservation dans différents films d'amidon, (a) Air libre, (b) PE, (c) AmP, (d) AmP/Th.

En conclusion, ce test a montré la performance des films AmP et AmP/Th pour protéger les aliments. Ils présentent un potentiel élevé à servir de dispositif pour emballer des produits alimentaires [25,30].

## Références bibliographiques

- [1] Weronika Janik, Michał Nowotarski, Divine Yutefar Shyntum, Angelika Bana's, Katarzyna Krukiewicz, Stanisław Kudła and Gabriela Dudek. « *Antibacterial and Biodegradable Polysaccharide-Based Films for Food Packaging Applications*»: Comparative Study. *Materials*, 15, 3236. (2022).
- [2] Pozo, C.; Rodríguez-Llamazares, S.; Bouza, R.; Barral, L.; Castaño, J.; Müller, N.; Restrepo, « *I. Study of the Structural Order of Native Starch Granules Using Combined FTIR and XRD Analysis*». *J. Polym. Res*, 25, 266. (2018).
- [3] Zhang, Y.; Zhang, G. « *Starch Content and Physicochemical Properties of Green Wheat Starch*». *Int. J. Food Prop*, 22, 1463 –1474. (2019).
- [4] Dai, L.; Zhang, J.; Cheng, F. « *Effects of Starches from Different Botanical Sources and Modification Methods on Physicochemical Properties of Starch-Based Edible Films*». *Int. J. Biol. Macromol*, 132, 897– 905. (2019).
- [5] Sheng, L.; Li, P.; Wu, H.; Liu, Y.; Han, K.; Gouda, M.; Tong, Q.; Ma, M.; Jin, Y. Tapioca « *Starch-Pullulan Interaction during Gelation and Retrogradation*». *LWT*, 96, 432– 438. (2018).
- [6] Basiak, E.; Lenart, A.; Debeaufort, F. « *How Glycerol and Water Contents Affect the Structural and Functional Properties of Starch-Based Edible Films*», *Polymers*, 10, 412. (2018).
- [7] Butnaru, E.; Stoleru, E.; Brebu, M.A.; Darie-Nita, R.N.; Bargan, A.; Vasile, C. « *Chitosan-Based Bionanocomposite Films Prepared by Emulsion Technique*» for Food Preservation. *Materials*, 12, 373. (2019).
- [8] F.J. Rodríguez, H.M. Sepulveda, J.E. Bruna, A. Guarda, M.J. Galotto, « *Development of cellulose eco-nanocomposites with antimicrobial properties*» oriented for food packaging, *Packag. Technol. Sci.* 26, 149 – 160. (2013).
- [9] R.I. Quintero, M.J. Galotto, F. Rodriguez, A. Guarda, « *Preparation and characterization of cellulose acetate butyrate/organoclay nanocomposites produced by extrusion*», *Packag. Technol. Sci.* 27, 495–507. (2014).
- [10] Alejandro Aragón-Gutierrez, Marina P. Arrieta, Mar López-González, Marta Fernández-García and Daniel López, « *Hybrid Biocomposites Based on Poly (Lactic Acid) and Silica Aerogel for Food Packaging Applications*», *Materials*, 13, 4910. (2020).
- [11] Cyras, V.P.; Manfredi, L.B.; Ton-That, M.-T.; Vázquez, A. « *Physical and Mechanical Properties of Thermoplastic Starch/ Montmorillonite Nanocomposite Films*». *Carbohydr. Polym*, 73, 55 – 63. (2008).

- [12] Yunqing He, Xiang Fei, Hui Li, «*Carboxymethyl cellulose-based nanocomposites reinforced with montmorillonite and  $\epsilon$ -poly-L-lysine for antimicrobial active food packaging*», J. APPL. POLYM. SCI, DOI: 10.1002/APP.48782. (2019).
- [13] Mou, J.; Li, X.; Wang, H.; Fei, G.; Liu, Q. «*Preparation, characterization, and water resistance of cationic acetylated starch-gpoly (styrene-butyl acrylate) surfactant-free emulsion*». Starch, 64, 826 – 834. (2012).
- [14] Rodrigo T. Umemura, Maria Isabel Felisberti, «*Plasticization of poly (3-hydroxybutyrate) with triethyl citrate: Thermal and mechanical properties, morphology, and kinetics of rystallization*», J ApplPolym Sci. 2020;e49990. Wiley online library.com/journal/app © Wiley Periodicals LLC 1 of 14. (2020).
- [15] García-Arroyo, P.; Arrieta, M.P.; Garcia-Garcia, D.; Cuervo-Rodríguez, R.; Fombuena, V.; Mancheño, M.J.; Segura, J.L. «*Plasticized poly(lactic acid) reinforced with antioxidant covalent organic frameworks (COFs) as novel nanofillers designed for non-migrating active packaging applications*». Polymer, 196, 122466. (2020).
- [16] Arrieta, M.P.; López, J.; Hernández, A.; Rayón, E. Ternary« *PLA–PHB–limonene blends intended for biodegradable food packaging applications*». Eur. Polym. J, 50, 255–270. (2014).
- [17] Marina Ramos, Alfonso Jiménez, Mercedes Peltzer, María C. Garrigós. «*Development of novel nano-biocomposite antioxidant films based on poly (lactic acid) and thymol for active packaging*». Food Chemistry 162,149 –155. (2014).
- [18] Moreirinha, C.; Vilela, C.; Silva, N.H.C.S.; Pinto, R.J.B.; Almeida, A.; Rocha, M.A.M.; Coelho, E.; Coimbra, M.A.; Silvestre, A.J.D.; Freire, C.S.R. «*Antioxidant and antimicrobial films based on brewers spent grain arabinoxylans, nanocellulose and feruloylated compounds for active packaging*». Food Hydrocoll., 108, 105836. (2020).
- [19] J.; López-de-Dicastillo, C.; Hernández-Muñoz, P.; Catalá, R.; Gvara, R. «*Advances in antioxidant active* »,food packaging. Trends Food Sci. Technol, 35, 42–51.(2014).
- [20] S. Tunç, O. Duman, «*Preparation of active antimicrobial methyl cellulose/carvacrol/montmorillonite nanocomposite films and investigation of carvacrol release*», LWT - Food Sci. Technol. 44 ,465–472. (2011).
- [21] J.R. Calo, P.G. Crandall, C.A. O'Bryan, S.C. Ricke, «*Essential oils as antimicrobials in food systems A review*», Food Control 54,111–119. (2015).
- [22] Seyed Fakhreddin Hosseini, Masoud Rezaei, Mojgan Zandi, Farhid Farahmandghav. «*Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties*». Food Chemistry 194, 1266–1274. (2016).

- [23] Saeedeh Shojaee-Aliabadi, Mohammad Amin Mohammadifar, Hedayat Hosseini, Abdorreza Mohammadi, Mehran Ghasemlou, Seyede Marzieh Hosseini, Mehrdad Haghshenas, Ramin Khaksar. «*Characterization of nanobiocomposite kappa-carrageenan film with Zataria multiflora essential oil and nanoclay*». International Journal of Biological Macromolecules 69, 282–289. (2014).
- [24] Medina, E.; Caro, N.; Abugoch, L.; Gamboa, A.; Díaz-Dosque, M.; Tapia, C. «*Chitosan thymol nanoparticles improve the antimicrobial effect and the water vapour barrier of chitosan-quinoa protein films*». J. Food Eng, 240, 191–198. (2019).
- [25] Dali Vilma Francis , Saurav Thaliyakattil, Lucy Cherian, Neeru Sood and Trupti Gokhale. «*Metallic Nanoparticle Integrated Ternary Polymer Blend of PVA/Starch/Glycerol: A Promising Antimicrobial Food Packaging Material*». Polymers, 14, 1379. (2022).
- [26] Bowker, B.; Zhuang, H. «*Freezing-thawing and sub-sampling influence the marination performance of chicken breast meat*». Poult.Sci,96,3482–3488. (2017).
- [27] Frelka, J.C.; Phinney, D.M.; Yang, X.; Knopp, M.V.; Heldman, D.R.; Wick, M.P.; Vodovotz, Y. «*Assessment of chicken breast meat quality after freeze/thaw abuse using magnetic resonance imaging techniques*». J. Sci. Food Agric, 99, 844–853. (2018).
- [30] Nielsen, P. V., & Rios, R. «*Inhibition of fungal growth on bread by volatile components from spices and herbs, and the possible application in active packaging, with special emphasis on mustard essential oil*». International Journal of Food Microbiology, 60, 219,229. (2000).



## **Conclusion générale**



## **Conclusion générale**

Les travaux entrepris dans le cadre de ce mémoire, ont porté sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux biosourcés à base du biopolymère amidon et de molécule bioactive, le thymol, avec des propriétés antimicrobiennes et antioxydantes. Des films de ce biopolymère ont été préparés suivant la voie solution.

Les résultats ont confirmé que l'additif ajouté au polymère a une influence sur certaines propriétés. L'ajout du thymol n'a pas d'effet sur les propriétés barrières des films élaborés. De plus, les valeurs de  $T_g$  et de  $T_f$  de la matrice ont été diminuées par le thymol, en raison de son effet plastifiant, alors qu'une légère diminution de la stabilité thermique a été apportée par l'ajout de thymol. L'activité antioxydante du film contenant du thymol a été mise en évidence par la méthode DPPH. Enfin, le film a montré des propriétés antimicrobiennes contre les bactéries pathogènes de gram- et gram+, en utilisant la méthode de volatilisation qui a révélé une inhibition modérée des bactéries utilisées. Le test d'application des biofilms préparés à confirmé leur performance de protéger les aliments.

Ces résultats soulignent le grand potentiel des films d'amidon développés comme emballage de différents produits alimentaires pour étendre leur durée de conservation.