

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Bejaia  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire de Fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

**Master**

**Filière :** Génie des Procédés

**Option :** Génie Alimentaire

**Thème**

**Effets des huiles essentielles et des extraits ethanoliques du thym sur les propriétés physicochimiques et biologiques du PLA**

Présenté par :

**Maouche Naoual et Baziz Nouara**

Soutenu le 30/juin/2018

Devant le jury composé de :

Dr. AZZOUG M.	Docteur	à l'Université de Bejaia	Président
Dr. FATMI S.	MCA	à l'Université de Bejaia	Examinatrice
Dr. CHIBANI N.	Docteur	à l'Université de Bejaia	Promotrice
Dr. BENSIDHOUM L.	Docteur	à l'Université de Bejaia	Co-Promotrice

**Année universitaire : 2017/2018**

## ***Remerciements***

En premier lieu, nous remercions Dieu le tout puissant de nos avoir accordé le courage et la force de mener à bien ce modeste travail.

Nous désirons exprimer nos profonds remerciements et vive reconnaissance à notre promotrice et co-promotrice Dr CHIBANI.N. et Dr BENSIDHOUM. L. Pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, leur disponibilité, leurs précieux conseils, la confiance qu'elles nous ont accordées et pour leur suivi régulier pendant la réalisation de ce travail.

Nous remercions également Dr AZZOUG. M. d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance, ainsi que Dr FATMI.S. d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à tous nos professeurs qui ont contribué à notre formation.

Nous adressons nos remerciements également aux personnes qui nous ont aidés dans la réalisation de ce mémoire et spécialement au personnel du laboratoire de Génie des Procédés.

Nous ne voudrions pas oublier tous nos collègues que nous avons côtoyés au laboratoire de Génie des Procédés

Bien d'autres encore . . .

A toute personne qui a participé de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Nouara Et Naoual.

*Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents

Je les remercie pour m'avoir donné la chance

De découvrir le monde du savoir et A. AbdeLouhab qui m'a aidé durant la réalisation de ce travail

A mes très chères sœurs et mes très chers frères

A tout ma famille

A tous mes amis (es) particulièrement :bourimnadia, zahoua, souilla, houda ;

A tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités

Nouara

*Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail

A toute ma famille

Naoual

*Liste des abréviations*

- ATG** : Analyse thermogravimétrique
- ATP** : Acide adénosine-triphosphate
- DRX** : Diffraction des rayons X
- DTG** : Dérivée de thermogravimétrie
- EET** : Extrait éthanoïque thym
- EN** : Norme Européene
- IR-TF** : Analyse spectrale infrarouge à transformation de Fourier
- HE** : Huile Essentielle
- ISO** : Organisation internationale de normalisation
- LPS** : Lipopolysaccharides
- MH** : Mueller Hinton
- NF** : Norme française
- PCL** : Poly (caprolactone)
- PE** : Poly éthylène
- PET** : Polyéthylène téréphtalate
- PF** : Poudre filtré
- PHAs** : Poly (hydrdoxyalkanoates)
- PLA** : Acide poly lactique
- POC** : Polymérisation par ouverture de cycle
- PP** : Poly propylène
- PS** : Polystyrène
- T<sub>c</sub>** : Température de cristallisations
- T<sub>f</sub>** : Température de transition vitreuse
- T<sub>g</sub>** : Température de fusion
- TSA** : Trypticase Soya Agar

*Liste des figures*

- Figure 1.** Interaction possible entre l’emballage, le produit et l’environnement.
- Figure 2.** Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour L’année 2016.
- Figure 3.** Structure chimique du poly (acide lactique).
- Figure 4.** Acides 2-hydroxy propénoïque (acide lactique).
- Figure 5.** Réaction de polycondensation de l’acide lactique
- Figure 6.** Différents synthèse du PLA.
- Figure 7.** Types de matériaux en PLA utilisés dans le domaine de l’emballage alimentaire.
- Figure 8.** Les secteurs clients de l’industrie de l’emballage.
- Figure 9.** *Thymus vulgarise*.
- Figure 10.** Structure chimique du PLA.
- Figure 11.** *Thymus fantanesii*.
- Figure 12.** Dispositif d’extraction du type Clevenger.
- Figure 13.** Photographie des films obtenus par casting.
- Figure 14.** Mise en évidence de l’activité antimicrobienne des Film préparés.
- Figure 15:** Mise en évidence de l’activité antimicrobienne de l’extrait éthanolique du Thym
- Figure 16:**Mise en évidence de l’activité antimicrobienne de l’huile essentielle du Thym
- Figure 17 :** Valeur des diamètres des zones d’inhibition de la croissance bactérienne par les extraits du thym.
- Figure 18:** Quelques résultats du test d’inhibitions de la croissance bactérienne par les films.
- Figure 19:** Spectre IRTF du PLA vierge.
- Figure 20:** spectre IR-TF du PLA vierge, PLA+ 3% HE, PLA+6% HE et PLA+9%HE.
- Figure 21:** spectre IR-TF du PLA vierge, PLA+ 3%EET, PLA+6%EET et PLA+9%EET
- Figure 22:** diffractogramme de rayon X de PLA et PLA/HE de différents concentrations.
- Figure 23:** Diffractogramme de rayon X de PLA et PLA/EET de différents concentrations.

**Figure 24 :** Thermogrammes TG et DTG des échantillons PLA et PLA/poudre de thym

**Figure 25:** Thermogrammes TG et DTG des échantillons PLA et PLA/EET.

**Figure 26:** variation du taux d'absorption d'eau en fonction du temps du PLA vierge, PLA/EET PLA/HE pour différentes concentration.

*Liste des tableaux*

**Tableau I.1.** Propriétés mécaniques et thermiques du PLA.

**Tableau I.2.** Constituants principaux de l'huile essentielle du thym.

**Tableau II.1.** Propriétés physico-chimiques du PLA utilisé.

**Tableau II.2.** Compositions des formulations des différents films.

**Tableau III.1.** Taux de cristallinité en fonction de différentes formulations HE et EET.

**Tableau III.2.** Paramètres thermiques des films PLA/poudre de thym et PLA/EET.



## *Sommaire*

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

**Introduction ..... 1**

### *Chapitre I. Synthèse Bibliographique*

<b>I.1 . Emballage alimentaire.....</b>	<b>3</b>
I.1.1. Type d'emballage alimentaire.....	3
I.1.2. Fonction de l'emballage alimentaire .....	3
I.1.3. Interactions contenant/contenu dans l'emballage .....	4
I.1.4. Norme liée à la maîtrise de l'hygiène des emballages .....	5
<b>I.2. Poly (acide lactique) (PLA) .....</b>	<b>6</b>
I.2.1. Définition .....	6
I.2.2.Composition chimique .....	7
I.2.3. Source de l'acide lactique .....	7
I.2.4.Vois de synthèse du PLA .....	8
I.2.4.1. Polycondensation de l'acide lactique.....	8
I.2.4.2. Polymérisation par ouverture de cycle (POC) .....	8
I.2.5. Propriétés du PLA.....	9
I.2.5.1. Propriétés physique et mécanique du PLA .....	9
I.2.5.2. Propriétés thermiques.....	10
I.2.6. Application du PLA.....	10
I.2.6.1. Applications textiles.....	11
I.2.6.2. Applications médicales.....	11
I.2.6.3. Emballage.....	12
<b>I.3.Morphologie des plants.....</b>	<b>13</b>
I.3.1. Le thym .....	13
I.3.2. Propriétés du thym .....	14
I.3.3. Principes actifs du thym.....	14
I.3.4. Propriétés physico- chimiques .....	14
I.3.5. Activité bactéricide du thymol et carvacrol .....	15
<b>I.4. Généralités sur les huiles essentielles .....</b>	<b>16</b>
I.4.1Définition .....	16
I.4.2. Propriétés physique des huiles essentielles :.....	16
I.4.3. Composition chimique des huiles essentielles .....	16
I.4.4. Techniques d'extraction des huiles essentielles.....	16
I.4.4.1.Entrainement à la vapeur d'eau .....	16
I.4.4.2. Extraction par solvant organique. ....	17

I.4.4.3. Extraction au gaz $CO_2$ supercritique .....	17
I.4.4.4. La distillation sèche .....	17
I.4.4.5. L'expression à froide .....	17
I.4.4.6. L'extraction sans solvant assisté par micro-onde .....	18
I.4.4.7. Hydrodistillation .....	18
I.4.5. Domaines d'utilisation des huiles essentielles .....	18
<b>I.5. Les composés phénoliques</b> .....	18
I.5.1. Définition .....	18
I.5.2. Propriétés biologiques des poly phénols.....	19
I.5.3. Méthodes d'extraction des composés phénoliques .....	19
I.5.3.1. Infusion .....	19
I.5.3.2. Décoction .....	19
I.5.3.3. Macération .....	19
I.5.3.4. Distillation.....	20

## *Chapitre II. Matériaux et Méthodes*

<b>II.1. Polyacide lactique</b> .....	22
II.2. Matière végétal .....	23
II.3. Chloroforme. ....	23
II.4. Alcool éthanoïque.....	23
II.5. Souches bactériennes et fongiques étudiées .....	23
II.5.1. <i>Escherichia coli</i> . ....	24
II.5.2. <i>Salmonellesp</i> .....	24
II.5.3. <i>Penicillium</i> .....	24
II.5.4. <i>Botrytis cinerea</i> .....	24
<b>II.2. Méthodes expérimentales</b> .....	25
II.2.1. Récolte et séchage .....	25
II.2.2. Extraction.....	25
II.2.2.1. Extraction des huiles essentielles.....	25
II.2.2.2. Extraction éthanolique .....	26
II.2.3. Préparation des films .....	26
II.2.4. techniques de caractérisation. ....	27
II.2.4.1. Test d'activité antibactérienne.....	28
II.2.4.1.1. Préparation des précultures.....	28
II.2.4.1.2. Méthode de diffusion .....	28
II.2.4.1.3. La lecture. ....	29
II.2.4.2. Analyse spectrale infrarouge à transformation de Fourier –IRTF- .....	29
II.2.4.3. Analyse Thermogravimétrique -ATG- .....	29
II.2.4.4. Diffraction des rayons X –DRX .....	29
II.2.4.5. Test d'absorption d'eau .....	30

*Chapitre III. Résultats et Discussion*

III.1. Activité antibactérienne et antifongique des extrais du thym .....	32
III.1.1. Test d'activité antibactérienne des films .....	34
III.2. Caractérisation spectrale par IR-TF .....	35
III.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	37
III.4. Analyse thermique par ATG-DTG.....	39
III.5. Taux d'absorption d'eau.....	41
<b>Conclusion</b> .....	43
<b>Références Bibliographiques</b>	

### ***Introduction générale***

L'emballage des aliments occupe aujourd'hui une place prépondérante dans les procédés de transformation/conditionnement notamment grâce à une demande accrue pour des produits alimentaires pratiques (à emporter et à préparer), de plus longue conservation (réduction de la fréquence d'achat) et présentant de meilleures qualités organoleptiques et nutritionnelles (réduction de l'usage d'additifs ou de procédés de conservation dénaturant). L'emballage joue aussi un rôle clé dans la réduction des pertes en denrées alimentaires tout au long de la chaîne de distribution [1].

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés ; s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit plus ou moins inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle [2].

Les bio-polymères arrivent à maturité sur le marché des plastiques. Décidément, les capacités de production augmentent progressivement en proposant des matériaux adaptés à différents secteurs du marché. Manifestement, l'acide poly (lactique) PLA est un polymère biodégradable bien connu en raison de sa large application dans le secteur de l'emballage. Le PLA a complètement modifié la donne et la vision que pouvait avoir les industriels sur les plastiques bio-sourcés en général.

Afin d'améliorer les propriétés sensorielles du PLA en vue de son application dans le domaine de l'emballage alimentaire les chercheurs [3] se sont intéressés à l'incorporation des huiles essentielles ainsi que des extraits de plante ayant des propriétés antibactérienne et antifongique tel que le romarin, le thym, les feuilles d'olivier...

Le thym regroupe un grand nombre d'espèces. Il couvre une large gamme d'activités biologiques: antiseptiques, antibactériennes, antifongiques, antispasmodiques et anti oxydantes.

L'objectif de ce travail est, dans un premier temps, de mettre, en évidence les modifications des films polymères à base de thym puis, dans un deuxième temps, d'évaluer leur effet antibactérien et antifongique par la méthode de diffusion sur milieu solide. Le travail présenté s'articule ainsi autour de deux parties.

- ✓ La première partie est une revue bibliographique dans laquelle nous présenterons le contexte général de cette étude en décrivant l'utilisation des matières plastiques dans le domaine de l'emballage alimentaire.
- ✓ La deuxième partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude expérimentale ; après avoir décrit la méthodologie analytique adoptée pour réaliser nos objectifs.

Nous concluons ce mémoire en reprenant les principaux résultats obtenus et en proposant nos perspectives pour la suite de ce projet.

L'emballage épouse le quotidien, sa multiplicité lui permet d'être présent dans tous les secteurs de l'industrie : de l'agro-alimentaire, du cosmétique, de la santé, des produits d'entretien, des produits chimiques, du transport, de la distribution, des produits industriels et agricoles.

## **I.1. Emballage alimentaire**

### **I.1.1. Type d'emballage alimentaire**

L'industrie de l'emballage se compose de différents secteurs en fonction des matières utilisées. Ils sont distingués par ordre décroissant selon l'utilisation.

- Le papier et le carton : incluant notamment le carton ondulé et le carton plat (par exemple boîtes de céréales), qui peuvent être recyclé, blanchie ou non blanchie ;
- Le plastique (PE, PP, PET...selon la composition des polymères) : contenants d'eau de source, de boissons gazeuses, contenants alimentaires ;
- Le verre : transparent et coloré ;
- Le métal : canettes métalliques, boîte de conserve ;
- Les contenants multicouches et composites : comme le carton de jus, de lait, de crème glacée en carton paraffiné ;
- Le bois : utilisé pour certains emballages de fromage, ou certaines boîtes contenant des bouteilles d'alcool [4].

### **I.1.2. Fonction de l'emballage alimentaire**

- Une fonction de contenant : l'emballage est d'abord un récipient, associé à des servitudes réglementaires métrologiques : obligation de l'indication exacte de la masse ou de volume contenu ; cette fonction évolue à l'heure actuelle vers le fractionnement en unité de consommation (individuelle, journalière,...) ;
- Une fonction de présentation, visant à remplir l'attention et à séduire l'acheteur dans le linéaire du super ou de l'hypermarché (c'est la fonction "marketing") ;
- Une fonction d'information par l'étiquetage, de plus en plus importante, associée à une servitude réglementaire d'exactitude des renseignements donnés ;

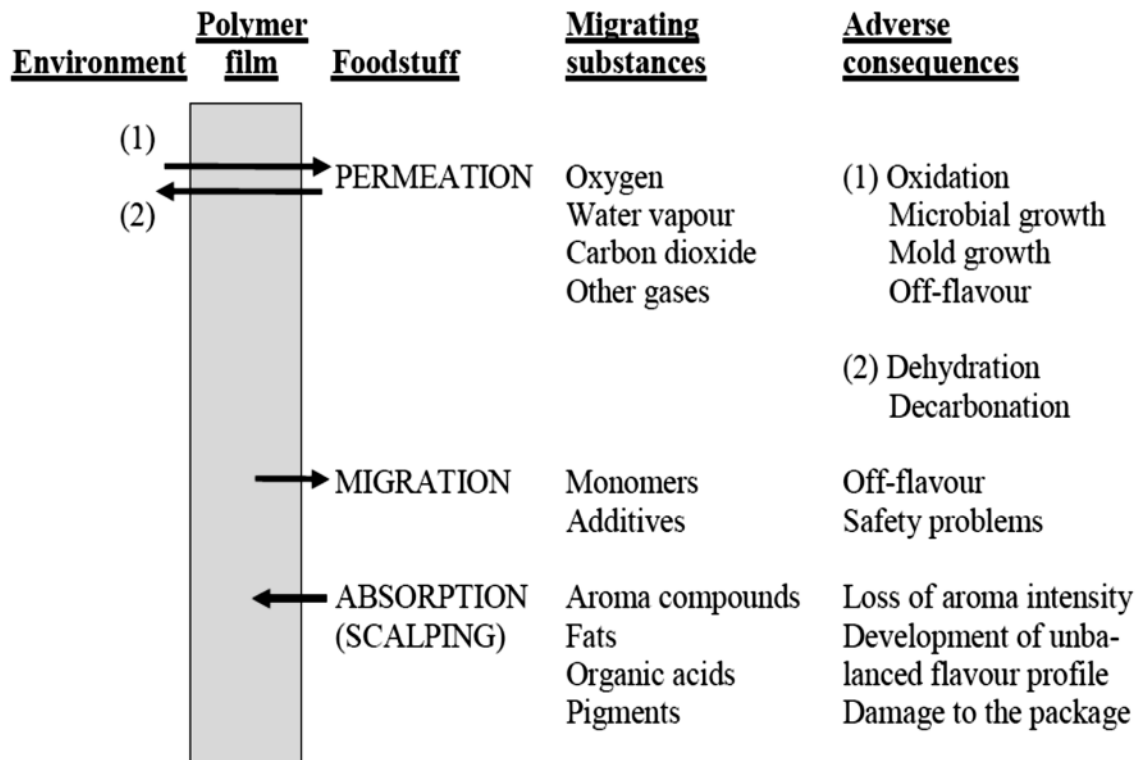
- Une fonction de service, dans la mesure où l'emballage apporte un autre service : flacon pulvérisateur, flacon saupoudreur, boîte auto-chauffante, etc. ; la notion de service s'étend également à la commodité d'emploi, notamment à la facilité d'ouverture sans outils particulier ;
- Une fonction de sécurité alimentaire, vis-à-vis d'une contamination ou d'une pollution délictueuse (vol par substitution, malveillance, etc.) ;
- Une fonction de conservation et de protection de la qualité du produit alimentaire contre les agents extérieurs d'altération physico-chimique et biochimique des aliments, associée à une obligation d'innocuité et d'inertie chimique de l'emballage lui-même vis-à-vis de son contenu [5].

### **I.1.3. Interactions contenant/ contenu dans l'emballage**

Plusieurs types d'interaction existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie de l'emballage est rarement totale ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage.

Les principaux types d'altération contenant/contenu sont les suivantes figure.1

- La migration des substances présents dans le matériau d'emballage vers le produit [6];
- La perméation du gaz : O<sub>2</sub> vers l'aliment, CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage [7];
- La sorption (absorption) des constituants du produit par l'emballage (ex : arôme) [8].



**Figure 1.** Interaction possible entre l’emballage, le produit et l’environnement [9].

#### I.1.4. Norme liée à la maîtrise de l’hygiène des emballages

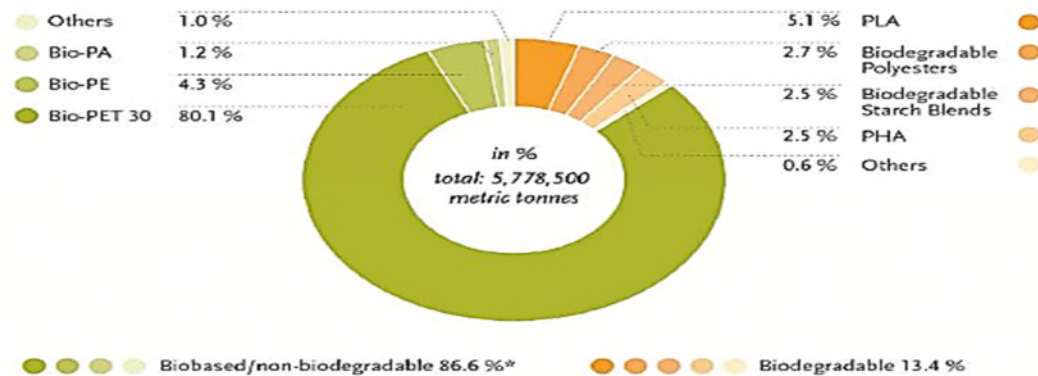
Deux normes ISO 22000 et NF EN 15593 permet la certification des systèmes des entreprises, de manière respectivement de sécurité des denrées alimentaires et hygiène dans la fabrication des emballages.

En 2016, les polymères biosourcés non biodégradables comme le PET et le PE représentent déjà la plus grande partie des capacités mondiales de production de bioplastiques comme le montre la Figure I.2. Cette tendance va s’amplifier dans les prochaines années, portée par le développement du PET biosourcé [10].

On constate également qu’en 2016, le PLA est le deuxième polymère en termes de capacités de production, avec 5,1 % des capacités mondiales.



Bioplastics production capacity 2016 (by type)



**Figure 2.** Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2016 [10].

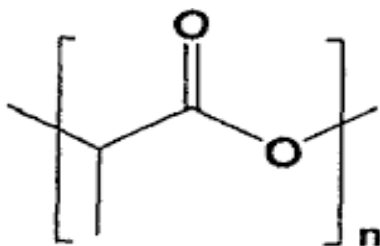
## I.2.poly (acide lactique) (PLA)

### I.2.1. Définition

Le poly (acide lactique) ou acide polylactique ou polylactide (PLA) représenté en figure.I.3 est un polyester aliphatique biodégradable qui appartient à la famille des thermoplastiques et qui a reçu un intérêt considérable comme alternative aux polymères non biodégradables [11].

Les propriétés de biodégradabilité du PLA permettent de limiter l'influence du PLA sur l'environnement. Sa dégradation ultime conduit à la formation d'eau et de dioxyde de carbone qui pourront réintégrer la biomasse [12].

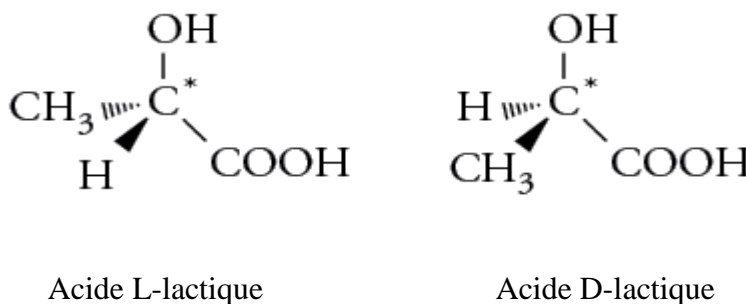
Depuis quelques dizaines d'années, le PLA est utilisé dans le domaine biomédical et chirurgical et notamment comme fils de suture [13]. Le PLA était réservé à ces domaines d'application en raison de l'augmentation du prix de celui-ci. Mais depuis quelques années, plusieurs études ont été prises afin d'améliorer le procédé de synthèse du PLA [14], et ceci dans la perspective d'étendre les domaines d'application à ceux de textile et de l'emballage où le PLA serait une alternative viable aux polymères conventionnels issus de la pétrochimie (tel que le propylène, le polyamide etc....) [15].



**Figure 3.** Structure chimique du poly (acide lactique) .

### I.2.2. Composition chimique

L'acide lactique ou (2-hydroxypropanoïque),  $CH_3-CHOHCOOH$ , est le plus simple des acides hydroxycarboxylique qui possède un atome de carbone asymétrique, il a été découvert par le chimiste Wilhelm Scheel en 1780, qui a isolé l'acide de lait, ces molécules existe sous forme de deux énantiomères de configuration opposées D et L en terme de configuration relative et S et R en terme de configuration absolue comme le montre la figure suivante [16].



**Figure 4.** Acides 2-hydroxy propénoïque (acide lactique) [17].

### I.2.3. Source de l'acide lactique

C'est un produit de fermentation de dextrose qui est une matière première 100% agricole, annuellement renouvelable, dérivée souvent du maïs. En général, la majorité des sources simples obtenues à partir de sous-produits agricoles peuvent être utilisée pour cette production Ces sources incluent :

- ✓ Le maltose, la gélose et le dextrose de maïs ou de l'amidon de pomme de terre ou de riz ;
- ✓ Le saccharose de la betterave ou de la canne du sucre ;
- ✓ Le lactose de lactosérum de fromage.

Actuellement, le meilleur marché le plus abondant est le dextrose du maïs. [18]

### I.2.4. Voies de synthèse du PLA

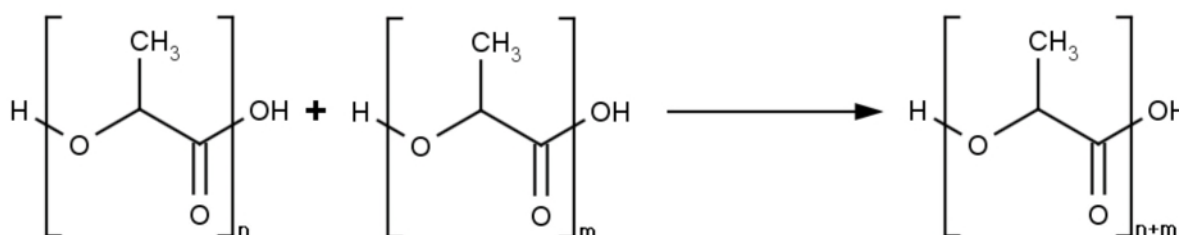
La voie de synthèse chimique peut être utilisée pour produire d'acide lactique de masses moléculaires élevées :

- ✓ Soit par polycondensation directe de l'acide lactique associée à l'utilisation d'allongeur de chaînes,
- ✓ Soit par polymérisation par ouverture de cycle (POC).

#### I.2.4.1. Polycondensation de l'acide lactique

Cette approche nécessite des temps réactionnels relativement élevés et fournit des polymères dont la masse moléculaire est limitée à 20000g/mol.

La synthèse dans ce cas se fait à partir d'une réaction d'estérification entre la fonction alcool et la fonction d'acide carboxylique de deux monomères différents comme le montre la figure suivante [19].



**Figure 5.** Réaction de polycondensation de l'acide lactique

L'inconvénient majeur de la polycondensation réside de la formation d'eau capable d'hydrolyser les chaînes du PLA en croissance, cette eau doit être éliminée à température élevée (130°C) par distillation azeotropique avec un solvant (le diphényléther, par exemple) pendant un temps relativement long (30h à 40h). De plus, la réaction de fermentation pourrait produire des produits secondaires comme l'éthanol et l'acide acétique, ce qui limitera la production de masse molaire élevées du PLA [20].

#### I.2.4.2. Polymérisation par ouverture de cycle (POC)

Elle permet de synthétiser en des temps de réaction nettement plus courts des polymères dont la masse moléculaire s'élève à 100000 g/mol. Elle comprend deux étapes.

- ✓ La première étape consiste à la formation de l'acide intermédiaire à partir du l'acide lactique en présence d'un catalyseur organoleptique (Octanoate d'étain  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{Cr})_2$ ). Un mélange de D-lactide, L-lactide et mésolactide est obtenue puisque l'acide lactique est une molécule chirale. Par distillation ou recristallisation des lactides peuvent être purifiée. En effet, les propriétés des polymères dépendant de la stéréostructure.
- ✓ La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (Octanoate d'étain). Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2h à 5h). Par ailleurs, cette polymérisation présente l'avantage de travailler en absence du solvant [21].

La figure I.6 montre les différentes voies de synthèse de PLA

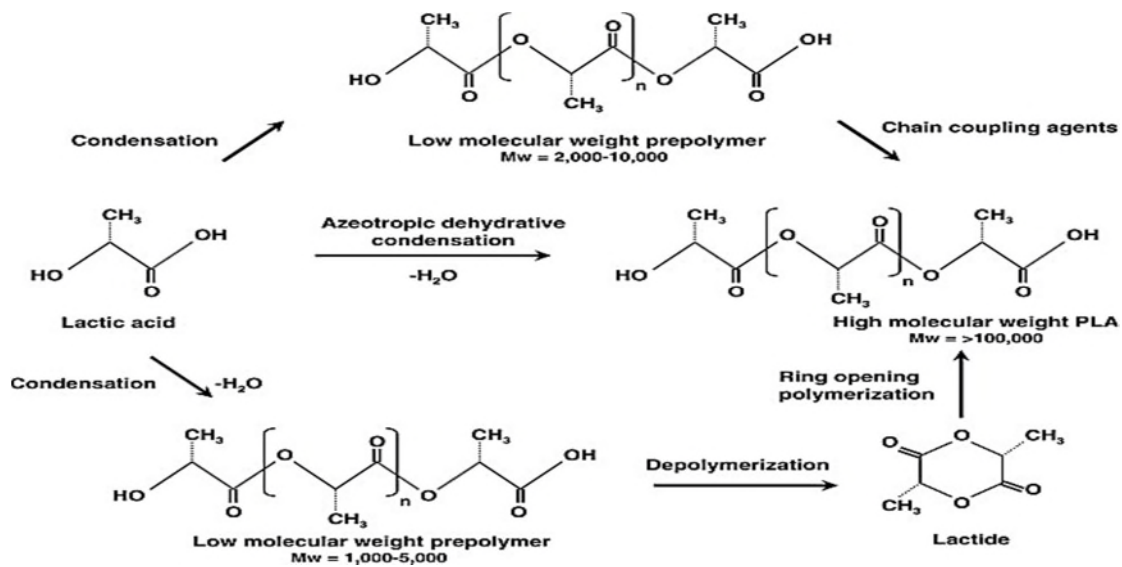


Figure 6. Différents Les voies de synthèse de PLA

## I.2.5. Propriétés du PLA

### I.2.5.1. Propriétés physique et mécanique du PLA

Les propriétés du PLA sont dépendantes de la masse moléculaire, la stéréochimie et la teneur en D-L'acide lactique. En effet, un D-PLA ou L-PLA homopolymère peut développer une structure cristalline alors qu'un polymère atactique dont le teneur en L-acide lactique est inférieure à 93% reste amorphe [22].

A température ambiante le PLA est un thermoplastique transparent, avec un module d'élasticité de  $3500\text{N/mm}^2$  (relativement élevé, comparé aux thermoplastique utilisés

dans l'emballage comme le PET, le PS et la PP). La densité du LPLA cristallin est 1,290 et celle du LPLA amorphe est 1,248 [23].

Le polymère à base d'acide lactique ne sont pas solubles dans l'alcool (éthanol, méthanol), l'eau. Le PLA amorphe présente un module de traction entre 2,05 et 3,25 GPa. La masse molaire du polymère amorphe a une influence sur la résistance aux chocs et résistance à la flexion qui a été multipliée par 1.5 à 2 quand la masse molaire a été portée de 23 000 à 66000 g/mol[24].

### **I.2.5.2. Propriétés thermiques**

Les poly (acide lactique) énantiomériquement purs sont semi-cristallins avec une température de cristallisations ( $T_c$ ) d'environ 110°C, une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de 60°C et une température de fusion ( $T_f$ ) de 180°C. Les polymères préparés à partir de méso-lactide ou d'un lactide racémique sont en générale des polymères amorphes qui n'ont pas de température de fusion ( $T_f$ ). Le PLA est stable thermiquement jusqu'à 300°C. A des températures supérieures, la dégradation de PLA entraine la formation d'espèces volatiles et d'un résidu carboné qui serait composé principalement de carbones insaturés [24].

**Tableau I.1.** Les propriétés mécaniques et thermiques du PLA [24]

Propriétés	Mesures
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1-24
Température vitreuse (°C)	60-65
Température de fusion (°C)	138-150
Module de Young (MPa)	20-50
Résistance (MPa)	45
Allongement à la rupture	9

### **I.2.6. Application du PLA**

Les polymères biodégradables suscitent un immense intérêt dans des divers et importants domaines. La diversité de ces applications est-elle qu'un seul polymère peut s'avérer très utile dans de nombreuses applications suite à des modifications simples et de ses propriétés physico-chimiques. Dans de nombreux cas le polymère peut être mélangé avec autre composant polymériques ou non polymérique pour obtenir le comportement désiré.

L'acide polylactique offre des caractéristiques uniques de biodégradabilité, de protection de l'environnement et de mise en œuvre. Cela lui confère des applications potentielles telles que les produits agricoles, les produits plastiques, les emballages et les matériaux jetables. D'autre part, le polymère pourrait avoir un avenir prometteur pour des applications en médecine, en chirurgie et aussi en pharmaceutique.

#### **I.2.6.1. Applications textiles**

Les fibres PLA s'emploient dans des structures textiles très variées par le liage thermique, le cardage, le tricotage et le tissage. La diversité des filaments obtenus sous différentes morphologie et formes avec de bonnes propriétés mécaniques a conduit à cette large gamme d'applications. Les applications principales des fibres et des non-tissés de PLA ne sont pas limitées aux vêtements et à l'ameublement comme garnissage de couette, draps, couverture, matelas et tapis. Cette fibre est en effet résistante aux ultraviolets, ce qui devrait la rendre performante pour les textiles de maison. En effet, certains fabricants pensent l'utiliser en mélangeant à la laine ou du coton, pour des vêtements de sport extrême ou la lingerie. Des vêtements ont déjà été réalisés en utilisant cette matière en 100% "fibre de maïs" ou en mélange avec du coton, de la laine, ou de la viscosse [25].

#### **I.2.6.2. Applications médicales**

L'acide poly lactique est un polymère biodégradable, biocompatible en plus de sa résistance mécanique élevée et ses propriétés de moulage excellentes, ce qui permet son utilisation pour les applications biomédicales et pharmaceutiques. Puisque le PLA est assimilé par le corps humain, il a été utilisé pour des applications importantes dans le système de libération des médicaments [2]. L'aspect intéressant du polymère est que la matière subie une hydrolyse de la liaison ester de la chaîne principale est conduit à la formation d'acide lactique non toxique, qui est ensuite consommé par le métabolisme des glucides dans le corps [26].

Ces propriétés mécaniques et sa capacité d'absorption font du polymère de PLA un candidat idéal pour les des fils de structures résorbables (chirurgie d'œil, chirurgie de conjonction, chirurgie de poitrine et d'abdomen), pour des implants osseux ou des tissus mous (fixation orthopédique, attaches, vis et broche), peau artificielle, matériel de préparation chirurgicale [27].

### **I.2.6.3. Emballage**

Au cours de ces dernières années, l'utilisation du PLA en tant que matériau d'emballage a augmenté dans toute l'Europe, Etats-Unis et le Japon [28]. Il est transparent, économiquement acceptable, ce qui est important pour les applications d'emballage. Il offre une bonne durée de conservation, par ce qu'il se dégrade lentement par hydrolyse dans des conditions d'emploi de nombreux emballage. En raison du mécanisme de dégradation, le PLA convient idéalement à plusieurs applications dans les environnements où la récupération n'est pas pratique, comme les films plastique employés en agriculture. Le compostage des articles déjà utilisés du PLA est également une solution fiable.

Les films et les emballages de PLA disponible dans le commerce peuvent fournir de meilleures propriétés mécaniques que le polystyrène (PS) et ils ont des propriétés comparables à celle de polyéthylène téréphtalate (PET) [29].

Les PLA sont utilisés actuellement pour les bouteilles d'eau, les pots, les couvertures jetables, les emballages alimentaires dans l'industrie des boissons, les suremballages, les pellicules plastiques et le service de table (les gobelets, les assiettes et les ustensiles jetables).



**Figure 7.** types de matériaux en PLA utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire

Les statistiques actuelles (figure I.8) montrent que les principaux utilisateurs de ces emballages sont l'agroalimentaire, très largement en tête (avec deux tiers du marché 65%) devant les produits d'entretien, l'hygiène-santé-beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ 13%, 12% et 10% du marché.

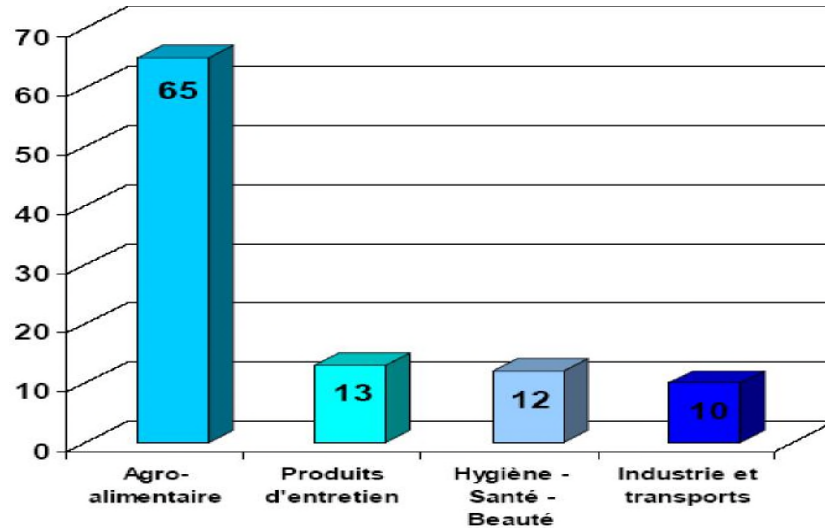


Figure 8. Les secteurs clients de l'industrie de l'emballage [30].

### I.3.Morphologie de la plante

#### I.3.1.Le thym

Depuis l'antiquité le thym fait partie de la vie quotidienne des humains tant pour ses usages médicaux, cosmétiques ou culinaires. C'est un arbuste odorant qui pousse spontanément dans le Nord de l'Afrique (Maroc, Tunisie, Algérie, et Libye), l'Égypte, l'Espagne ainsi qu'en Sibérie et en Europe Nordique. Cependant, la plupart des espèces se concentrent dans le pourtour du bassin Méditerranéen [31].

Le thym appartient à la famille des lamiacées, environ 215 espèces sont cultivées dans le monde. En Algérie, il est représenté par de nombreuses espèces qui ne se prêtent pas aisément à la détermination. Citons ainsi quelques espèces connues en Algérie : *thymus vulgaris* (figure 9), *Thymus fontanesii* Boiss, *Thymus hirtus* [32].





**Figure 9.** *Thymus vulgaris*

### **I.3.2. Propriétés du thym**

- Assaisonnement des boissons et des aliments ;
- Désinfectant dermique, Antiseptique et un spasmolytique bronchique dont il est indiqué pour traiter les infections des voies respiratoires supérieures ;
- Les principaux constituants du thym montrent des propriétés vermicides et vermifuges [33].
- Propriétés antifongiques, antivirales, anti inflammatoires, et antibactériennes dont une étude récente a montré que les extraits méthanoliques et hexaniques des parties aériennes de *Thymus* inhibent la croissance de *Mycobacterium tuberculosis* (bactérie qui cause la tuberculose) [34].
- Propriétés antioxydantes [37] en raison de ces propriétés, le thym est utilisé comme un conservateur afin de prolonger la durée de conservation des poissons durant leur stockage [35].

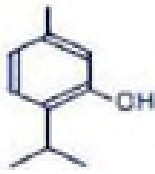
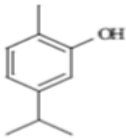

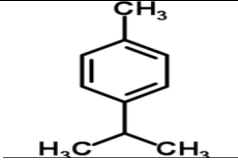
### **I.3.3. Principes actifs du thym**

- **Les acides phénoliques** : acide caféique, acide rosmarinique [36].
- **Les flavonoïdes** : hespéridine, eriotrécine, narirutine, lutéoline [37].
- **Les polyphénols** : tanin [37].

### **I.3.4. Propriétés physico-chimiques**

Les principales propriétés physicochimiques des huiles essentielles du thym et ses constituants sont présentées dans le tableau 2.

**Tableau I.2.** Les constituants principaux de l'huile essentielle du thym [38].

	Densité (g/ml)	PM g/mol	Solubilité	Structure chimique
Thymol ou acide thymique ( $C_{10}H_{14}O$ )	0.9 à 0.95	150.2	Très peu soluble dans l'eau (1/1000), très soluble dans l'alcool	
Carvacrol ( $C_{10}H_{14}O$ )	0.9 à 0.95	150.2	/	
$\gamma$ -terpinène ( $C_{10}H_{16}$ )	0.85	136	/	
Cymène ( $C_{10}H_{14}$ )	0.85	134	Insoluble dans l'eau soluble dans l'alcool et l'éther	

### I.3.5. Activité bactéricide du thymol et du carvacrol

- ✓ De par leur nature lipophile, il pénètre dans la bicouche lipidique et se positionnent entre les chaînes d'acide gras entraînant une augmentation de la fluidité membranaire et une modification de la perméabilité passive [39].
- ✓ Ils sont capables de désintégrer la membrane externe des bactéries Gram-, on libérant le lipopolysaccharides (LPS) [40].
- ✓ L'augmentation de la perméabilité membranaire, entraîne une fuite de protons  $H^+$  provoquant une chute de la force promotrice et de la synthèse d'ATP [41].

## **I.4.Généralités sur les huiles essentielles**

### **I.4.1. Définition**

Les huiles essentielles HE aussi appelées huiles volatiles, sont des métabolites secondaires produits par les plantes aromatiques pour combattre les infections et les parasites, elles sont synthétisées en réponse à des conditions de stress.

L'organisme de normalisation AFNOR (association française de normalisation) a défini l'huile essentielle comme un : « Produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques, soit par distillation à sec. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques » [42].

### **I.4.2. Propriétés physique des huiles essentielles :**

Les HE sont des composés volatiles, liquides à température ambiante, limpides et rarement colorées, elles sont douées d'un pouvoir rotatoire puisqu'elles sont formées principalement de composés asymétriques, elles sont peu miscibles à l'eau. Elles sont généralement assez solubles dans les solvants organiques [43].

### **I.4.3.Composition chimique des huiles essentielles**

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes qui peuvent contenir environ 20 à 60 composantes aux concentrations différentes. Elles sont caractérisées par deux ou trois composants majeurs aux concentrations de (20 à 70 %) comparées à d'autres composants mineurs. Par exemple, l'huile essentielle de *l'Origanumcopactum* est composée de deux composés majeurs, le carvacrol (30%) et le thymol (27%).l'huile essentielle de *Menthapiperita*est composé de menthol (59%) et de mentone (19%) [48].

Généralement ces composants appartiennent à deux groupes caractérisés par des origines biosynthétiques distinctes : Le groupe des terpénoïdeset le groupe des composés aromatiques [45].

### **I.4.4.Techniques d'extraction des huiles essentielle**

#### **I.4.4.1.Entrainement à la vapeur d'eau**

Ce procédé consiste à récupérer l'HE des plantes en faisant passer à travers ces dernières un courant de vapeur d'eau, ces vapeurs saturées en composés organiques volatils sont condensées et récupérées par décantation [46].

#### **I.4.4.2.Extraction par solvant organique**

La technique d'extraction par solvant organique, consiste à placer dans un extracteur un solvant volatil et la matière végétale à traiter. Grâce à des lavages successifs, le solvant va se charger en molécules aromatiques, avant d'être envoyé au concentrateur pour y être distillé à pression atmosphérique. Les solvants les plus utilisés sont l'hexane, le cyclohexane, l'éthanol, le méthanol, le dichlorométhane et l'acétone. Le solvant choisi, en plus d'être autorisé devra posséder une certaine stabilité face à la lumière, la chaleur ou l'oxygène, sa température d'ébullition sera de préférence basse afin de faciliter son élimination, et il ne devra pas réagir chimiquement avec l'extrait. L'extraction est réalisée avec un appareil de Soxhlet [47].

#### **I.4.4.3.Extraction au gaz $CO_2$ supercritique**

La technique est fondée sur la solubilité des constituants dans le dioxyde de carbone à l'état supercritique. Grâce à cette propriété, le dioxyde de carbone permet l'extraction dans le domaine liquide (supercritique) et la séparation dans le domaine gazeux. Le dioxyde de carbone est liquéfié par refroidissement et comprimé à la pression d'extraction choisie. Il est ensuite injecté dans l'extracteur contenant le matériel végétal, puis le liquide se détend pour se convertir à l'état gazeux pour être conduit vers un séparateur où il sera séparé en extrait et en solvant [48].

#### **I.4.4.4.La distillation sèche**

Dans cette technique, la matière végétale n'est pas en contact avec l'eau. La vapeur d'eau est injectée au travers de la masse végétale disposée sur des plaques perforées. En général, elle est pratiquée à la pression atmosphérique et à 100°C, température d'ébullition d'eau. Son avantage est que les altérations des huiles essentielles sont minimisées [48].

#### **I.4.4.5.L'expression à froide**

L'extraction par expression est souvent utilisée pour extraire les huiles essentielles des agrumes comme l'orange, le citron, la mandarine, etc. Son principe consiste à briser mécaniquement les poches à essences. L'huile essentielle est séparée par centrifugation ou décantation. D'autres machines rompent les poches par dépression et recueillent immédiatement l'huile essentielle, ce qui évite les dégradations liées à l'action de l'eau [46].

#### **I.4.4.6.L'extraction sans solvant assisté par micro-onde**

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajout de solvant organique ou d'eau. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la séparation des glandes renfermant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'huile essentielle et d'eau, par la suite facilement séparable par simple décantation [49].

#### **I.4.4.7.Hydrodistillation**

L'extraction des huiles essentielle par hydrodistillation est réalisée par un appareil de type Clevenger. Il comprend un ballon de capacité de deux litres contenant de l'eau bouillonnante en contact direct avec la matière végétale. Ce ballon est connecté à un réfrigérant qui sert à condenser la vapeur d'eau contenant l'huile essentielle extraite, le distillat est récupéré dans un ballon ou erlen [50].

#### **I.4.5.Domains d'utilisation des huiles essentielles :**

Les huiles essentielles sont utilisées dans plusieurs domaines, principalement en parfumerie et cosmétique, dans le domaine alimentaire et l'industrie pharmaceutique. Dans l'industrie agro-alimentaire les HE sont utilisées comme aromatisants naturels et agents de conservation des aliments et agent de conservation et cela est grâce à la présence de composés ayant des propriétés antimicrobiennes et antioxydants [51].

En aromathérapie les HE sont utilisées contre les maladies infectieuses d'origine bactérienne ou fongique ou pour préserver la nourriture contre les insectes. Elles sont considérées comme agents antimicrobiens et antiseptiques. Le caractère volatil de ces huiles permet d'envisager leur utilisation en tant qu'agents de préservation pour le contrôle de l'hygiène de l'air des systèmes de climatisation, notamment en milieu hospitalier, entraînant un effet bénéfique au niveau de la qualité de l'air des locaux [52].

### **I.5. Les composés phénoliques**

#### **I.5.1.Définition**

Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires (ils sont synthétisés par les plantes durant la croissance et pour répondre à différentes situations [59]). Plus de 8000 structures ont été identifiées. Les composés phénoliques appartiennent à la famille des

composés aromatiques Ils se reconnaissent par la présence d'un ou plusieurs groupes hydroxyles modifiés ou pas ; attachés à une structure aromatique). Les composés phénoliques sont l'un des groupes bioactifs des fruits, légumes et graines ; ils sont localisés au niveau des tissus des plantes [53].

### **I.5.2. Propriétés biologiques des polyphénols**

Les recherches récentes sur les composés phénoliques en générale et les flavonoïdes en particulier sont très poussées en raison de leurs divers propriétés physiologiques comme les activités antiallergique, anti-inflammatoire, hépatoprotective, antimicrobienne, antivirale, antibactérienne [54].

Les effets bénéfiques des polyphénols intéressent particulièrement deux domaines : la phytothérapie et l'hygiène alimentaire. D'après les études multiples attestant de l'impact positif de la consommation de polyphénols sur la santé et la prévention des maladies, les industriels commercialisent maintenant des aliments enrichis en polyphénol ou des suppléments alimentaires [55].

### **I. 5.3.Méthodes d'extraction des composés phénoliques**

#### **I.5.3.1.Infusion**

C'est la forme de préparation la plus simple, elle se prépare en versant de l'eau bouillante sur les parties de plantes fraîches ou séchées et les bien tremper dans le but d'extraire leurs principes médicinaux. Elle convient pour l'extraction de parties délicates ou finement hachées des plantes: fleurs, feuilles, graines, écorces et racines, ayant des constituants volatiles ou thermolabiles comme les huiles essentielles [56].

#### **I.5.3.2.Décoction**

Elle convient pour l'extraction de matières végétales dure ou très dure : bois, racines, écorce ou des plantes avec des constituants peu solubles (ex : l'acide silicique). Elle consiste à faire bouillir les plantes fraîches ou séchées dans de l'eau pendant 10 à 30 min, pour bien extraire les principes médicinaux [57].

#### **I.5.3.3.Macération:**

Elle consiste à mettre une plante ou partie de plante, dans de l'eau froide (macération aqueuse) ou une huile végétale (macération huileuse), pendant plusieurs heures, voire plusieurs jours, pour permettre aux constituants actifs de bien diffuser. Elle convient pour l'extraction de plantes contenant du mucilage, comme les graines de lin ou les graines du plantain des sables, leur forte concentration en amidon ou pectine peut causer une gélatinisation s'ils se préparent dans de l'eau bouillante. Egalement utilisée pour empêcher

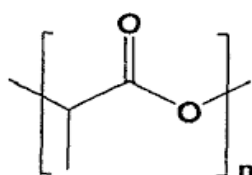
l'extraction de constituants indésirables qui se dissolvent dans l'eau chaude. Elle concerne aussi les plantes dont les substances actives risquent de disparaître ou de se dégrader sous l'effet de la chaleur par ébullition [58].

**I.5.3.4. Distillation:**

C'est une pratique très ancienne utilisant la vapeur d'eau pour récupérer les principes volatiles. Développée par Jabir Ibn Hayyan (Geber 721-815) qui a rajouté l'alambic à l'ancien appareil de distillation pour la réfrigération, mais utilisée par Al Kindi (Alchindius 805-873) et Ibn Sina (Avicenne 980-1037) pour la préparation des parfums. Les eaux distillées ou hydrolats, sont obtenues par distillation de la plante (feuilles, tiges...), alors que les eaux florales sont obtenues de la même manière mais à partir des fleurs [59].

## II.1. Polyacide lactique

Le PLE 005 est une résine thermoplastique de PLA issue de ressources végétales annuellement renouvelables d'origine non génétiquement modifiées. Le PLE 005 est recyclable, compostable industriellement selon la norme NF EN 13432 :2000 et spécifiquement élaboré pour les applications d'extrusion (film, thermoformage). Dont la structure chimique est schématisée sur la figure ci-dessous.



**Figure 10.** Structure chimique du PLA

Les principales propriétés du PLA telles qu'elles sont données sur la fiche technique sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau II.1 :** les propriétés physico-chimiques du PLA utilisé

Propriétés générales	Unité	Valeur
Densité	/	1.26
MFI (190°C, 2.16kg)	g/10min	5-9
Dureté (15s)	Shore D	80
Propriétés optiques	/	transparent
Température de fusion	°C	170-180



### II.2. Matière végétale

Le Thym utilisé est le *Thymus fontanesii* est un sous-arbrisseau à tiges ligneuses, dressées ou rampantes robustes. Il présente des inflorescences plus ou moins interrompues vers le bas, ses fleurs sont blanches ou pâles à peine plus longues que le calice. Généralement, il présente une odeur de thymol .



Figure 11. *Thymus fontanesii*

### II.3. Chloroforme

Les caractéristiques physico-chimiques du chloroforme utilisé sont résumées ci-dessous :

- Formule générale :  $\text{CHCl}_3$
- Masse moléculaire :  $M=119.38\text{g/mol}$
- Température de l'ébullition :  $61.2^\circ\text{C}$
- Température de fusion :  $-63.5^\circ\text{C}$
- Densité :  $1.478\text{ g/cm}^3$
- Pureté : 99%

### II.4. Alcool éthanoïque

- La pureté : 96 %
- La structure chimique :  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
- La masse molaire : la masse molaire :  $46.07\text{g/mol}$

### II.5. Souches bactériennes et fongiques étudiées

Pour la détermination de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle du thym, six espèces microbiennes sont aimablement fournis par le laboratoire de Maitrise des Energies Renouvelable/ Equipe biomasse et Environnement pour la réalisation du test d'activité antimicrobienne. Il s'agit de deux espèces fongiques et quatre souches bactériennes dont deux à Gram négatif et deux à Gram positif :

- **Espèces fongiques :**
  - *Penicillium* sp. ;
  - *Botritis cinerea* ;

- **Souches à Gram négatif :**

- *Escherichia coli*;
- *Salmonelles* sp ;

#### **II.5.1. *Escherichia coli***

*Escherichia coli* est un hôte commun de l'intestin de l'homme ( $10^8$ /g de selles), et des animaux ; elle est recherchée à ce titre, comme genre témoin de contamination fécale, dans l'eau et les aliments. Certaines souches d'*E. Coli* peuvent être associées à différentes pathologies chez l'homme, en tant qu'agents pathogènes comme l'*E. Coli* des gastro-entérites infantiles, l'*E. Coli* entérotoxigéniques, l'*E. Coli* entéroinvasives, l'*E. Coli* entéropathogènes, l'*E. Coli* entérohémorragiques, d'autres sont responsables de méningites néonatales. Leur pouvoir pathogène est induit par des facteurs d'adhésion et/ou la production d'entérotoxine[60].

#### **II.5.2. *Salmonelles* sp.**

La salmonella est une bactérie de forme allongée, flagellée, Gram négative connue comme cause importante de maladies d'origine alimentaire dans le monde entier. On trouve la *Salmonella* naturellement dans les intestins des animaux (de la volaille et du porc en particulier), des oiseaux, des reptiles, de certains animaux domestique et de certains humains, On la trouve également dans l'environnement [61]

#### **II.5.3. *Penicillium***

Les penicilliums sont des champignons filamenteux, ramifié, pouvant être responsables de nombreuses dégradations. On les trouve dans les sols, les denrées alimentaires et les matières organiques en décomposition. Leur température optimale de croissance se situe le plus souvent entre 20°C et 25°C. Divers espèces sont cultivées au niveau industriel pour la fabrication de fromage (*Penicillium roqueforti*, *Penicillium camambertii*), pour la fabrication de métabolites : les antibiotiques de type pénicillines (*Penicillium natatun*, *Penicillium chrysogenum*).

#### **II.5.4. *Botrytis cinerea***

*Botrytis cinerea* est un champignon qui se conserve assez bien dans le sol sous forme de sclérotés. Ces sclérotés résistent à des températures comprise entre -2°C et 33°C doué d'une large adaptation à la vie saprophytique. Ce champignon polyphage est ubiquiste et il est

capable d'attaquer plus de 230 espèces de plantes, sur lesquelles il peut engendrer des dégâts avant et après la récolte, et à n'importe quel stade de leur développement ainsi qu'en période de stockage .

### **II.2.Méthodes expérimentales**

#### **II.2.1. Récolte et séchage**

Le thym est récolté dans la montagne de Bordj-Mira, wilaya de Bejaia, pendant la période de floraison (en avril 2018). Le matériel végétal, fraîchement récolté, est débarrassé des mauvaises herbes, séché à l'ombre dans un endroit aéré, sec et à l'abri de la lumière et de toute pollution, puis coupé en parties très fines.

#### **II.2.2. Extraction**

##### **II.2.2.1.Extraction des huiles essentielles**

L'hydrodistillation est le procédé suivi pour extraire les huiles essentielles du végétal au moyen d'un dispositif d'extraction de type Clevenger comme le montre la figure 2. Elle consiste à mettre 100g du végétal coupé grossièrement dans un ballon en verre avec une quantité d'eau distillée suffisante pour recouvrir la matière végétale. Le mélange est porté à ébullition à l'aide d'une chauffe ballon. Les vapeurs chargées d'huile qui se dégagent passent à travers le serpentin de refroidissement en verre où aura lieu la condensation.

L'huile ainsi obtenue est récupérée dans des flacons opaques bien scellés et conservée à une température basse (4°C). L'opération d'extraction dure trois heures à partir du début de l'ébullition.

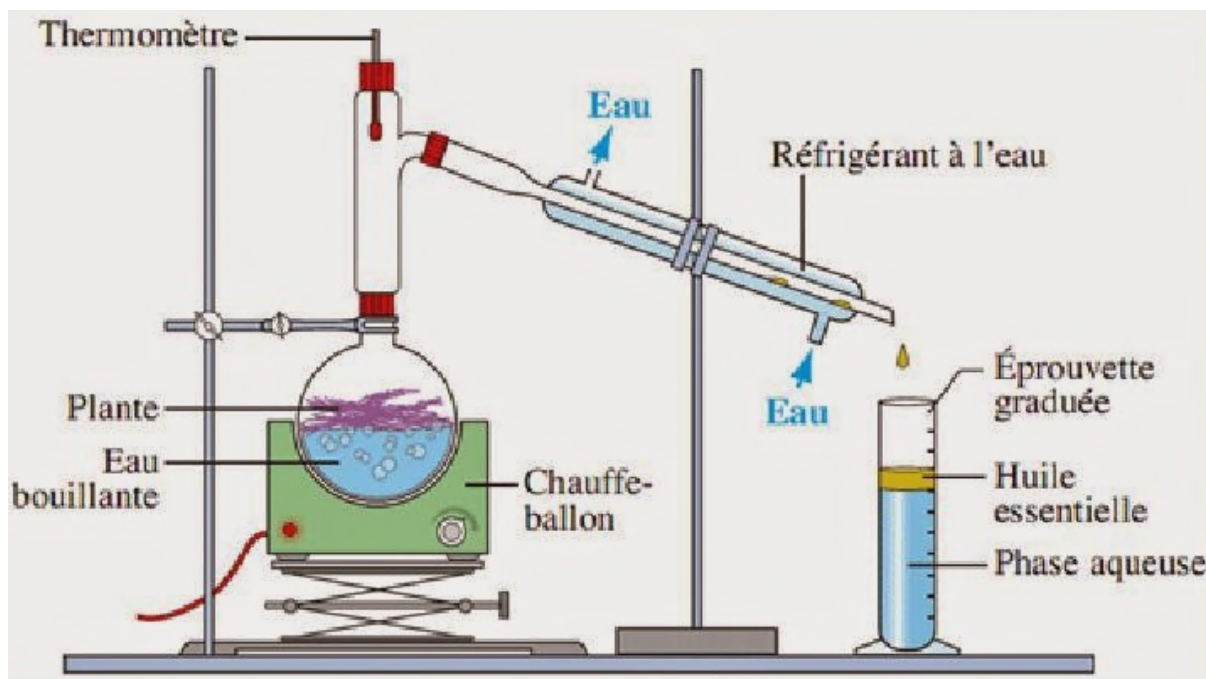


Figure 12. Dispositif d'extraction du type Clevenger [62].

### II.2.2.1. Extraction éthanolique

La plante séchée est broyée dans un broyeur électrique jusqu'à l'obtention d'une poudre fine, cette dernière est conservée dans des pots en verre fumé.

15g de la poudre du thym sont mélangé avec 150ml d'éthanol à 96%. Après 2 heures d'extraction sous agitation, le mélange est filtré avec un papier whatman. Le filtrat récupéré est séché dans une étuve ventilée à 35°C.

### II.2.3. Préparation des films

1g du PLA est dissout dans 25ml du chloroforme. Pour assurer une bonne dissolution du PLA, une agitation est maintenue pendant 2 heures. Plusieurs formulations ont été préparées.

- **Préparation des films PLA/HE**

Des films de PLA à base de l'huile de thym sont préparés en additionnant des concentrations variables de l'huile essentielle. L'huile est ajouté après dissolution totale de PLA dans le chloroforme (3% ,6%,9%) .

- **Préparation des films PLA/EET**

L'extrait éthanolique de thym est mélangé avec la solution de PLA/Chloroforme à des concentrations de 3, 6 et 9%.

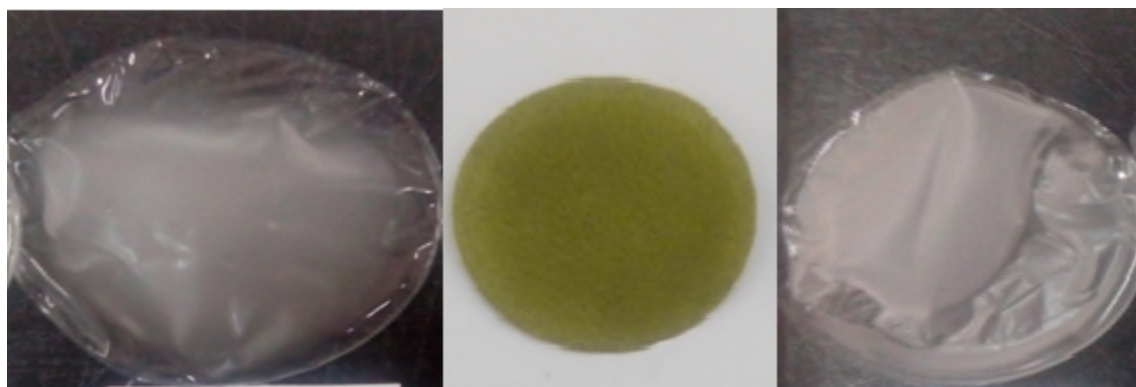
- **Préparation des films PLA/poudre**

Les teneurs (massiques) de PLA/HE, PLA/EET, PLA/PF et PLA/PNF dans les formulations sont mentionnées dans le tableau II.1 ci-dessous.

**Tableau II.2.** les compositions des formulations des différents films

PLA%	100	97	94	91
HE%	0	3	6	9
EET%	0	3	6	9
PF%	0	3	6	9
P%	0	3	6	9

Les différents formulations de PLA/HE, PLA/EET, PLA/PF et PLA sont disposer dans des boites à pétrie, on les laisse à l'air libre pour évaporer le solvant. Des films d'une épaisseur moyenne de l'ordre de 150 micromètre sont obtenus.



**Figure 13.** Photographie des films PLA/HE, PLA/EET et PLA/Poudre

#### II.2.4. Techniques de caractérisation

On s'intéressera dans cette partie à la description des différentes méthodes d'analyse et de caractérisation des échantillons à savoir :

- Test d'activité antibactérienne
- Analyse spectrale infrarouge à transformation de Fourier (IRTF).
- Analyse thermogravimétrique (ATG).
- Diffraction des rayons X (DRX).

- Test d'absorption d'eau.

#### II.2.4.1. Test d'activité antibactérienne

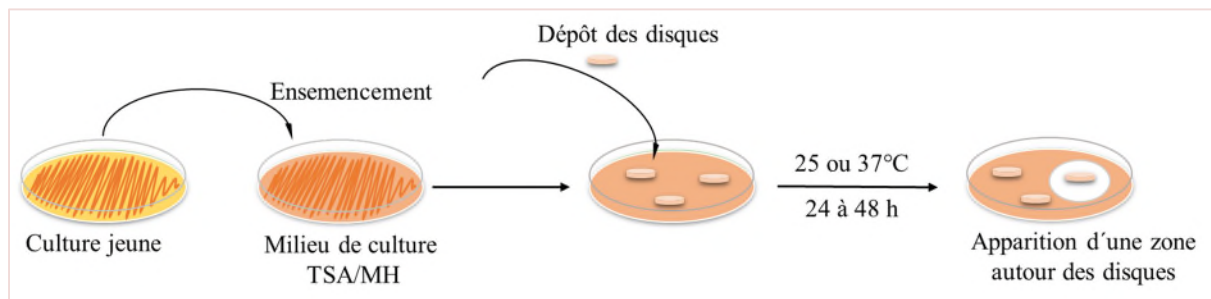
##### II.2.4.1.1. Préparation des précultures

Une suspension bactérienne et fongique est préparée à partir d'une culture pure et jeune. Ces inocula servent à ensemercer la gélose Mueller Hinton et TSA respectivement coulée dans des boîtes de Pétri sur une épaisseur de 4mm, les boîtes sont ensuite incubées à l'étuve à 37 °C pour les bactéries et 25°C pour les champignons avant emploi.

L'ensemencement est effectué par écouvillonnage, il consiste à mettre en contact un écouvillon stérile dans la suspension bactérienne et fongique puis le frotter à trois reprises sur toute la surface gélosée de façon à former des stries serrées, en tournant la boîte à environ 60 ° après chaque application pour obtenir une distribution égale de l'inoculum. Pour chaque souche testée, 10 boîtes de Pétri sont écouvillonnées, (2 boîtes pour chaque concentration plus 2 boîtes pour le témoin).

##### II.2.4.1.2. Méthode de diffusion

L'étude de l'activité antibactérienne est réalisée par le test de diffusion sur agar. Des disques de film de 6 mm de diamètre à différentes concentrations 3%, 6% et 9% ont été préparés, stérilisés puis déposés sur la surface des boîtes ensemencées à l'aide d'une pince stérile. Afin de permettre une bonne diffusion, les boîtes sont mises à 4°C pendant une heure. Finalement, les boîtes de pétri sont incubées à l'étuve pendant 24 heures à 37°C pour les bactéries et 48 heures à 25°C pour les champignons.



**Figure 14.** Mise en évidence de l'activité antimicrobienne des Film préparés

#### II.2.4.1. La lecture

La lecture s'effectue en mesurant pour chaque disque le diamètre d'inhibition. Cette distance millimétrique est ensuite reportée sur l'échelle de concordance afin que la souche soit interprétée en sensible, intermédiaire ou résistante vis-à-vis à de disque étudié.

#### II.2.4.2. Analyse spectrale infrarouge à transformation de Fourier –IRTF-

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse qualitative et quantitative utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption. Elle consiste à soumettre la molécule au rayonnement IR. Les spectres IR du PLA, thym et l'huile essentielle ont été enregistrée à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de modèle SHIMAZU FTIR-8400S, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ , dans la région  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . L'analyse se fait sur des échantillons sous forme de film, ainsi que des pastilles (pour le thym sous forme de poudre) préparées sous une pression de l'ordre de 90KN avec un mélange constitué de 80% de KBr et 20% de thym.

#### II.2.4.3. Analyse Thermogravimétrique -ATG-

L'analyse thermogravimétrique est une méthode qui consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps. Appliquée au domaine des polymères, cette technique permet de suivre de nombreux phénomènes tels que la dégradation ou encore l'évaporation.

Les pertes de masses sont calculées en pourcentage selon l'équation suivante :

$$\Delta m / m = (m_t - m_0) / m_0$$

Avec  $m_t$  est la masse au temps  $t$  et  $m_0$  est la masse initiale.

#### II.2.4.4. Diffraction des rayons X –DRX-

La diffraction des rayons X est une technique permettant d'obtenir des informations à l'échelle moléculaire, et notamment de distinguer les états d'ordre ou de désordre structurel d'un matériau. Dans le domaine des polymères, cette technique est généralement utilisée pour la caractérisation de la phase cristalline ou d'autres phases ordonnées de façon qualitative ou quantitative. Cette technique est basée sur le principe que les intensités diffractées et diffusées par un matériau, sont directement proportionnelles au nombre d'atomes diffractant de la phase

cristalline et diffusants de la phase amorphe. Ainsi, elle permet d'obtenir entre autre le taux de cristallinité du matériau considéré.

Le phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{Où}$$

$\theta$  : est l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire,

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau incident,

$n$ : est un nombre entier qui est l'ordre de diffraction

$d$  :est une distance intermédiaire, caractéristique des matériaux.

Le pourcentage de cristallinité est calculé à partir du rapport de l'aire de la phase cristalline à l'aire totale, selon l'équation suivante

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} * 100$$

Où

$X_c$  :est le pourcentage de cristallinité,  $A_a$  est l'aire de la phase amorphe et  $A_c$  est l'aire de la phase cristalline

#### **II.2.4.5. Test d'absorption d'eau**

Le test d'absorption d'eau consiste à évaluer la quantité d'eau que l'échantillon peut absorber en fonction du temps d'immersion.

Les films destinés à la mesure de l'absorption d'eau sont découpés sous forme de carrés de 15 cm de côté puis immédiatement pesés avec une précision de l'ordre de 0.1 mg, cette pesée est désignée  $m_s$ . Les échantillons pesés sont ensuite immergés dans l'eau distillée maintenue à une température ambiante

Les films sont régulièrement prélevés de l'eau, l'excès d'eau étant éliminé avec du papier absorbant, puis pesée avec la balance la masse mesurée est  $m_h$  chaque valeur de  $m_h$  est une valeur moyenne de 3 mesures. Le pourcentage d'eau absorbée est déterminé par la formule suivante

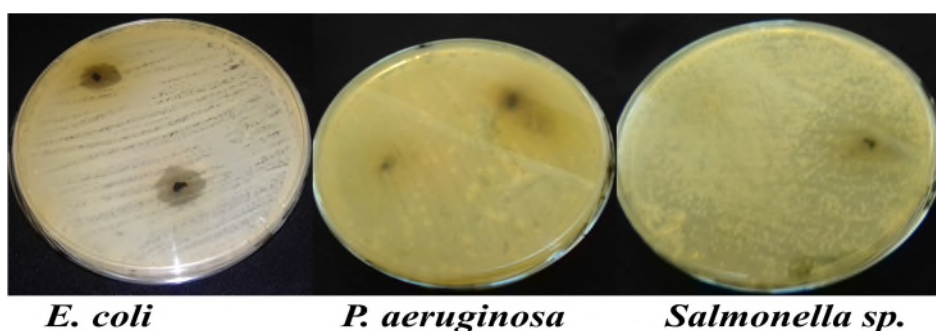
$$\%Abs = \frac{m_h - m_s}{m_h} * 100$$



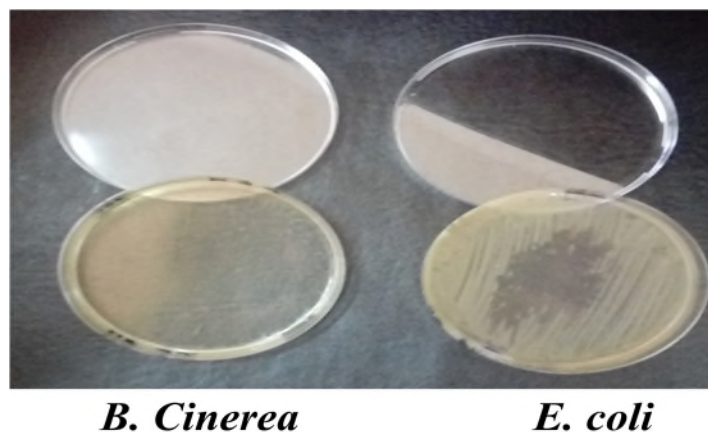
Ce chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus sur l'étude de l'activité des extraits du thym et des films composites PLA/HE, PLA/EET et PLA/Poudre.

### **III.1. Activité antibactérienne et antifongique des extraits du thym**

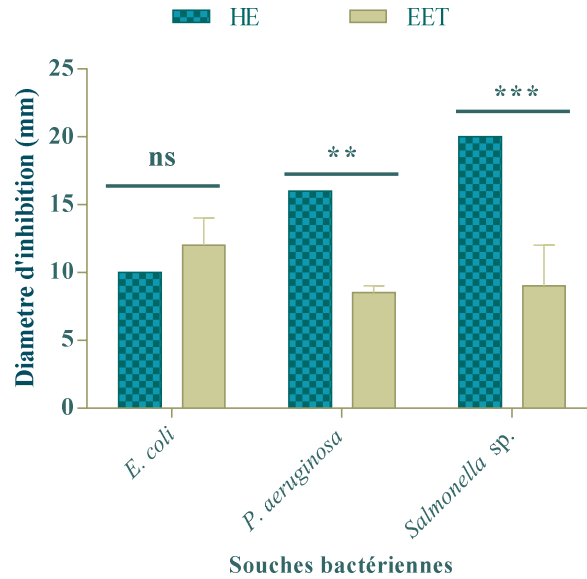
Les tests d'activité antimicrobienne ont permis de mettre en évidence la présence d'une importante activité sur les différentes souches testées. Les zones d'inhibition et leurs diamètres sont présentés dans les figures ci-dessous.



**Figure 15:** Mise en évidence de l'activité antimicrobienne de l'extrait éthanolique du Thym



**Figure 16:** Mise en évidence de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle du Thym



**Figure 17 :** Valeur des diamètres des zones d’inhibition de la croissance bactérienne par les extraits du thym

HE : Huile Essentielle ; EET : Extrait Ethanolique

ns : Non significative ( $p \geq 0,05$ ) ; \*\* :  $p \leq 0,01$ , \*\*\* :  $p \leq 0,005$

L’étude de l’activité antimicrobienne des extraits du thym, repose sur le calcul des diamètres de zones d’inhibition de la croissance. Les résultats des essais antimicrobiens *vis-à-vis* les espèces, *Botrytis cinerea*, *Escherichia coli* ; *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella sp.* révèlent une variation des valeurs d’inhibition par les extraits testés.

L’effet sur les mêmes souches varie en fonction de l’extrait. Les résultats des diamètres de zones d’inhibition analysé par le test ANOVA (Logiciel GraphPad PRISM) montrent que les huiles essentielles sont significativement plus actives sur les souches *P. aeruginosa* et *Salmonella sp.*, cependant sur la souche *E. coli* c’est l’effet semble comparable et aucune différence significative n’est détectée.

Selon la littérature scientifique, les souches bactériennes répondent ou pas aux extraits en fonction de l’existence ou non de zone d’inhibition, trois réponse possibles :

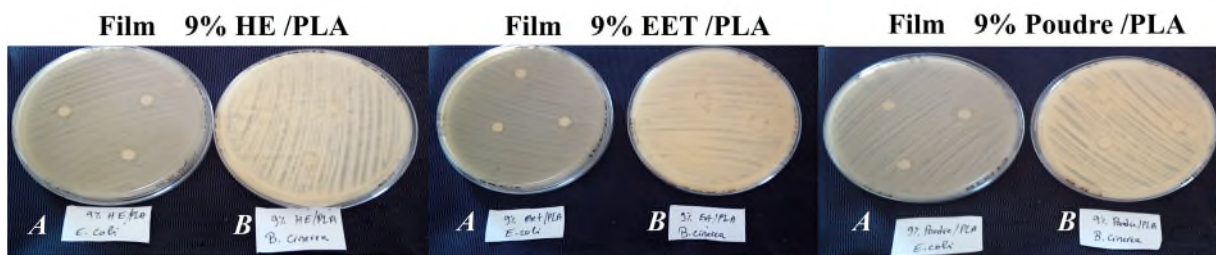
- Souche sensible : la dimension du diamètre de la zone d’inhibition est égale ou supérieure à 10mm ;
- Souche limite (intermédiaire) : la dimension du diamètre de la zone d’inhibition inférieure à 10mm ;
- Souche résistante : absence de zone d’inhibition [63].

Il est difficile de comparer les données avec la littérature, car les résultats peuvent être influencés par la composition chimique, puisque la composition du thym d'une même espèce varie selon la location géographique, la période de récolte, et par conséquent, leurs propriétés antimicrobiennes varient également.

### III.1.2. Test d'activité antibactérienne des films

Les essais de pouvoir antimicrobien ont été réalisés par la méthode de diffusion sur agar. C'est un test préliminaire et qualitatif, recommandé par la pharmacopée française afin d'avoir une idée sur le potentiel inhibiteur.

La méthode de diffusion des disques nous a permis de vérifier le pouvoir antibactérien des films PLA /EET, PLA/HE et PLA/Poudre *vis-à-vis* les espèces microbiennes choisies (Figure III.4).



**Figure 18:** Quelques résultats du test d'inhibitions de la croissance bactérienne par les films

A : *Escherichia coli* ; B : *Botrytis cinerea*

Dans cette investigations, les films PLA /HE, PLA/Poudre et PLA /EET de différents concentrations 3%, 6% et 9% n'ont montré aucun effet inhibiteur sur la croissance des souches bactériennes (*Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp. et *Salmonella* sp.) ainsi que sur les sur la souche fongique (*Botrytis cinerea*). Une étude, menée par [64], a montré que la structure chimique des constituants des huiles essentielles influence directement sur l'activité antibactérienne et que la réduction de l'activité se produit généralement entre les molécules actives et les composés non oxygénés, qui réduisent leur solubilité et donc leur efficacité [65]. Nos résultats ne concordent pas avec ceux trouvés dans le test d'activité des extrait seul sur les microorganismes et les résultats trouvés par [66] ; [67] et [68], qui rapportent l'efficacité des extraits de plantes seuls ou mélangé avec du PLA. Cela est peut être expliqué par la nature de l'extrait, la variété de la plante, les protocoles d'extraction ou la région de la récolte qui influencent de manière significative les activités biologiques des

extraits. En plus la nature chimique du PLA peut être à l'origine de l'inactivation de nos extraits qui se sont avérés très actifs *vis-à-vis* toutes les espèces microbiennes testées.

### III.2. Caractérisation spectrale par IR-TF

#### - PLA

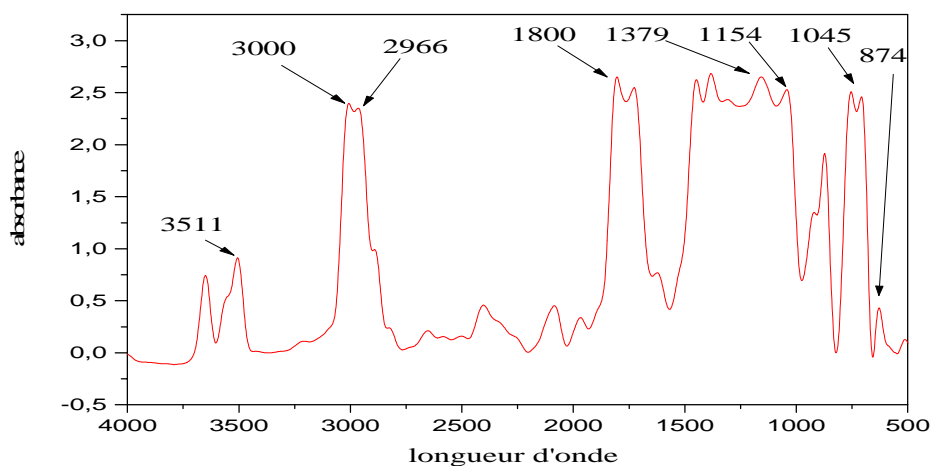


Figure 19: Spectre IRTF du PLA vierge.

Le spectre du PLA révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment

- Deux pics centrés à 3000 et 2966  $\text{cm}^{-1}$  attribués aux vibrations d'élongations des groupements  $-\text{CH}$  ;
- Une large bande centrée à 1800  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à l'absorption des liaisons carbonyles des esters présent dans le PLA ;
- Une large bande d'absorption centrée à 1379  $\text{cm}^{-1}$  (zone dite de l'empreinte digitale du polymère), attribuée aux vibrations de déformation asymétrique et symétrique des liaisons  $-\text{CH}$  ;
- Une série des bandes à 1154, 1045 correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons  $\text{C-O}$  ;
- Un pic à 874 est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons  $\text{C-C}$  [69].

- caractérisation structurale des films de PLA/HE, PLA/EET

La spectroscopie infrarouge est très utile pour examiner la présence de liaison ou toute autre interaction susceptible d'être établie dans un mélange, l'établissement de ces liaisons se traduit généralement par la formation d'un nouvel état physique dû au changement des énergies vibratoires et de déformations à l'échelle intra ou interatomique. Ces états se manifestent au niveau du spectre soit par l'apparition de nouveau pics, leurs décalages, changement de la forme des pics ainsi que parfois par leurs disparitions.

La figure III. Présentent l'analyse spectrale des films à base de PLA

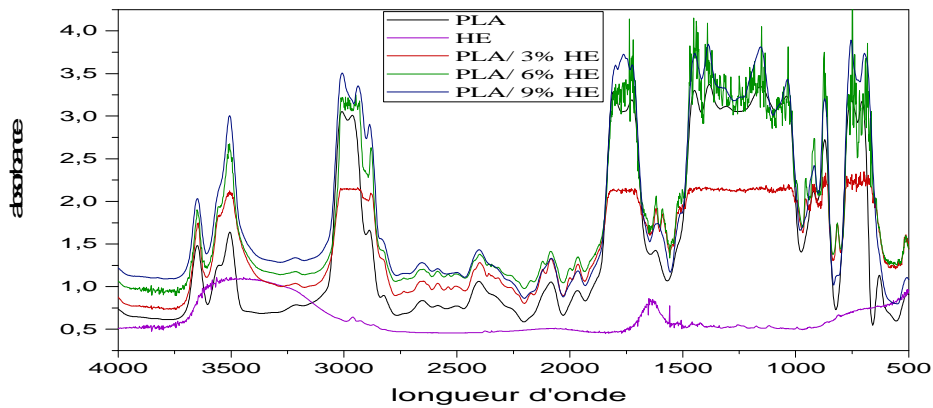


Figure 20: spectre IR-TF du PLA vierge, PLA+ 3% HE, PLA+6% HE et PLA+9%HE.

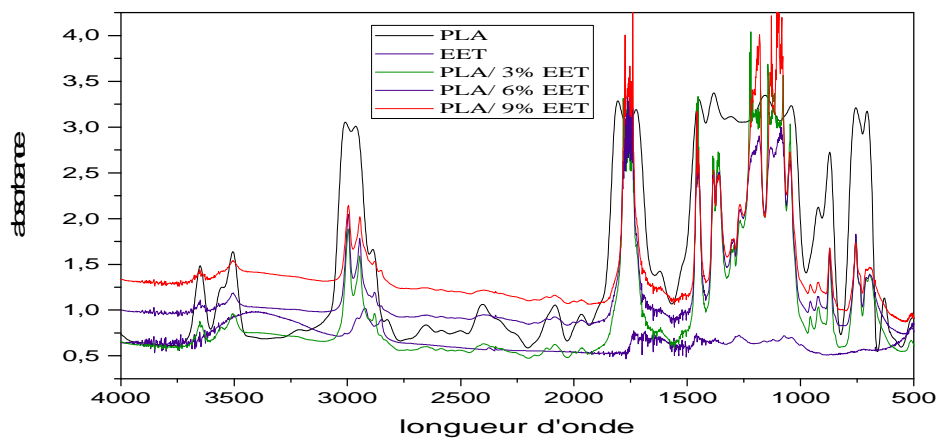


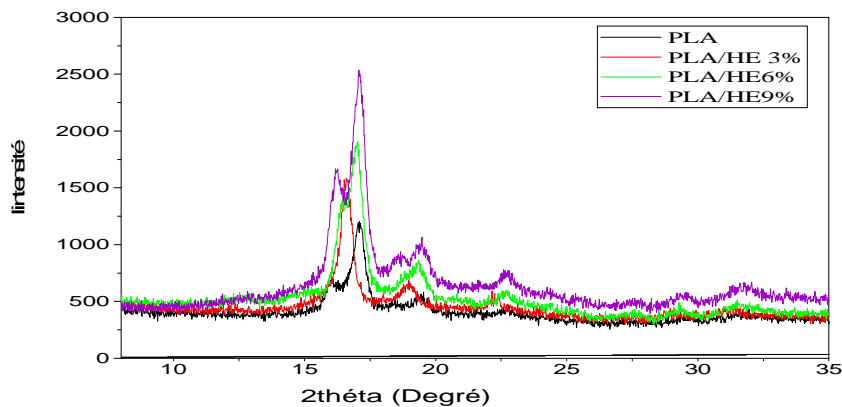
Figure 21: spectre IR-TF du PLA vierge, PLA+ 3% EET, PLA+6% EET et PLA+9% EET.

Le spectre IR-TF obtenu, nous permet de voir que certaines bandes d'absorptions sont affectées par l'ajout de l'huile essentielle et/ou d'extrait du thym, soit 3%, 6% ou 9% en charge. D'après les spectres, on remarque l'augmentation de l'intensité de la bande

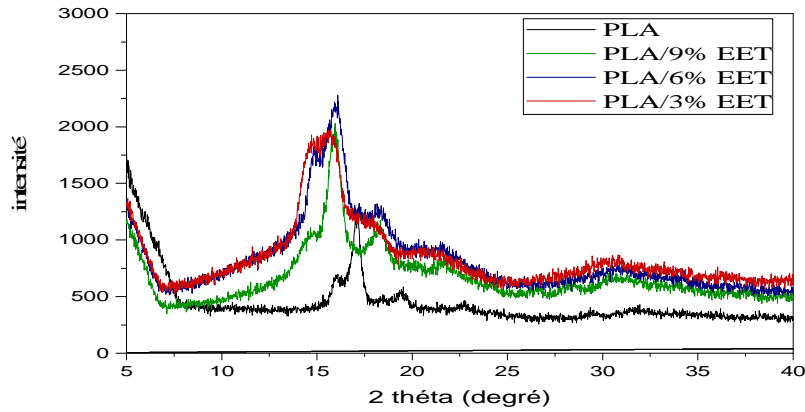
d'absorption située entre 2820 et 2900  $\text{cm}^{-1}$  et qui est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-H qui est dû à l'augmentation de la quantité du thym ajoutée. En effet, dans la région des carbonyles caractéristique au PLA, le pic situé à 1735  $\text{cm}^{-1}$ , se trouve décalé vers les hautes fréquences à 1750  $\text{cm}^{-1}$  ceci peut se traduire par l'établissement d'une liaison hydrogène susceptible d'être formée entre le carbonyle et les groupements esters du thym (9% HE et 9%EET).L'analyse de la région situé entre 750 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  ont permis également de détecter au niveau du mélange un légère augmentation des pics correspondant à un développement d'un nouvel état physique qui est installé au sein du mélange. Ces résultats sont confirmés par les travaux Adomaviciute et al [70].

### III.3.Diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X du PLA, PLA/HE et PLA/EET en fonction de l'angle de Bragg ( $2\theta$ ), sont représentés dans la figure III.5 et la figure III.6 les différents diffractogrammes révèlent une structure semi-cristalline pour les différentes formulations du PLA. La phase amorphe se manifeste par des régions larges et dispersées, alors que la phase cristalline exhibe des pics de diffraction typique qui sont intenses et nettement aigues.



**Figure 22:** diffractogramme de rayon X de PLA et PLA/HE de différents concentrations.



**Figure 23:** Diffractogramme de rayon X de PLA et PLA/EET de différents concentrations.

Le diagramme de diffraction du poly (acide lactique) présente un pic intense à  $2\theta=16.55^\circ$  et un autre pic moins prononcé à  $2\theta=18.79^\circ$ . Des pics cristallins similaires ont été signalés par certains auteurs [71] qui sont en bon accord avec nos résultats, et qui ont été attribués à la diffraction des plans réticulaires (101) et (203), respectivement.

Les résultats de différentes concentrations du PLA/HE possèdent tous des pics aigus dans les diffractogrammes, ce qui indique qu'ils sont aussi semi-cristallins. Plusieurs pics de diffraction à  $2\theta=16.2^\circ$ ,  $2\theta=17.5^\circ$ ,  $2\theta=22.8^\circ$  et  $2\theta=32.5^\circ$  peuvent être observés. La présence de ces pics cristallins caractéristique du PLA indique clairement que la structure cristalline de ce polymère reste inchangée après le mélange [72].

A partir des résultats obtenus par cette technique, le taux de cristallinité du PLA et PLA/HE avec différentes formulations sont regroupés dans le tableau III.6

**Tableau III.1.** Taux de cristallinité en fonction de différentes formulations HE et EET.

Formulation (% HE et EET)	0	3	6	9
Taux de cristallinité HE (%)	57	52	50	48
Taux de cristallinité EET (%)	57	47	43	40

Le tableau III.6 montre que le taux de cristallinité du poly (acide lactique) pur est de 57% et elle diminue avec l'addition de différentes concentrations d'HE et d'EET.

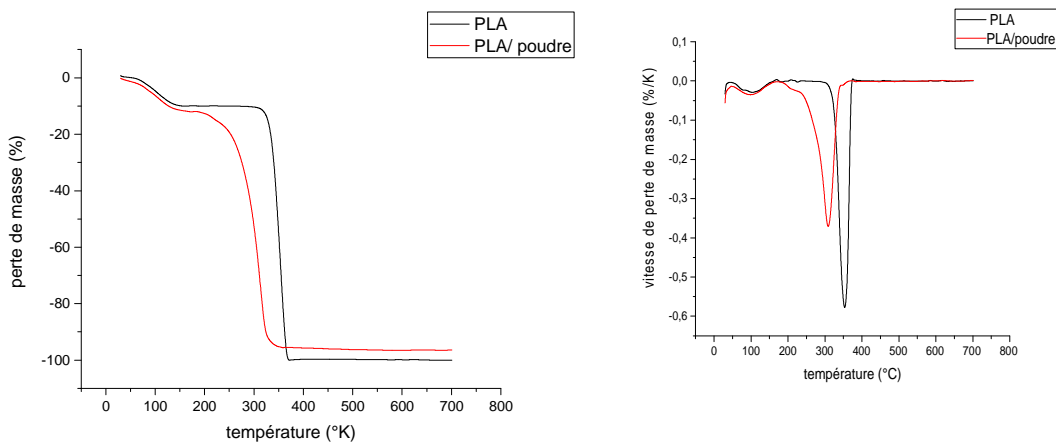
### III .4.Analyse thermique par ATG-DTG

Les thermogrammes TG et DTG des films à base de PLA sont représentés sur les figures III.10et III.11

Les paramètres thermiques tirés de ces thermogrammes sont résumés dans le tableau III.7

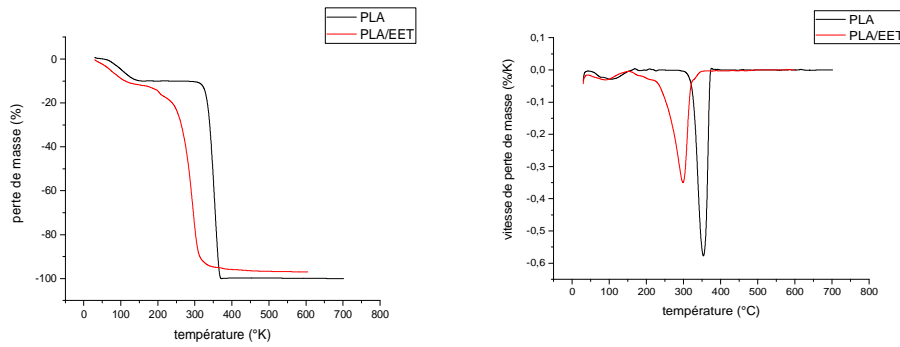
**Tableau III.2.** Les paramètres thermiques des films PLA/poudre de thym et PLA/EET.

Echantillons	Td (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)	Taux de résidu (%)	Vitesse maximale (%/min)	Température à V <sub>max</sub> (°C)
PLA	285	340	0	0.57	350
PLA/poudre du thym	210	300	4	0.34	310
PLA/EET	200	290	3	0.35	300



**Figure 24:** Thermogrammes TG et DTG des échantillons PLA et PLA/poudre de thym





**Figure 25:** Thermogrammes TG et DTG des échantillons PLA et PLA/EET.

En analysant ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

- Les thermogrammes TG des différents films présentent la même allure ;
- Les échantillons sont tous stables de la température ambiante jusqu'au voisinage de la température d'évaporation de solvant (60°C) où on enregistre une diminution de la masse pour les échantillons évaluée. Cette température correspond bien à la température d'évaporation du chloroforme [73] ;
- A partir de 100°C les échantillons sont de nouveau stables thermiquement jusqu'à une température  $T_d$  où l'échantillon subit de nouveau une perte de masse. Ce paramètre thermique  $T_d$  est déterminé et les valeurs sont illustrées sur le tableau III.2
- Aux environs de 400°C les échantillons sont presque totalement décomposés et enregistrent à ce stade une stabilité de la masse qui correspond au taux de résidu.

Les thermogrammes DTG sur la figure exhibent deux maximums qui correspondent vitesses maximales de perte de masse :

Le premier à basse température (entre 80 et 100°C) qui correspond probablement à l'évaporation du solvant résiduel dans les échantillons ;

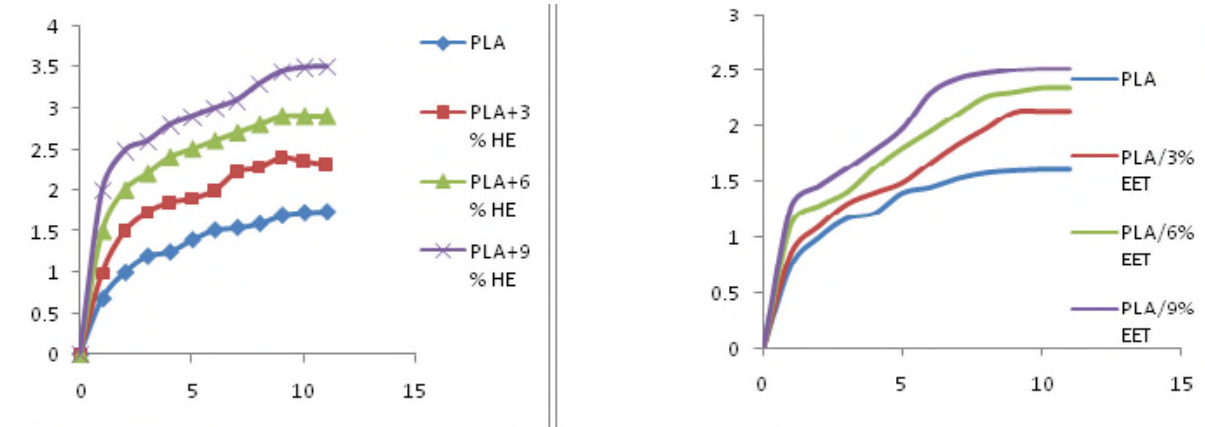
Le deuxième entre 300 et 350°C et qui est attribué à la décomposition du PLA.

Par ailleurs, on peut remarquer que le premier maximum du pic reste dans la même zone de température pour les trois échantillons, en revanche le deuxième se déplace vers les températures les plus basses et avec des vitesses maximales inférieures pour les échantillons composites PLA/thym.

Par ailleurs, en comparant la stabilité thermique des échantillons PLA/poudre de thym à celle du PLA/EET, on peut remarquer que les valeurs des paramètres thermiques sont très proches.

### III .5. Taux d'absorption d'eau

La figure III.29 montre la variation d'absorption d'eau des mélanges PLA/HE et PLA/EET en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée.



**Figure 26:** variation du taux d'absorption d'eau en fonction du temps du PLA vierge, PLA/EET et PLA/HE pour différentes concentrations.

A partir de ces figures, on constate que le taux d'absorption d'eau augmente rapidement pendant le premier jour, pour tous les échantillons (PLA et les composites PLA chargé de thym à différentes concentrations) puis elle varie lentement pendant les 6 jours suivants pour se stabiliser au bout de 8<sup>ème</sup> jour.

Par comparaison des taux d'absorptions d'eau, on peut constater que la matrice PLA seule enregistre un taux d'absorption ne dépassant pas 1.5% et cela est attribué au caractère hydrophobe de polymère. Par incorporation des huiles essentielles du thym dans la matrice du PLA le taux d'absorption d'eau deviennent de plus en plus important au fur et à mesure que l'on augmente la teneur d'huile du thym et la valeur maximale obtenue est voisine de 3.5% pour l'échantillon le plus huilé (9% de l'huile de thym). Ce changement de caractère vis-à-vis de l'eau est probablement dû à la nature chimique des différents constituants d'HE contenant des groupements hydroxyles, ces derniers forment avec les molécules d'eau des liaisons hydrogènes, donc plus le taux de l'extrait et/ou de l'huile est élevé, plus la concentration en OH<sup>-</sup> s'accroît et par conséquent le taux d'absorption devient plus important.

Pour un même taux du thym soit sous forme d'extrait ou d'huile on peut remarquer que les échantillons composites contenant de l'huile absorbent légèrement un peu plus que les échantillons contenant du thym sous forme d'extrait [74].

### **Conclusion générale**

Le présent travail est consacré à l'effet de l'incorporation des huiles essentielles et des extraits de thym sur les propriétés du PLA. Nous nous sommes tout particulièrement à l'étude de l'activité antibactérienne et PLA/EET, PLA/HE en vue de leur utilisation dans le domaine l'emballage alimentaire.

L'analyse spectrale a révélé la présence de nouveau pics en présence des HE et EET dans les régions situées à Bordj Mira.

Le PLA n'a révélé aucune activité antibactérienne et antifongique malgré le fait que les huiles essentielles et les extraits éthanoïques de thym présentent une forte activité.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique montrent que la présence des HE et EET n'a pas une grande influence sur les propriétés thermiques des films à base de PLA et de thym.

### **Les perspectives**

- Optimiser les conditions d'extraction des différentes molécules bioactives du thym ;
- Optimiser le protocole de préparation des Film de PLA/Thym afin d'améliorer leur propriétés antioxydants et antimicrobiennes ;
- Tester d'autres polymère biodégradable et d'autres extraits de plante.

- [1] J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, R. Van Otterdijk, A. Meybeck, *Global food losses and food wastes: extent, causes and prevention*. Save Food International Congress at Interpack. Dusseldorf, Germany, 2011.
- [2] N. Keklik, M. Demirci, V. Puri, Inactivation of *Listeria monocytogenes* on unpackaged and vacuum-packaged chicken frankfurters using pulsed UV-light, *Journal of Food Science* 74, M431-M439, 2009.
- [3] J.D Hoffman and R.L Miller, *Polymer*, 1997. 98(13): p. 3151-3212.
- [4] CETIM, *Matériaux au contact des aliments : Réglementation*, CETIM 2A32, 3e édition, France, 131, 2005
- [5] G. Bureau, J-L. Multon, *emballage des denrées alimentaires de grande consommation*, Edition lavoisier, 4, 1989.
- [6] M.Nir, A.Ram, Sorption and migration of organic liquids in poly (ethylene terephthalate), *Polymer engineering and science*, 36, 862-868, 1996.
- [7] H.Munoz, P. Catala, R. Gavara, effect of sorbed oil on food aroma loss through packaging material, *Journal of agricultural and food chemistry*, 47, 4370-4373, 1999.
- [8] R. Auras, B. Harte, S. Selke, sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly (lactide) polymers, *Journal of science of food and agriculture*, 86, 648-656, 2010
- [9] T. Nielsen, J. Jagerstad, Flavour scalping by food packaging, *Food Science and Technology*, 5, 353-356, 1994.
- [10] European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, [en.european-bioplastics.org](http://en.european-bioplastics.org), 2012.
- [11] S. Lee, characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly (butylene succinate adipate), *Korea-Australia Rheology journal*, 7, 71-772, 2005.
- [12] POSS Molecules, [www.read.com /products/polymeric/poss.html](http://www.read.com/products/polymeric/poss.html).
- [13] Hybrid Plastics, [www.Hybridplastics.com](http://www.Hybridplastics.com)
- [14] A. Morgan, W. Gilman, characterization of polymer-layered silicate (caly) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction, *A comparative study journal of applied polymer science*, 87.1329-1338, 2003.

- [15] D.Garlotta, A literature review of poly (lactic acid), Journal of polymer and the environment, p 63-84.
- [16] R.J. Crawford, *Rotational Molding of Plastics second edition*. 1996: Research Studies Press LTD, J. Wiley&Sons Inc,1996
- [17] K. Madhavan, N.ampoothiri, N. NimishaRajendran, J. Rojan Pappy, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, BioresourceTechnology, 101, 8493-8501, 2010.
- [18] B.Linnemann.S, Harwoko.T, Gries, polylactidefibers (PLA),Chemicalfibers international, 53, 426-433.
- [19] D. Wyart, les polymères biodegradables, Technique de l'ingénieur AM3 579 1-21.
- [20] B. Gumpta, N. Revaagde, J. Hilborn, poly (lactic acid) fiber: An overview progress in polymer science, 32, 455-482, 2007.
- [21] L.Averous, polylactic acid: synthesis, properties and applications, In B. N. G. A, Edition, monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier limited publication 21, 433-450, 2008.
- [22] A.Sodergard, M.Stolt, proprieties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, progress in polymer science, 27, 1123-1163, 2002.
- [23] H.Tsuji, Ikada. Y, characterization from the melt of poly (lactide) with different optical purities and their blends, macromolecular chemistry and physics, 197, 3483-3499, 1996.
- [24] H.Askanian, étude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement bio composites, Thèse docteur, université BLAISE PASCAL, pagination multiple, 2011.
- [25] E.Vink, R. Ra'bago, D. Glassner, B. Springs, R.P. O'Conner, J. Kolstad, R. Gruber, the sustainability if nature works TM polylactide fibers: an update of future, Macromolecular bioscience; Initiated by yhe 1<sup>st</sup> international conference on bio-based polymer, 2003.
- [26] B.Gumpta, N. Revaagde, Atthoff, J. Hilborn, preparation of poly (lactic acid), Influence of draw ratio on fiber properties, Journal of applied polymer science. 100, 1239-1246, 2005

- [27] F. Mano, Y. Wang, Role of thermal history on the thermal behavior of poly (L-lactic acid) studied by dsc and optical microscopy, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **80**, 171-175, 2005
- [28] R. Auras, B. Harte, S. Selk, An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular science*. **4**, 835-865, 2004
- [29] R. Datta, M. Henry, lactic acid: recent advances in products, processes and technology, *Journal of chemical technology and biotechnology*, **81**, 1129-1129, 2006
- [30] R. Drumright, P. Gruber, E. Henton, polylactic acid technology, *Advanced material*, **12**, 1841-1846, 2000
- [31] Morales R., 1997. Synopsis of the genus *Thymus* L. in the Mediterranean area. *Lagascalia*, **19**, 249-262
- [32] A. Bazylo, H. Strzelecka, A HPTLC densitometric determination of luteolin in *Thymus vulgaris* and its extracts. *Fitoterapia*, **78**, 391-395, 2007
- [33] J.A. Martins, M.C. Cramez, M.J. Oliveira and R.J. Crawford, *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, **45**, 945, 2003
- [34] A. Jiménez-Arellanes A, R. Martínez R, R. García, R. León-Díaz, J. Aluna-Herrera, G. Molina -Salinas, S. Said-Fernández, *Thymus vulgaris* as a potential source of antituberculosis compounds, *Pharmacologyonline*, **3**, 569-574, 2006
- [35] H. Takeuchi, Z. Lu, T. Fujita, New monoterpene glycoside from the aerial parts of Thyme (*Thymus vulgaris* L.), *Bioscience, biotechnology and biochemistry*, **68**, 113-134, 2004
- [36] S. Selmi, S. Sadok, The effect of natural antioxidant (*Thymus vulgaris* Linnaeus) on flesh quality of tuna (*Thunnus Linnaeus*) during chilled storage, *Pan-American Journal of aquatic sciences*, **3**, 36-45, 2008
- [37] M. Cowan, Plant products as antimicrobial agents. *Clinical microbiology reviews*, **12**, 564-570, 1999

- [38] H. Takeuchi, Z. Lu, T. Fujita, New monoterpenes glycoside from the aerial parts of Thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Bioscience, biotechnology and biochemistry*, **68**, 1113-1134, 2004
- [39] A. Bazylo, H. Strzelecka, A HPTLC densitometric determination of luteolin in *Thymus vulgaris* and its extracts. *Fitoterapia.*, **78** : 391-395. 2007
- [40] R. Lambert, J. Skandamis, N. Coote, J. Nychas, A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol, *Journal of applied microbiology*, 91, 453-462, 2010
- [41] M. Hammer, B. Rauser, A.M. Olak, G. Goldmann, T. Gutschmann, J. Andra, Lipopolysaccharide interaction is decisive for the activity of the antimicrobial peptide NK-2 against *Escherichia coli* and *Proteus mirabilis*, *Biochem*, 427, 477-488. 2010
- [42] A. Ultee, M.H.J. Bennik, R. Moezelaar, The phenolic hydroxyl group of carvacrol is essential for action against the food-borne pathogen *Bacillus cereus*, *Applied and environmental microbiology*. 68, 1561-1568, 2002
- [43] Afnor, association française de normalisation française : huile essentielle, Ed, Afnor, Paris. 2000
- [44] J. Bruneton, Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales, Ed, Lavoisier, tech. et doc, 3<sup>ème</sup> ED, Paris. 1993
- [45] F. Bakkali, S. Averbeck, S. D. Averbeck, M. Idaomar, Biological effects of essential oils. *Food and Chemical Toxicology*. **46**, 446-475, 2008
- [46] Dorman HJD et Deans SG, Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*. **88**, 308-316, 2000
- [47] K. Dastmalchi, H.J. Damien Dorman, P.P. Oinonen, Y. Darwis, I. Laakso and R. Hiltunen, Chemical composition and in vitro antioxidative activity of a lemon balm (*Melissa officinalis* L.) extract *LWT*, 41 391 – 400. 2008
- [48] M. T. Tena and M. Valcarcel, Supercritical Fluid Extraction of Natural Antioxidants from Rosemary: Comparison with Liquid Solvent Sonication, *Anal. Chem.*, 69, 521-526. 1997

- [49] D. Grigonis, P.R. Venskutonis, B. Sivik, M. Sandahl and C.S. Eskilsson, Comparison of different extraction techniques for isolation of antioxidants from sweet grass (*Hierochloë odorata*), *The Journal of Supercritical Fluids*, 33 (3) (2005) 223-233.
- [50] Golmakani M. T. et Rezaei K. Comparaison of microwave-assisted hydrodistillation with the traditional hydrodistillation method in the extraction of essential oils from *Thymus vsulgari* L. *Food chemistry.*, **109**, 925-930, 2008
- [51] T. S. Reighard, and S. V. Olesik, Bridging the Gap Between Supercritical Fluid Extraction and Liquid Extraction Techniques: Alternative Approaches of the Extraction of Solid and Liquid Environmental Matrices, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 26, 1-39. 2006
- [52] Blanc MC, Muselli A, Bradesi P, Casanova J (2004) Chemical composition and variability of the essential oil of *Inula graveolens* from Corsica. *FlavourFragr. J.* **19**: 314-319, 2004
- [53] Boras A, Bozinovic D, Tenover FC, Popovic T First report of *Neisseria meningitidis* intermediately resistant to penicillin in Croatia. *J. Clin. Microbiol.* **39**: 823, 2001
- [54] R. N. Carvalho Jr, L. S. Moura, P. T.V. Rosa, M. A. A. Meireles, Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity, *J. of Supercritical Fluids* 35, 197-204. 2005
- [55] J. Bruneton, J. Terpènes et stéroïdes. In *Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales*. 3<sup>ème</sup> éd. Tec & Doc, Paris, pp. 461 -769, 2008
- [56] Calsamiglia S, Busquet M, Cardozo PW, Castillejos L, Ferret A et Fandiño I. (2007). The Use of Essential Oils in Ruminants as Modifiers of Rumen Microbial Fermentation. Penn State Dairy Cattle Nutrition Workshop. November 13-14, Grantville (PA). p. 87-100.
- [57] E. Hurtado-Fernandez, M. Gomez-Romero, A. Carrasco-Pancorbo, A. Fernandez-Gutierrez, Application and potential of capillary, electroseparation methods to determine antioxidant phenolic compounds from plant food material, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 53, 1130-1160, 2010
- [58] H. Li, Z. Deng, T. Wu, R. Liu, S. Loewen, Tsao R. Microwave-assisted extraction of phenolics with maximal antioxidant activities in tomatoes, *Food Chemistry*, 130, 928-936, 2011



- [59] R.Ksouri, R. Megdiche, W. Debez, A. Falleh, H. Grignon, C. Abdelly, Salinity effects on polyphenol content and antioxidant activities in leaves of the halophyte *Cakilemaritima*. *Plant, PhysiolBioch*, 45, 244-249, 2007
- [60] L. Leong, P. Shui, An investigation of antioxidant capacity of fruits in Singapore markets, *Food Chem*, 76, 69-75, 2002
- [61] F.Baba-Aïssa, Encyclopédie des Plantes Utiles, Flore d'Algérie et du Maghreb, Substances Végétales d'Afrique, d'Orient et d'Occident, EDAS Algérie, 2000
- [62] K. Kraft, C. Hobbs, Pocket Guide to Herbal Medicine, Thieme, Stuttgart, New York, 16.2004
- [63] A. Shakeel, L'Industrie du Parfum dans la Civilisation Islamique, Afaq Magazine, 25/26, 153-167, (Article en Arabe) 1999
- [64] A. HARRAR, Activité antioxydante et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus L*, Diplôme de Magister Biochimie et physiologie expérimentale, Université Frhat Abbes- sétif, 8-31, 2012
- [65] Fiche d'information sur la salmonella conseil des viandes du canada 305-955 croissant Green Valley, ottawa ONK2C 3V4, [www.cmc-cvc.com](http://www.cmc-cvc.com)
- [66] O. YuyueQina, L. Wenhui, D. Liub, Y. Minglong, L. Lin, Development of active packaging film made from poly (lactic acid) incorporated essential, journal home page,
- [67] S.Jahani, G. Kavooosi, A. Shakiba, Chemical and Biological Properties of *Trachyspermum mammi* Encapsulated in Gelatin Nanofilms. *Int J Infect*, 1.e 14820, 2014
- [68] J-W Rhim, J. S.I. Hong, Ha, C.S, Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *Food Science and Technology* 42, 612–617, 2009
- [69] M.P. Arrieta, J. López, S. Ferrándiz, M.A. Peltzer, *Polym, Test*, 32, 760–768, 2013
- [70] P.R. Salgado, M.E. López-Caballero, M.C. Gómez-Guillén, A.N. Mauri, M.P. Montero, *Food Hydrocoll.* 33, 74–84, 2013

[71] L. Bouapao, H. Tsuji, stereocomplex crystallization and spherulite growth of low molecular weight poly (L-Lactide) and poly (D-lactide) from the melt. *Macromolecular chemistry and physics*, 12, 993-1001, 2009

[72] P. Pan, Y. Inoue. Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyester science, 7, 605-640, 2009

[73] M.P. Arrieta, J. López, A. Hernández, E. Rayón, *Eur. Polym. J.* 50, 255–270, 2014

[74] Wang, T., Li, B., Si, H., Lin, L., & Chen, Release characteristics and antibacterial activity of solid state eugenol/ $\beta$ -cyclodextrin inclusion complex *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 71, 207-213, 2013

# **SOMMAIRE**