

Mémoire de Fin de Cycle
En vue de l'Obtention du Diplôme de
Master

En Génie des Procédés

Option : Génie Alimentaire

Thème

*Utilisation des biopolymères dans les
emballages alimentaires*

Présenté par :

LATRECHE Fouzia
MANSOUR Anissa

Encadré par :

HAMMICHE Dalila
IMZI Sonia

Devant le jury composé de :

Mme. BEY Zakia	MAA	Université de Bejaia	Examinatrice
Mr .FATMI Sofiane	MCA	Université de Bejaia	Président
Mme. HAMMICHE Dalila	MCA	Université de Bejaia	Promotrice
Melle. IMZI Sonia	Doctorante	Université de Bejaia	Co-promotrice

Remerciements

Nous remercions le bon Dieu de nous avoir donné le savoir et la force de pouvoir réaliser ce travail.

Nos remerciements les plus sincères à notre promotrice Dr **HAMMICHE Dalila** et à notre Co-promotrice **IMZI Sonia** qui nous ont permis de bénéficier de la qualité de leur encadrement, les conseils qu'elles nous ont prodiguées.

Nos vifs remerciements vont au président du jury qui a accepté la présidence de notre travail, et nous tenons compte à exprimer toute nos reconnaissances à l'examineur qui nous a fait l'honneur d'examiner ce travail.

On tient à remercier aussi tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail à

Mes Chers parents qui m'ont soutenue tout au long de mon parcours
d'études.

Mes adorables sœurs **Mina** et **Chahla**

Mon cher frère **Fayçal**

Ma nièce adorée **ELENA**

La plus douce des grands-mères **Zahra**

Mes tantes, oncles, cousins, cousines sans exception

Ma chère **Fouzia**

A tous mes ami(e)s, mes camarades et mes collègues

À toutes personnes chères à mon cœur

À toute personne ayant cru en moi, qui m'ont encouragé et qui ont été
là pour moi que ce soit pour ce travail ou dans ma vie quotidienne.

Anissa

Dédicaces

Je dédie ce travail à

Mes chers **parents** à qui je dois ma réussite.

Mes chers Frères **Ahmed, Mouloud, Farid, Smail, Razik et Rabah**
qui n'ont jamais cessé de me soutenir.

Mes adorables sœurs **Malika et Fadila**
Pour leurs encouragements.

Mes chères belles sœurs.

Mes chers petits neveux et mes adorables nièces.

Ma chère copine et binôme **Anissa**.

À tous mes amies.

Fouzia

Liste des figures

Figure I.1. Transfert de matière entre l'aliment et l'emballage.

Figure II.1. Matrice des bioplastiques.

Figure II.2. Classification des bioplastiques.

Figure II.3. Capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et ses perspectives d'évolution en 2015 (par région).

Figure II.4. Utilisation des bioplastiques dans le monde ,2008-2015 (tonnes métriques).

Figure II.5. Structure de la molécule de PLA.

Figure II.6. Les deux stéréoisomères de PLA.

Figure II.7. Les trois isomères de lactide.

Figure II.8. Synthèse de l'acide polylactique(PLA)-(1 : polycondensation directe ; 2 : polymérisation par ouverture de cycle).

Figure II.9. Application de PLA.

Figure III.1. Aspects visuels du film PLA (témoin) et des FA avec PBP (13%) et EEP (13%) obtenus par voie casting.

Figure III.2. Spectres IRTF du film PBP, PLA (témoin) et FA contenant les concentrations les plus élevées (PLA/PBP13 et PLA/EEP13).

Figure III.3. Essais de biodégradabilité du film PLA (témoin) et de tous les FA (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

Figure III.4. Apparence visuelle du film PLA (témoin) et de tous les FA (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA après avoir été enterrés pendant 314 jours (essai de biodégradation).

Figure III.5. La libération de composés bioactifs (TPC et TFC) des FA (PLA/PBP et PLA/EEP) de toutes les FA contenant différents concentrations d'AA : (a) libération de TPC à partir des FA, (b) libération de TFC à partir des FA.

Figure III.6. Les activités antioxydantes de toutes les FA contenant différents concentration d'AA :(c) activité de piégeage des radicaux DPPH, et (d) piégeage des radicaux ABTS l'activité.

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Principaux migrants.

Tableau II.1. Les applications des biopolymères dans le domaine de l'emballage.

Tableau II.2. Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec plusieurs plastiques traditionnels.

Tableau II.3. Propriétés thermiques du poly Lactide (PLA).

Tableau II.4. Compagnies de production et noms commerciaux du PLA.

Tableau III.1. Épaisseurs du film PLA (témoin) et des AF (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

Tableau III.2. Paramètres de couleur (L^* , a^* et b^*), différences de couleur (ΔE^*) et opacifications du film PLA (contrôle) et des AF (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

Tableau III.3. Propriétés thermiques du film PLA (témoin) et des FA (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

Tableau III.4. Propriétés mécaniques et barrières du film PLA (témoin) et des FA (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

Tableau III.5. Réduction d'E coli dans les films actifs.

Liste des abréviations

PE : polyéthylène.

PP : polypropylène.

PET : polyéthylène téréphtalate.

PS : polystyrène.

CASH : comité scientifique de l'alimentation humaine.

UV : Ultraviolet.

PVC : Polychlorure de vinyle.

ASTM: American Society for testing and materials.

PHA: polyhydroxyalcanoates.

PBAT: polybutylene adipate terephthalate.

PBS: Polybutylene succinate.

PCL: polycaprolactone.

PLA : Acide polylactique.

PEhd : polyéthylène haute densité.

HIPS : Polystyrène a haut impact.

LDPE : polyéthylène basse densité

FA : film actif.

AA : agent actif.

EEP : extrait éthanolique de la propolis.

PBP : poudre de la propolis brute.

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier.

PVE : perméabilité à la vapeur.

WVTR : taux de transmission de la vapeur d'eau.

DPPH : 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl.

ABTS: 2, 20 -azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate).

TPC : teneur totale en phénols.

TFC : teneur totale en flavonoïdes.

EAG : équivalent en acide gallique.

EQ : équivalent de quercétine.

ARN : Acide ribonucléique.

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I : Généralités sur les emballages alimentaires

I.1. Introduction 3

I.2. Définition de l'emballage alimentaire 3

I.3. Catégories d'emballages 3

I.4. Les fonctions d'emballages 4

I.5. Les différents matériaux d'emballage alimentaire 4

I.6. Le choix des matériaux 5

I.7. Essais de contrôle de qualité microbienne de l'emballage alimentaire..... 5

I.8. Matériaux au contact de denrées alimentaires (MCDA) 6

I.9. Les interactions emballage/ aliment 6

I.9.1. La sorption 7

I.9.2. La perméation 7

I.9.3. La migration 8

I.9.3.1. Types de migration 8

I.9.3.2. Facteurs influençant la migration 8

I.9.3.3. Les substances susceptibles de migrer..... 9

I.10. L'innovation dans les emballages alimentaires 10

I.10.1. Emballage actifs 10

I.10.2. Emballages intelligents 10

Chapitre II : Généralités sur les biopolymères

II.1. Les biopolymères 12

II.1.1. Généralités sur les biopolymères 12

II.1.2. Classification des biopolymères 12

Sommaire

II.1.3. Propriétés des biopolymères.....	14
II.1.4. Application des biopolymères	16
II.1.5. Production des polymères biodégradables	18
II.2. L'acide polylactique (PLA)	20
II.2.1. Synthèse du PLA	21
II.2.2. Propriétés du PLA	22
II.2.3. Avantages et inconvénient du PLA	26
II.2.4. Application de PLA.....	27
II.2.5. Production d'acide poly lactique.....	28

Chapitre III: présentation d'un article

III.1. Introduction	29
III.2. Produits utilisés	30
III.3. Appareillage	31
III.4. Méthodes expérimentales	31
III.5. Techniques de caractérisation	32
III.6. Résultats et discussion.....	38
III.7. Conclusion.....	50
Conclusion générale	51

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis longtemps, l'homme a utilisé les récipients de peau, de feuilles, laalebasse, les paniers en bois, la poterie pour protéger les aliments.

Avec les développements scientifiques et les avancées technologiques récentes notamment en matière de conservation des aliments, l'industrie des emballages alimentaires n'a cessé de se développer pour d'une part, suivre ces développements, et d'autre part, répondre aux exigences croissantes du consommateur.

Aujourd'hui, on assiste à une myriade d'emballages alimentaires qui remplissent des fonctions au-delà de la protection des aliments (séduction, répondre aux exigences réglementaires, etc.). Les matériaux utilisés sont aussi divers ; on trouve les matériaux simples comme le plastique, le bois, le verre, les métaux, mais aussi des matériaux complexes faisant intervenir plusieurs matériaux à la fois [1].

Au cours de ces dernières décennies, les polymères dérivés du pétrole ont pris une place prépondérante dans la vie de tous les jours, représentant plus de 90 % des plastiques commercialisés. Face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, ce secteur dépendant essentiellement des ressources fossiles devra rapidement trouver une alternative aux matières premières conventionnelles qu'il utilise. C'est pourquoi les recherches sur les plastiques biodégradables produits à partir de ressources renouvelables constituent aujourd'hui un enjeu majeur [2].

Ces matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Cependant, certaines propriétés importantes des polymères biosourcés ne rivalisent pas encore avec celles des polymères pétrochimiques classiques tels que le polyéthylène et le polypropylène. Pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des polymères biosourcés, de nombreux défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des matériaux issus de ressources renouvelables plus performants [3].

Introduction générale

Les biopolymères 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 [4].

Parmi les polymères biodégradables on trouve l'acide polylactique (PLA), qui est bien connu en raison de sa large application dans le secteur de l'emballage.

Le poly (acide lactique) (PLA) est un polyester aliphatique résultant de la polycondensation de l'acide lactique. Ce dernier est obtenu à partir des ressources renouvelables telles que le maïs, le blé ou la betterave par un procédé de fermentation [5]. Ce polymère a suscité beaucoup d'attention chez les chercheurs et les industriels en raison de ses propriétés biodégradables, biocompatibles, biorésorbables, ainsi que ses propriétés thermiques et mécaniques qui sont facilement modulables [6].

Cependant, les applications du PLA pour l'emballage alimentaire sont limitées par plusieurs facteurs, l'incorporation d'agents actifs en particulier des agents antimicrobiens et antioxydants naturels, dans les matériaux de biopackaging alimentaire peut prévenir la croissance microbienne. Leurs incorporations dans la matrice d'emballage les préserve de l'oxydation ou d'autres réactions de dégradation et les maintient actives pendant toute la durée de conservation des produits alimentaires. Plusieurs agents naturels ont été proposés pour une utilisation dans des emballages actifs, tels que la propolis [7].

Notre mémoire se divise en quatre principaux chapitres : Le premier chapitre est consacré à l'étude de généralité sur les emballages alimentaires. Le second chapitre présente les biopolymères. Le dernier chapitre qui est une présentation d'un article qui s'intitule « Development of poly (lactic acid) films with propolis as a source of active compounds : Biodegradability, physical, and functional properties ». Cette démarche a été prise dans le contexte de sécurité sanitaire que nous vivons actuellement liés à la pandémie de coronavirus (COVID-19). Puisque Nous n'avons pas pu réaliser la partie pratique au sein de l'université.

Chapitre I

Généralités sur les emballages alimentaires

I.1. Introduction

Aujourd'hui, l'emballage est devenu un élément essentiel pour la conservation, la traçabilité, la communication et la création de nouveaux produits alimentaires. Il doit satisfaire aux besoins et contraintes techniques des industriels. Aussi, il doit satisfaire les attentes du consommateur et répondre aux exigences législatives, notamment en termes de sécurité sanitaire et de protection de l'environnement.

I.2. Définition de l'emballage alimentaire

Matériau mono ou multicouche destiné à contenir une denrée alimentaire tout en assurant sa salubrité jusqu'à sa consommation [1].

I.3. Catégories d'emballages

Il existe quatre catégories d'emballages qui sont comme suit :

➤ L'emballage primaire

Il est en contact direct avec le produit, il a pour but de contenir et de préserver celui-ci. Cet emballage doit être compatible avec le produit et le protéger de tout contaminant extérieur pouvant causer une éventuelle dégradation non souhaitée.

➤ L'emballage secondaire

Il est souvent utilisé pour la protection de l'unité ou pour faciliter l'utilisation du produit. Plusieurs emballages primaires peuvent être contenus dans un emballage secondaire qui correspond donc à l'unité de vente. Il a également pour fonction de communiquer au consommateur l'information sur le produit et, par conséquent, de vendre le produit.

➤ L'emballage d'expédition

Il regroupe plusieurs emballages secondaires pour la manutention et la protection des contenants durant le transport.

➤ L'emballage de transport

Il est souvent fait par des palettes réutilisables en bois ou en plastique qui permettent le transport, le stockage et la manutention de certaines quantités d'unités d'expédition [8].

I.4. Les fonctions d'emballages

- Une fonction de contenant : l'emballage est avant tout un récipient, associé à des servitudes métrologiques réglementaires (obligation de l'indication exacte de la masse ou de volume contenu) ;
- Une fonction de présentation, visant à retenir l'attention et à séduire l'acheteur dans le linéaire de distribution (c'est la fonction qui intéresse les services marketing)
- Une fonction d'information, par l'étiquetage, de plus en plus importante, associée à des servitudes réglementaires quant aux types d'information et à la loyauté des renseignements donnés.
- Une fonction de service, dans la mesure où l'emballage apporte un service spécifique : 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 particuliers.
- Une fonction de sécurité alimentaire : protection vis-à-vis d'une contamination ou d'une pollution délictueuse.
- Une fonction de protection physique vis-à-vis des chocs mécaniques (manutentions, palettisation, transport), des variations de température (emballage isotherme), de la lumière (matériaux filtrant les UV par exemple).
- Enfin, la fonction principale : celle d'auxiliaire technologique 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 toxicologique et d'inertie chimique des matériaux constituant l'emballage vis-à-vis de son contenu (problème de transferts) [9].

I.5. Les différents matériaux d'emballage alimentaire

L'industrie de l'emballage se compose de différents secteurs en fonction des matières utilisées :

- Le papier et le carton : incluant notamment le carton ondulé et le carton plat (par exemple boîtes de céréales).
- Le verre : transparent et coloré (par exemple les bouteilles de l'huile).
- Le métal : canettes métalliques, boîte de conserve.
- Les contenants multicouches et composites : comme le carton de jus et de lait.

- Le bois : utilisé pour certains emballages de fromage.
- Le plastique (PE, PP, PET... selon la composition des polymères) : pour emballer l'eau de source les boissons gazeuses.

I.6. Le choix des matériaux

L'emballage rigide primaire, donc en contact avec les denrées alimentaires doit répondre à un ensemble de contraintes ; il faut que le matériau se prête à la technique de transformation nécessaire à l'obtention de la bouteille, de la barquette ou du pot, mais aussi offrir les propriétés requises :

- a) Résistance aux chocs, au froid (congélateur) et à la température (ex. stérilisation, micro-onde) ;
- b) Attractivité en rayon de magasins (forme, couleur, aspect, transparence, pouvoir de séduction) ;
- c) Praticité pour le consommateur : ouverture/fermeture facile (bouchon vissable, bouchon charnière et clipsable, opercule couvercle pelable), distributeur de doses ;
- d) Durée de conservation : emballage barrière à la vapeur d'eau, à l'oxygène et aux odeurs. Utilisable pour le conditionnement sous atmosphère modifiée ;
- e) Sécurité du consommateur : témoin d'inviolabilité sur les ouvertures, étanchéité [1].

I.7. Essais de contrôle de qualité microbienne de l'emballage alimentaire

L'évaluation de la qualité microbiologique des matériaux mis au contact des aliments demeure un problème complexe car il convient d'une part, de connaître sa signification dans l'ensemble emballage-produit et d'autre part de déterminer son origine ainsi que les moyens éventuels de décontamination à mettre en œuvre [10].

Les emballages peuvent être responsables de contaminations chimiques, physiques, mais aussi microbiologiques des denrées alimentaires. A ce jour, il n'existe aucun texte réglementaire fixant des critères microbiologiques pour les emballages, et la réglementation des matériaux pour contact alimentaire ne statue que sur les contaminations chimiques par migrations. Certains industriels du secteur agroalimentaire établissent des cahiers des charges fixant des limites de contamination de leurs productions via l'emballage, et imposent des critères microbiologiques à respecter par leurs fournisseurs.

I.8. Matériaux au contact de denrées alimentaires (MCDA)

Avant d'être consommées, les denrées alimentaires entrent en contact avec de nombreux matériaux et objets au cours des différents processus de production, transformation, stockage, préparation et service des aliments. Ces matériaux et objets sont appelés Matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (MCDA). [11]

La réglementation européenne impose aux industriels, à travers le règlement cadre n°1935/2004 et son article 3, le principe d'inertie des emballages destinés au contact alimentaire c'est-à-dire, notamment, que l'emballage ne doit pas céder à l'aliment de substances susceptibles :

- de présenter un danger. [12]
- altérer leurs caractères organoleptiques.
- entraîner une modification inacceptable de la composition des aliments ;

Dans le cas des matières plastiques, le risque associé aux substances intentionnellement ajoutées, comme les monomères (chlorure de vinyle, acide téréphtalique, etc.) ou les additifs fonctionnels (plastifiants, lubrifiants, antioxydants, etc.), est géré par une réglementation européenne harmonisée (Règlement (UE) n°10/2011). Cette législation liste les catégories de substances autorisées dans la fabrication des matières plastiques et, le cas échéant, les restrictions associées (principalement des limites de migration). Les opérateurs doivent mettre sur le marché des matières plastiques conformes aux exigences de cette réglementation [13].

I.9. Les interactions emballage/ aliment

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques [14]. Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment :

- La sorption des constituants de l'aliment par l'emballage ex (aromes) [15].
- La perméation de gaz : O₂ vers l'aliment, CO₂ vers l'extérieur de l'emballage.
- La migration de substances présentes dans le matériau d'emballage vers le produit [16].

Les trois types de phénomènes sont illustrés dans la figure I.1

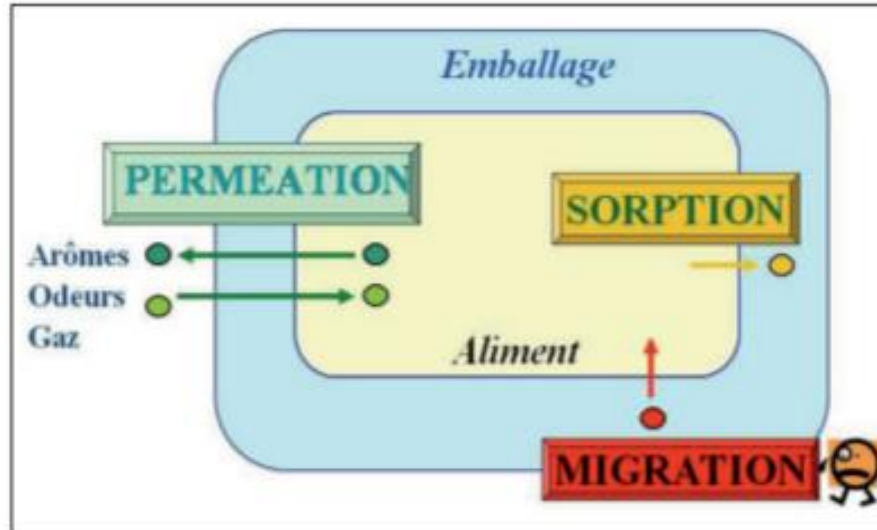


Figure I.1. Transfert de la matière entre aliment et emballage [17].

I.9.1. La sorption

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère. En effet, le vieillissement irréversible du polymère peut être induit par des modifications de la structure chimique des chaînes macromoléculaires et de son état physique. Les phénomènes de sorption sont plus fréquents avec des composés lipophiles, cela est dû à la grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP). De plus, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au contact alimentaire, les composés étrangers absorbés dans le polymère sont des éventuels migrants [18].

I.9.2. La perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l' O_2 vers l'aliment, le CO_2 vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de flaveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) [18].

I.9.3. La migration

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs, néoformés, etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire [18].

La migration peut se définir comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment [19].

La migration de substances issues des matériaux d'emballage, dans les denrées alimentaires est caractérisée par la diffusion, qui est le transfert de masse, en raison du mouvement aléatoire des molécules, de la région de forte concentration, vers la région de faible concentration [20].

I.9.3.1. Types de migration

On distingue deux types de migration :

- la migration globale (MG), qui donne des informations sur la masse de l'ensemble des substances qui migrent quelle que soit leur nature, on parle alors de migrat [17].
- La migration spécifique (MS) qui, au contraire, s'efforce de qualifier et d'identifier Chacun de ces éléments [16].

I.9.3.2. Facteurs influençant la migration

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage. Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère. Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la diffusivité [21].

I.9.3.3. Les substances susceptibles de migrer

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal.

On est amené à distinguer plusieurs types de migrants potentiels qui ne sont pas pris en compte de la même façon par les pouvoirs publics ni au niveau de contrôle de qualité :

- ✓ les résidus de monomères ayant servi à la polymérisation, -
- ✓ les adjuvants technologiques des polymères (comme les stabilisants) ou des matériaux (comme les colorants),
- ✓ - les produits de réaction ou de dégradation des monomères, des polymères et des adjuvants technologiques, -
- ✓ les substances ne faisant pas partie des listes positives, comme les impuretés des monomères et des adjuvants technologiques ou encore les polluants potentiels d'emballages recyclés [17].

Tableau I.1. Principaux migrants [17].

Polymères	Monomères et additifs
Polyoléfines	Alcanes, alcènes, aldéhydes, 4-di-tert-butylphénol, Irganox1010, 1076, Irgafox, érucamide, glycérolmonostéarate...
Polychlorure de vinyle	Stéaroylbenzoylméthane, dilaurylthiodipropionate, acrylonitrile, Organo-Sn, Irganox 245.
Polystyrène	Styrène, dimère, trimère, érucamide
Polyéthylène téréphtalate	Monomères, dimères, trimères, acétaldéhyde.
Polycarbonate	Bisphénol A, Iragfos 168, diphénylcarbonate.
Vernis des boîtes de conserve	BADGE et les dérivés correspondants.
Encres	Solvants résiduels, amines aromatiques.

I.10. L'innovation dans les emballages alimentaires

L'emballage permet de maîtriser les transferts de vapeur d'eau, d'oxygène et/ou de gaz carbonique qui conditionnent les vitesses des nombreuses réactions d'oxydation des constituants de l'aliment (vitamines, acides gras essentiels, composés d'arôme etc.), le développement microbien ou encore les réactions physiologiques de maturation des produits dits « vivant » (fruits et légumes, produits fermentés tels que les fromages etc.). Au cours de cette dernière décennie, de nouvelles technologies liées à l'extension des fonctions de l'emballage se sont développées, tels que les emballages actifs (ex. absorbeurs d'oxygène, emballages antimicrobiens etc.) et intelligents (ex. indicateur de maturité, de bactéries pathogènes etc.) et d'importants enjeux de réduction des pertes et gaspillages des aliments se jouent dans ce domaine. Ces emballages font d'ailleurs l'objet d'une réglementation Européenne spécifique (450/2009/EC) visant à accompagner ces innovations sur le marché Européen en toute sécurité. Ce règlement établit des exigences spécifiques concernant l'utilisation et l'autorisation de matériaux et d'articles intelligents et actifs, destinés à entrer en contact avec des aliments [22].

I.10.1. Emballages actifs

L'emballage actif est l'un des concepts innovants d'emballage alimentaire qui ont été introduits en réponse aux changements continus des demandes actuelles des consommateurs et des tendances du marché [23].

Les changements physico-chimiques et microbiologiques sont des facteurs importants pour augmenter la détérioration des aliments car les aliments frais après la récolte sont encore biologiquement actifs. Ceci entraîne des changements de couleur, de texture et d'arôme, et dans certains cas, des problèmes de contamination. Le principal rôle de l'emballage est de maintenir la qualité et la salubrité des aliments dans certaines conditions pendant une période donnée et de fournir une identification et des informations. Des emballages adéquats réduiront les pertes de produits alimentaires, amélioreront la salubrité des aliments, ouvriront des marchés plus vastes et augmenteront les options pour les consommateurs. L'emballage actif permet au produit alimentaire d'interagir avec l'environnement de l'emballage, ce qui se traduit par un moyen dynamique de conserver la nourriture. L'emballage actif peut être défini comme la technologie d'emballage dans laquelle certains additifs, appelés "composés

actifs", sont incorporés dans le matériau d'emballage ou placés dans le récipient d'emballage afin d'interagir directement avec le produit périssable et/ou son environnement. Le principe essentiel concernant les composés actifs est qu'ils sont délibérément ajoutés pour améliorer la performance globale du système d'emballage. Bien qu'il existe de nombreuses technologies d'emballage actif pour préserver la qualité des produits alimentaires (absorbant/dégageant de l'oxygène ou du dioxyde de carbone, absorbant l'humidité, gestion des arômes, antioxydants et antimicrobiens), l'emballage antimicrobien s'avère une technologie d'emballage actif prometteuse [24].

I.10.2. Emballages intelligents

Selon de nombreuses études, l'emballage intelligent est défini comme l'emballage qui comprend à la fois des systèmes actifs et intelligents agissant en synergie. Il est capable de surveiller les changements pendant le stockage (augmentations/diminutions de la température ou de l'humidité) et agit pour ralentir la dégradation de la qualité. En utilisant les composés des emballages actifs, tels que les antioxydants, les émetteurs de dioxyde de carbone, les agents antibactériens, l'humidité, l'éthylène et les piègeurs d'oxygène. L'emballage intelligent comprend des dispositifs capables de chauffer ou de refroidir les aliments à l'intérieur et d'afficher en temps réel les informations nutritionnelles sur l'écran électronique. Un dispositif incorporé dans l'emballage qui peut changer la température de la nourriture à l'intérieur a été développé pour les bouteilles, les boîtes de conserve ou les emballages en carton. Il peut abaisser la température du produit avec 18°C dans un court laps de temps (deux ou trois minutes) avant sa consommation. Le principe de cet emballage est basé sur l'absorption de la chaleur du liquide à l'intérieur, en utilisant les vapeurs obtenues en libérant à partir d'un sac en vinyle une quantité d'eau sous pression qui s'évapore immédiatement [25].

Bibliographie

- [1] : Science et technique des aliments, R. Aboutayeb, Emballages alimentaires, 2018.
- [2] : Aimesther O.B (2008) Analyse extraction et poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse, Université du Québec à Montréal.
- [3] : Thibaut G. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), thèse de doctorat, 'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [4] : Hikmet MH. Etude de la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : relation structure procédé, thèse doctorat, Université de Lyon, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2016.
- [5] : Clrinval A. M., Monfort-Windel F., Les polymères biodégradables. CRIF, p79, 2003.
- [6]: Sodegard A., Stolt M., Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Progress in polymer science, 27, pp 1123-1163, 2002.
- [7] : Mascheroni E , Diffusivity of propolis compounds in Polylactic acid polymer for the development of anti-microbial packaging films ,Journal of Food Engineering 98 (2010) 294–301.
- [8] : Amrouche, Les emballages, 2012.
- [9] : Multon, J.L., L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, collection sciences et techniques agroalimentaires, 2e édition technique et documentation 1998.
- [10] : Aboutayeb R. Emballages alimentaires, sciences et techniques des industries agroalimentaires, 2011.
- [11] : Commission européenne, matériaux en contact avec des denrées alimentaires, 2015.
- [12] : Dahbi. L, Dumont C, Berges C, Sauvageot C, Chagnon M-C. Migrats d'emballages à contact alimentaire. Les biotests : une stratégie pertinente, un screening complémentaire des outils analytiques pour l'évaluation des risques des NIAS, Université de Bourgogne, 2011.
- [13] : Anses, agence nationale de la sécurité sanitaire : dangers chimiques lié aux matériaux au contact des denrées alimentaire : réglementation et mesures de maitrise en IAA www.anses.fr.
- [14]: Konkol, L. Contaminants levels in recycled PET plastic, Swinburne University of Technology, Victoria (Australia), 2004.

[15]: Lebosse R, Ducruet V, FEIGENBAUM A. Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.45, 2836-2842, 1997.

[16] : Zaki O. Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène, thèse doctorat, Université de Paris-Est, 2008.

[17] : Chagnon, MC. Evaluation et gestion des risques Exemple des matériaux d'emballage à contact alimentaire. Institut Français pour la Nutrition, Lettre scientifique IFN. 145, 2010.

[18] : Bach, C., Evaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly (éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau, des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, France, 2011.

[19]: Simoneau C. Chapter 21, *Food Contact Materials*, pp. 733-773, 2008.

[20]: CAI, R. Effet of Microwave Heating on the Migration of Additives from PS, PP and PET Container into Food Simulants. Thesis, New York. Rochester Institute of Technology, 10, 2013.

[21] : Yves Pennarun P. Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2001.

[22] : N. Gontard, V. Guillard, S. Gaurel, C. Guillaume, l'emballage alimentaire et l'innovation écologique dans toutes leurs dimensions, innovation agronomique, INRA, 2017.

[23] : Yahyaoui.M M. Application des huiles essentielles dans le domaine des emballages alimentaires, thèse doctorat, laboratoire de matériaux molécules et applications, laboratoire bio refinery processes, 2020.

[24] : Erfan Dabaghi Zadeh, (2018), Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane, thèse de doctorat, université LAVAL Québec, Canada.

[25] : Nemes SA, zabo.S S, Vonder DC. Applicability of agro-industrial by- products in intelligent food packaging, 2020.

Chapitre II
Généralités sur les biopolymères

II.1. Généralités sur les biopolymères

Les polymères à base de ressources renouvelables ont attiré beaucoup d'attention ces deux dernières décennies pour deux raisons essentielles : la première raison est la prise de conscience de la limite de nos ressources en pétrole et la deuxième vient des inquiétudes au niveau écologique dues à la durée de vie très longue des polymères synthétiques d'origine pétrochimique.

Selon l'ASTM (American Society for Testing and Materials), le mot «biodégradable» signifie «capable de subir une décomposition en biomasse, en dioxyde de carbone et en méthane». Le mécanisme prédominant entraîne une perte des propriétés physiques et mécaniques. Les matériaux biodégradables subissent généralement une dégradation sous l'action des microorganismes naturels tels que les bactéries, les champignons et les algues qui sont des organismes importants de la biodégradation [1].

La biodégradation représente l'un des principaux mécanismes de libération dans l'environnement de la plupart des produits chimiques. Elle est définie comme une sorte de dégradation causée par l'activité biologique, principalement par les micro-organismes ou l'action enzymatique.

II.1.1. Classification des biopolymères

Les bioplastiques peuvent être catégorisés selon plusieurs méthodes. Ils peuvent entre autres être classifiés selon leurs compositions chimiques, leurs méthodes de synthèse, leurs procédés de fabrication, leurs importances économiques ou leurs applications. Une classification selon l'origine des ressources (renouvelables ou non renouvelables) et la gestion en fin de vie (biodégradable ou non biodégradable) a également été couverte précédemment et est présentée par la figure II.1 [2].

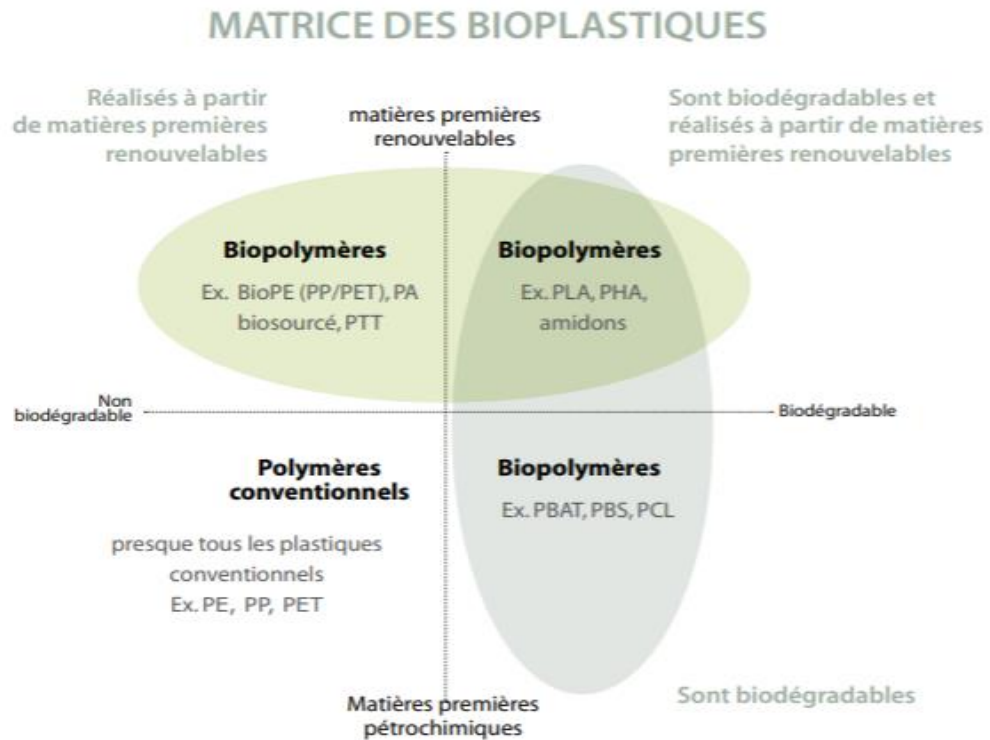


Figure II.1. Matrice des bioplastiques. (Tiré de preventpack, 2012, p.1)

La classification par procédé de fabrication a plutôt été privilégiée, afin de présenter et expliquer les différents types de bioplastiques [2].

La figure II.2 ci-dessous représente les quatre groupes ainsi classifiés :

- Groupe 1 : Les bioplastiques naturels issus directement de la biomasse ;
- Groupe 2 : Les bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne ;
- Groupe 3 : Les bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables ;
- Groupe 4 : Les bioplastiques pétrochimiques biodégradables.

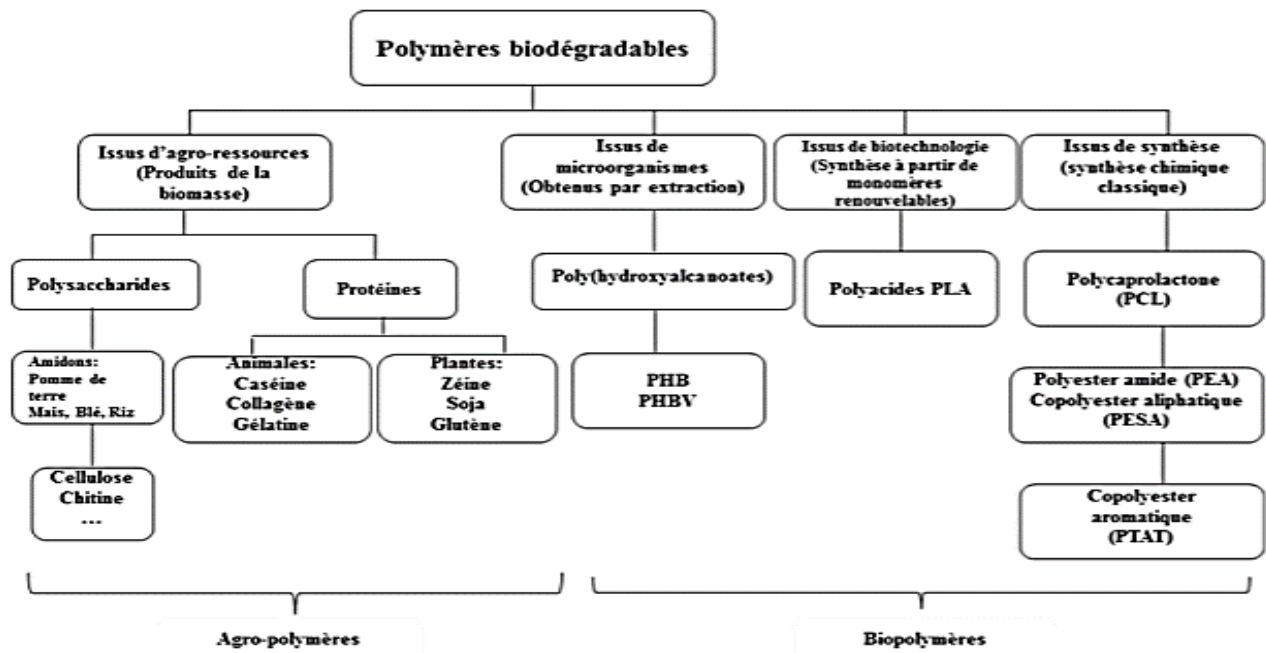


Figure II.2. Classification des bioplastiques [3].

- Les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources : il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales.
- Les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction : les polyhydroxyalcanoates.
- Les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme le polylactide.
- Les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique : il s'agit de polyesters tels que le poly (caprolactone), les polyesteramides et les copolyesters aliphatiques (PBSA) ou aromatiques (PBAT) [4].

II.1.2. Propriétés des biopolymères

Du fait de leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante [5].

a. La biodégradabilité

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [5].

À l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation [6].

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussions. La définition émergente proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes par exemple par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO₂, H₂O en présence d'oxygène (ou la formation de CH₄, CO₂, H₂O en anaérobie) et une nouvelle biomasse. La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables [5].

b. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effet indésirable sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en polyéthylène sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle. En plus de la biocompatibilité, des matériaux biorésorbables sont également recherchés pour des applications médicales spécifiques. Ce type de matériau peut se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacé par la suite par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. La biorésorbabilité des polymères joue un rôle important en pharmaceutique pour les médicaments à libération contrôlée [7].

c. Propriété de perméabilité aux gaz

L'utilisation des biopolymères dans l'emballage alimentaire exige des matériaux avec des propriétés contrôlées en termes de barrières aux gaz, essentiellement l'eau et l'oxygène afin de remplacer les emballages en verre ou en métal aux capacités barrières très élevées. Ce type d'emballage est très demandé en plus de l'alimentaire, dans des domaines divers tels que le médical et l'optoélectronique. La plupart des biopolymères (l'amidon, la cellulose et les protéines) sont hydrophiles, avec des propriétés naturelles de perméabilité à la vapeur d'eau. La présence de fonctions polaires hydroxyle ou amine contribue à la formation de ponts hydrogènes [8]. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [5].

d. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. L'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique influence les propriétés physiques des polymères. De plus, la présence des fonctions chimiques sur les molécules peut être mise à profit pour élaborer de nouveaux matériaux ou pour modifier les propriétés physiques et mécaniques des biopolymères ainsi que leurs applications [7].

II.1.3. Application des biopolymères

Les propriétés des biopolymères permettent leur utilisation pour fabriquer des bioplastiques destinés à différents secteurs du marché (emballage, construction, automobile, etc.) dans le but de substituer les plastiques issus de la pétrochimie. Les polymères biodégradables sont actuellement principalement utilisés pour des applications de grande distribution telles que les emballages, les sacs agricoles ou les films plastiques.

➤ En emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables. Outre 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. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [5].

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 [9]. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage. Quelques applications actuelles des biopolymères dans le domaine des emballages sont citées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Les applications des biopolymères dans le domaine de l'emballage [10].

Polymères	Application
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables...
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers
Poly lactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, emballages films divers...
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Emballages (cosmétique, films, ...)

➤ Les applications biomédicales

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leur coût élevé de départ se justifie dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [11]. Les biopolymères à usage médical, ont été développés comme :

- ✓ implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire

- ✓ matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments
- ✓ fils chirurgicaux résorbables [12].

➤ Application agricole

Depuis l'introduction des films plastiques en 1930-1940 comme films agricoles (les serres agricoles), l'utilisation des polymères en agriculture n'a cessé d'augmenter. Les différentes applications sont :

- ✓ La libération contrôlée de sols ;
- ✓ La protection de graines et des plants ;

Cependant, les plastiques dégradables présentent un intérêt pour le compost.

- ✓ Films de paillage agricole
- ✓ Libération contrôlée de produits chimique pour l'agriculture
- ✓ Godets pour plants [13].

II.1.4. Production des polymères biodégradables

Avec une production mondiale appelée à exploser lors de la prochaine décennie, les bioplastiques montent en puissance aussi bien en remplacement des polymères existants qu'en création de nouveaux matériaux pour apporter de nouvelles propriétés. La figure II.3 montre la capacité mondiale de production des plastiques biosourcés en 2010 et les perspectives d'évolution de cette capacité de production en 2015. Le diagramme montre que l'Amérique du Sud est le premier pôle industriel ayant la capacité de production des plastiques biosourcés en 2010, suivie par l'Amérique du Nord et l'Europe. Quant aux perspectives d'évolution de cette capacité en 2015, on voit clairement que 50% de la production est dominée par L'Asie et l'Amérique du Nord. Cependant, on remarque la chute de la capacité de la production de l'Europe et de l'Amérique du Sud [14].

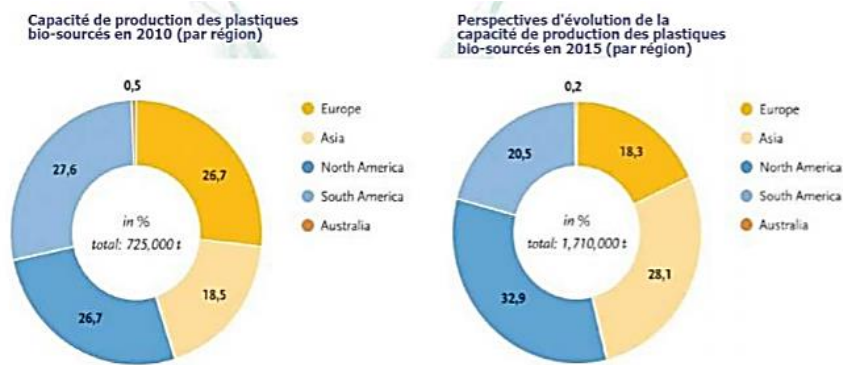


Figure II.3 : Capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et ses perspectives d'évolution en 2015 (par région). [14]

L'Amérique du Nord est la plus consommatrice des matériaux bioplastiques dans le monde. Leur consommation croît à un rythme de 10 à 20 % par année, suivie par l'Europe comme illustrée sur la figure II.4.

Le marché de l'emballage domine très largement le marché des plastiques biodégradables. Il devrait atteindre environ 2 milliards € en 2016 pour 787 millions € en 2011 avec une croissance de 20,5% sur cette période [14].

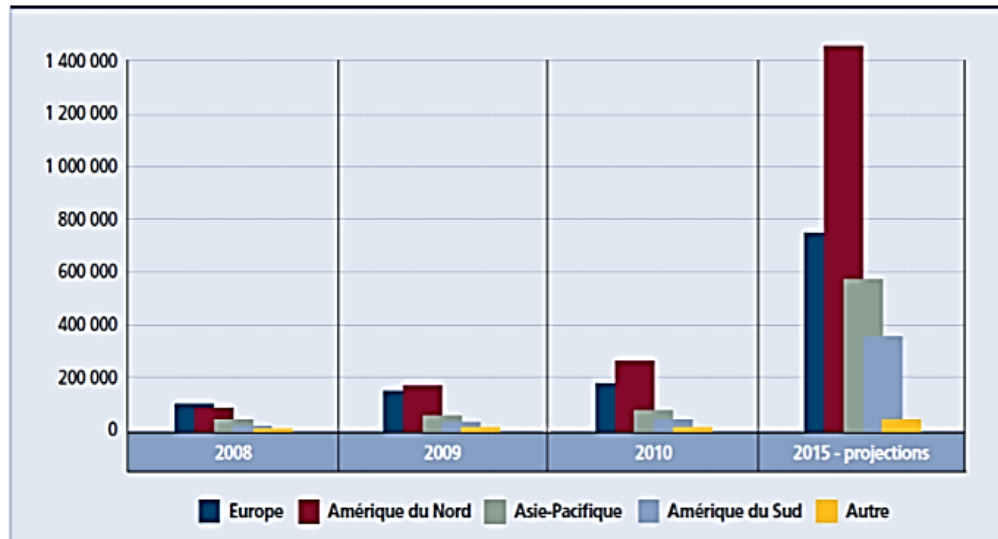


Figure II.4. Utilisation des bioplastiques dans le monde, 2008-2015 (tonnes métriques) [14].

II.2. L'acide polylactique (PLA)

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels que les polyacide lactique (PLA) ; se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans les emballages alimentaires, l'industrie textile et de l'industrie habillement.

Le polyacide lactique (PLA) ou Polylactide, est le plus prometteur de tous. C'est un biopolyester synthétique, linéaire et aliphatique. (Figure II.5), C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné [15].

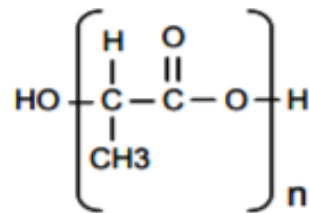


Figure II .5 Structure de la molécule de PLA [16].

Il s'agit d'une molécule chirale ; il existe deux stéréoisomères distincts de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure II.6). La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L [15].



Figure II.6. Les deux stéréoisomères de l'acide lactique [2].

Le PLA a reçu beaucoup d'attention grâce à ses ressources renouvelables, sa biocompatibilité, sa biodégradation, de bonne performance mécanique, et la transparence du matériau final [15]. Aussi, un large spectre de propriétés d'écoulement est disponible par simple modification architecturale du PLA, permettant ainsi l'utilisation de ce biopolymère dans beaucoup de procédé de transformation. Le PLA est alors largement répandu dans le domaine du biomédicale, de l'emballage et du textile. Ainsi, l'acide poly (lactique) est prévu pour concurrencer les polymères pétrochimiques tels que le PET, PP et le PS. Malheureusement, le coût élevé, le manque de stabilité thermique et hydrolytique ainsi que la faible résilience limitent l'utilisation de ce biopolymère. Ces défauts sont pour la plupart surmontés par

mélangeage du PLA avec d'autres polymères, des charges, ainsi que la modification chimique du polymère [17].

II.2.1. Synthèse du PLA

Carothers est l'un des premiers à s'être intéressé à la synthèse de l'acide polylactique à partir de l'acide lactique, dès 1932. Il obtient cependant un polymère de faible masse molaire possédant des propriétés mécaniques faibles. On confond souvent l'acide polylactique et le polylactide, car ils possèdent la même unité répétitive. La différence entre les deux termes vient du fait que l'acide polylactique est synthétisé directement à partir d'acide lactique alors que le polylactide est produit à partir de lactide [4]. Le PLA peut être obtenu synthétiquement suivant deux schémas, dépendant de la masse moléculaire souhaitée [12].

➤ Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe de l'acide lactique a été révélée par Carothers lors de la toute première synthèse de l'acide polylactique. Elle fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, et un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires. Cette méthode possède plusieurs inconvénients. Non seulement elle est très onéreuse, mais aussi elle ne permet que de produire des polymères à faible masse moléculaire (104 g/mol) [12].

➤ Polymérisation par ouverture de cycle(ROP)

C'est la voie la plus utilisée industriellement et qui permet d'accéder directement à des masses molaires élevées ($M_w \geq 100\ 000$ g/mol).

Elle peut être effectuée en solution, en masse, à l'état fondu ou en suspension, en fonction du type de catalyseur utilisé [18]. Cette voie consiste, dans un premier temps, en la formation de l'acide lactique en lactide cyclique (3,6- diméthyle 1,4-dioxane 2,5-dione) par condensation de deux molécules d'acide lactique. Un mélange de L-acide, D-lactide et méso-lactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale (forme stéréo-isomère). La figure II.7 montre la structure chimique de ces trois lactides. La deuxième étape consiste à une ouverture du cycle (polymérisation) en présence d'un catalyseur, le catalyseur généralement utilisé est le 2-éthylhexanoate d'étain appelé octanoate d'étain. Cette polymérisation (ROP) présente

l'avantage de travailler en absence de solvant et permet d'avoir un PLA avec des masses molaires élevées [16].

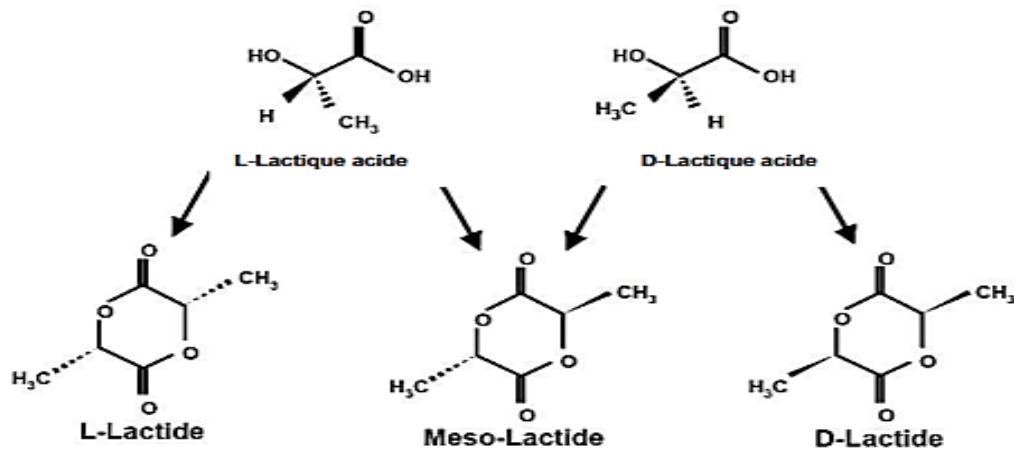


Figure II.7. Les trois isomères du Lactide. [18]

Les voies d'obtention du PLA sont représentées par la figure II.8.

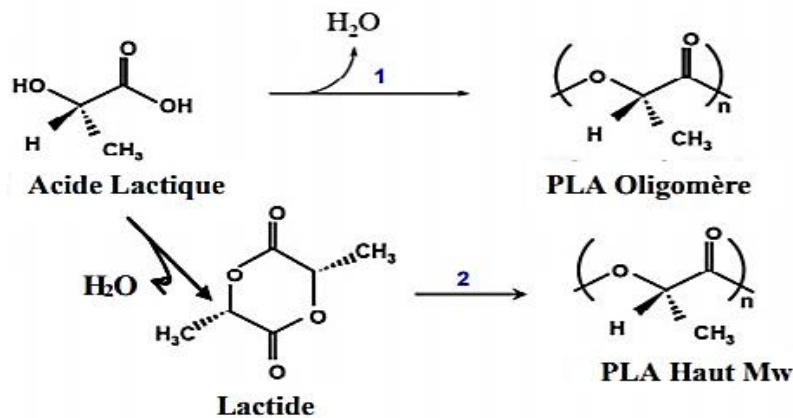


Figure II .8.Synthèse de l'acide polylactique (PLA) – (1 : Polycondensation directe ;

2 : polymérisation par ouverture de cycle) [19]

II.2.2. Propriétés du PLA

L'acide poly lactique est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité. Il présente différentes propriétés chimiques et physiques en raison de sa chiralité ainsi en faisant varier sa composition et sa masse molaire, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue.

➤ **Propriétés mécaniques :**

Le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, comparé aux thermoplastiques traditionnels. Il a une faible résistance aux chocs, comparable au PVC non plastifié. La dureté et la rigidité du PLA sont assez importantes pour des applications telles que les emballages plastiques jusque-là réalisés en polypropylène (PP), polystyrène (PS), ou polyéthylène téréphtalate (PET) [16]. Le tableau II.2 montre une comparaison des propriétés mécaniques du PLA à ceux d'autres plastiques traditionnels (PEhd, PP, PS). Il est évident que le PLA ressemble étroitement au polystyrène, caractérisé par un module élevé et une faible élongation à la rupture. C'est-à-dire, le PLA est relativement fragile mais possède une bonne rigidité. Pour des perspectives d'applications, le PLA devrait pouvoir concurrencer le PS.

Tableau II.2. Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec plusieurs plastiques traditionnels [19].

Polymères	Module en traction (MPa)	Choc Izod entaillé (J/m)	Module en flexion (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PLA	3834	24,6	3689	4
PS	3400	27,8	3303	2
PP	1400	80,1	1503	400
PEhd	1000	128,16	800	600

➤ **Propriétés physiques**

La densité du PLA (1,24 g/cm³) est inférieure à celle du PET (1,34 g/cm³), mais supérieure à celle du HIPS (1,05 g/cm³) et également supérieure à celle de nombreux autres polymères classiques qui ont une densité comprise entre 0,8 et 1,1 g/cm³ (par exemple, le PP est à 0,92 et le LDPE à 0,90). Le PLA est raisonnablement transparent et présente une brillance élevée et un faible trouble. Les propriétés optiques du PLA sont sensibles aux additifs et aux effets de fabrication ; en particulier, comme un degré de cristallinité plus faible entraîne une transparence plus élevée, le PLA hautement cristallin a de mauvaises propriétés optiques, à moins que la transparence ne puisse être préservée en minimisant la taille des cristallites, comme cela peut être fait avec les clarificateurs en PP, par exemple [16].

➤ Propriétés thermiques

Le PLA est un polymère semi-cristallin. Comparé aux autres polymères thermoplastiques cristallins et semi-cristallins, le PLA présente une température de fusion relativement faible, dont son point de fusion est généralement entre 170 et 180 °C, et une température de transition vitreuse de 55 à 65 °C, après le réchauffement de ce matériau au point de fusion et ensuite un refroidissement lent, le PLA peut cristalliser dans la gamme de température entre 80 à 130°C. D'autres propriétés du PLA sont données dans le tableau ci-dessous [20].

Tableau II.3. Propriétés thermique du Poly Lactide (PLA) [20].

Propriétés	Conditions	Valeurs
Chaleur de fusion, ΔH_f	- L-PLA de cristallinité complète	146 KJ/mol
	- Après extrusion	2.5 KJ/mol
	- Après étirage à chaud	6.4 KJ/mol
Capacité thermique, C_p	- L-PLA de $M_v = 5300$	0,6 JK ⁻¹ g ⁻¹
	- L-PLA de $M_v = (0,2-6,91) \delta 10^5$	0,54 JK ⁻¹ g ⁻¹
Température de transition vitreuse, T_g	- L-PLA de différents poids moléculaires	53 – 64 °C
	- D,L-PLA de différents poids moléculaires	50 – 57 °C
Température de fusion, T_f	- D-PLA moulé à chaud	171 °C
	- L-PLA de différents poids moléculaires	145 – 186 °C
Température de decomposition, T_d	- L-PLA de $M_w = (0,5-3) \delta 10^5$ D, L-PLA de	235 – 255 °C
	- $M_w = (0,21-5,5) \delta 10^5$	255 °C

➤ Propriétés rhéologiques

Pour un procédé de fabrication et une application donnée, la connaissance des propriétés rhéologiques du PLA à l'état fondu présente un intérêt particulier. Elles dictent la façon dont le polymère s'écoule pendant le processus de la transformation. Elles dépendent fortement de la température, de la masse molaire ainsi que du taux de cisaillement. Le PLA semi-cristallin a une viscosité de cisaillement supérieure de celle du PLA amorphe. La température de transformation du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend à son tour de la masse

moléculaire moyenne, du rapport L/D, du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant. La présence d'additifs (charges, agent de moussage, etc.) ainsi que le niveau de dégradation du PLA peuvent également influencer les propriétés rhéologiques [15].

➤ **Biodégradation du PLA**

Le PLA se dégrade facilement dans l'environnement dans six mois voir deux ans au maximum, contrairement aux plastiques conventionnels tel que le PE et PS (entre 500 et 1000 ans) [21].

La dégradation des polymères se produit principalement par scission des chaînes principales ou des chaînes latérales des macromolécules. Elle est généralement induite par :

- activation thermique, hydrolyse,
- activité biologique (enzymes),
- oxydation,
- photolyse ou radiolyse.

Le PLA est dégradé par l'hydrolyse de la liaison ester et ne nécessite pas la présence d'enzymes pour catalyser cette hydrolyse. Le taux de dégradation dépend de quelques paramètres tels que la taille et la forme de l'article, le ratio d'isomère, la température d'hydrolyse [21], l'humidité, la salinité et la présence ou l'absence d'oxygène [17].

➤ **Propriétés barrières**

Le PLA possède des propriétés de barrière contre les odeurs et les saveurs. Il présente également une grande résistance aux graisses et aux huiles, et trouve donc une application dans l'emballage des liquides huileux visqueux. Il convient également pour l'emballage de produits secs et de produits à courte durée de conservation. Il ne convient pas pour l'emballage de boissons gazeuses et d'autres liquides en raison de sa faible barrière à l'O₂, au CO₂ et à la vapeur d'eau. Par rapport aux polymères d'amidon, le PLA est supérieur en termes de barrière contre l'humidité, alors que la barrière contre les gaz est inférieure. Par rapport au PP, les granulés de PLA sont beaucoup plus hygroscopiques (absorbant l'eau) et doivent donc être manipulés avec précaution. Les films de PLA, en revanche, ne sont pas hygroscopiques. La faible barrière à l'eau peut être intéressante pour certaines applications ; par exemple, dans les vêtements où une forte transmission d'eau (mèche élevée) pour les tissus est une propriété souhaitable [16].

➤ **Autres propriétés du PLA**

Comme pour les polyesters en général, le PLA présente une bonne résistance chimique aux molécules aliphatiques telles que les huiles minérales et les terpènes. La résistance aux solvants, aux acides et aux bases est moyenne à mauvaise. Ayant une structure aliphatique linéaire, le PLA présente une bonne résistance aux UV. Cela contraste avec les polymères aromatiques tels que le PET, qui sont très sensibles aux UV.

Le PLA est largement résistant aux attaques des micro-organismes dans le sol ou les eaux usées à température ambiante. Le polymère doit d'abord être hydrolysé à des températures élevées (>58 °C) pour réduire le poids moléculaire avant que la biodégradation puisse commencer [16].

II.2.3. Avantages et inconvénient du PLA

❖ **Avantages**

Le PLA s'est prouvé comme étant le polymère le plus attrayant et utile des polyesters biodégradables. Ce rôle de premier plan a plusieurs raisons.

- ✓ L'acide lactique peut être facilement obtenu par un procédé biotechnologique à partir de matières premières du marché [22].
- ✓ Le PLA a une résistance et un module élevés et peut être aisément traité par les techniques de transformation conventionnelles utilisées pour les thermoplastiques telles que les moulages par injection et par soufflage, le thermoformage et l'extrusion [23].

❖ **inconvénients**

Le PLA est un biomatériau écologique ayant de bonnes propriétés. Or, il a également de nombreux inconvénients évidents qui limitent son accès à certaines applications, telles que :

- ✓ Le PLA est très cassant et présente un allongement à la rupture de moins de 10%. Il ne convient pas pour les applications exigeantes de performance mécanique sauf s'il est modifié de façon appropriée ;
- ✓ Le PLA est fortement hydrophobe et peut provoquer une réponse inflammatoire dans les tissus des êtres vivants, en raison de sa faible affinité pour les cellules quand il est utilisé comme matériau d'ingénierie tissulaire ;
- ✓ Une autre limitation du PLA vers sa plus large application industrielle est ses propriétés limitées de barrière aux gaz qui empêchent son accès à des secteurs dont l'emballage ; La grande tendance du PLA à la déformation sous l'effet de la chaleur Toutes ces limitations ont restreint l'utilisation du PLA et a contraint à faire appel à des méthodes

de modification, par la plastification, par l'incorporation de charges et le mélange avec d'autres polymères [23].

II.2.4. Application de PLA

Le PLA a été employé historiquement pour des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, à cause de son coût de production important, comme les sutures résorbables et les implants dégradables [4], les broches orthopédiques, Ce secteur d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humain [24].

Le PLA amorphe est typiquement utilisé dans des dispositifs biomédicaux et en particulier pour la libération lente de médicaments, alors que le PLLA semi-cristallin est choisi pour des applications où de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques sont nécessaires [4].

Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité. La création d'une coentreprise entre Cargill Inc. et The Dow Chemical Company en 1997 a permis la production à grande échelle de polylactide sous le nom de NatureWorks LLC au début des années 2000. Le PLA est alors passé d'un matériau de spécialité à un thermoplastique de commodité avec de nombreuses applications. Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles, et sacs compostables), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité.

On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction [4].

Et aussi en agriculture le PLA est exploité dans des applications agricoles telles que sacs de sable, filets de prévention des mauvaises herbes, filets et pots de végétation, etc [25].

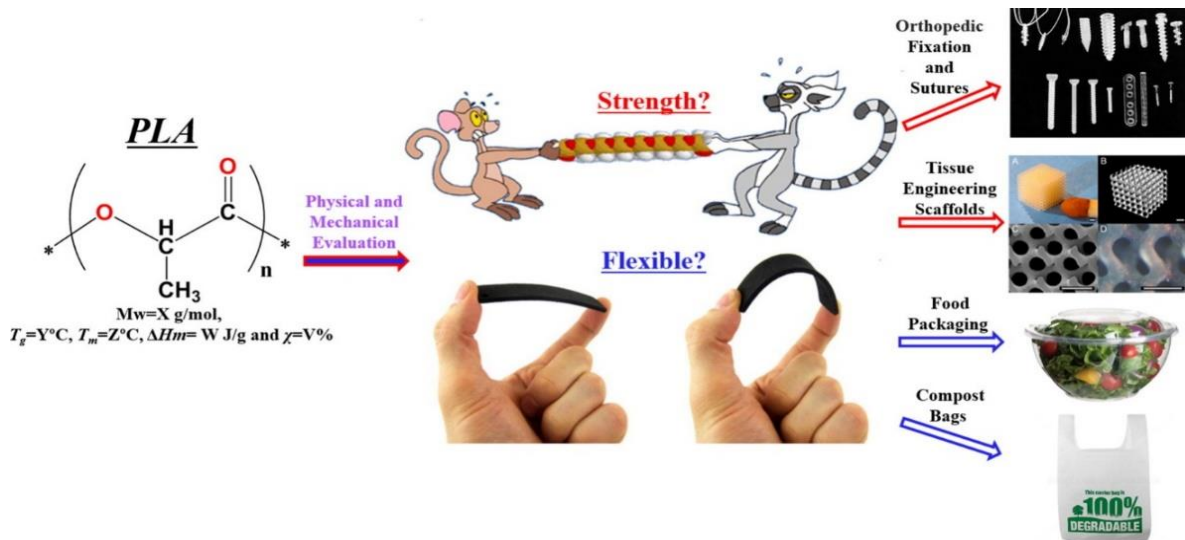


Figure II.9. Application de PLA [26].

II.2.5. Production d'acide poly lactique

L'intérêt principal du PLA demeure dans la disponibilité et le coût faible de l'acide lactique. Il est fabriqué par différentes compagnies sous différentes appellations (tableau III.4), comme par exemple le PLA NatureWorks® produit par Cargill Dow LLC. [14]

Tableau II.4. Compagnies de production et noms commerciaux du PLA [14]

Nom commercial	Société
Nature Works	Cargill (USA)
Eco Plastic	Toyota (Japon)
Lacty	Shimadzu (Japon)
Trofan	Treofan (Pays Bas)
Lacea	Mitsui Chemicals (Japon)
CPLA	Dainippon Ink Chemicals (Japon)
PLA	Purac (Pays Bas)
Ecoloju	Mitsubishi (Japon)
Biomer L	Biomer (Allemagne)

Bibliographie

- [1]: A. A. Kumar, K. Karthick, and K. P. Arumugam, "Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 2, no. 3, pp. 164–167, 2011.
- [2] : Lapointe R. (2012). Bioplastiques biodégradable, compostables et biosourcé pour les emballages alimentaire, distinctions subtiles mais significatives, thèse en vue d'obtention du grade de maitre en environnement, Université de Sherbrooke, Québec, Canada.
- [3] : Avéros L, Eric .P, Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Biodegradable polymers chapter 2 p 16.
- [4] : Thibaut G, (2013). Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), thèse de doctorat, 'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [5] : Rabetafika Holy.N, Paquot M, Dubois PH (2006), Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2006 10 (3), 185 – 196 Université de Mons–Hainaut.
- [6] : Aimesther O.B (2008) Analyse extraction et poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse, Université du Québec à Montréal.
- [7] : Carmen P, Djuikom.N, (2012), valorisation des fractions de la production d'éthanol de maïs en bioplastique, école de technologie, université de Québec.
- [8]: R.Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* (2004)4:835-864.
- [9] :Elyse.R (2004), les plastiques biosourcé présentent –ils moins d'impacts négatifs pour l'environnement que les plastiques issus de la pétrochimie ? Thèse en vue d'obtention de grade de maitre en environnement, université Sherbrooke.
- [10] : JARROUX N. (2008). « Les biopolymères : différentes familles propriétés et applications », université d'Evry Val d'Essonne.
- [11]: D. P. Martin and S. F. Williams: Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: à strong flexible absorbable biomaterial, *Biochemical Engineering Journal*, 16 (2003) 97-105.
- [12] : Lionel .S.A (2011), Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA : Effet de la dégradation hydrothermale, thèse doctorat, université de Haute Alsace.
- [13] : Badaoui .F (2012), comportement rhéologique de solutions de biopolymères Application au chitosane, au poly (vinyl alcool) et leurs mélanges, mémoire Magister, université M'hammed bougara Bumerdes.

- [14] : Issaadi. K (2015), Thèse de doctorat «Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge». Université A. Mira Bejaia (Algérie).
- [15] : Maiza.M (2016), Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide polylactique-Plastifiants, thèse doctorat, université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [16] : Shen L, Haufe J, Patel M (2006) , Product overview and market projection of emerging biobased plastics ; PRO-BIP 2009, Utrecht University.
- [17] : Hikmet.M.H (2016), Etude de la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : relation structure procédé, thèse doctorat, Université de Lyon, L'institut national des sciences appliquées de Lyon).
- [18] : Boudjema. H.L (2016) Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables, thèse doctorat, université d'Oran 2.
- [19] : Mario J (2011), Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly (acide lactique), thèse doctorat, université Lille 1.
- [20] : Skima (2015), ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA CRISTALLISATION DU BIOPOLYMÈRE POLY LACTQUE ACIDE (PLLA), thèse de maitrise, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
- [21]: Carlotta D.A Literature Review of Poly (Lactic Acid), Journal of Polymers and the Environment, 9, 2, 2001.
- [22] : Narayanan N, Roychoudhury P.K, (2004) .srivastava A. Electron J Biochem. Vol 7 167
- [23] : Chelghoum.N, (2017), Caractérisations des mélanges et des nanocomposites à base de poly (acide lactique) et de polycarbonate après les réactions de transestérification catalysées par le samarium acétylacétonate, Université Ferhat ABBAS Sétif-1-
- [24] : Wertz .Jean-L, l'amidon et le PLA deux polymères sur le marché (2011).
- [25]:Jimenz.A, A Peltzer.M, A Ruseckaite.R (2013), Poly (lactic acid) Science and Technology Processing, Properties, Additives and Applications, chap 13.
- [26]: Shady. F, G. Anderson .D Langer R, (2016), Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review p 367-392.

Chapitre III

Présentation d'un article

Dans le contexte de sécurité sanitaire que nous vivons actuellement lié à la pandémie de coronavirus (COVID-19). Nous n'avons pas pu réaliser la partie pratique au sein de l'université, c'est la raison pour laquelle nous avons opté pour présenter un article qui s'intitule « Development of poly (lactic acid) films with propolis as a source of active compounds : Biodegradability, physical, and functional properties ».

Référence : Ulloa P.A, J. Vidal. Lopéz de Dicastillo, F. Rodriguez, A. Guarda, R. M. S. Cruz, M. J. Galotto. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47090.

III.1. Introduction

La prise de conscience environnementale mondiale croissante due aux emballages dérivés de l'industrie pétrochimique (c'est-à-dire les pétro polymères) a incité les chercheurs à rechercher des matériaux de substitution, renouvelables et compostables qui soient biodégradables. Le poly (acide lactique) (PLA) est un polymère compostable dérivé de sources renouvelables (principalement l'amidon et la betterave sucrière) qui est synthétisé à partir de monomères d'acide lactique.

La biodégradabilité du PLA est prometteuse pour un large éventail d'applications et est en concurrence avec le polyester (poly (éthylène téréphtalate)) pour de nombreuses fonctions d'emballage alimentaire en raison de ses bonnes propriétés mécaniques.

Ces propriétés comprennent une plus grande transparence, une facilité de traitement et une disponibilité sur le marché. Cependant, les applications du PLA pour l'emballage alimentaire sont limitées par plusieurs facteurs, tels que la faible température de transition vitreuse, la faible stabilité thermique, la faible ténacité et ductilité, et les barrières plus faibles à l'oxygène, à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone.

L'incorporation d'agents actifs (AA) dans la matrice alimentaire peut empêcher la croissance microbienne, l'oxydation et d'autres réactions de dégradation, et la libération contrôlée d'agents actifs peut garantir que ces composés sont présents tout au long de la durée de conservation des produits alimentaires. Plusieurs agents naturels ont été proposés pour une utilisation dans des emballages actifs, tels que la chitosane, pépins de raisin et la propolis.

La propolis est actuellement utilisée comme un médicament populaire pour ses propriétés biologiques (c'est-à-dire ses effets antioxydants et antimicrobiens). La propolis est un mélange complexe de substances résineuses (50%), gommeuses et balsamiques recueillies par les

abeilles à partir de pousses de plantes, de bourgeons d'arbres, de fleurs et d'exsudats, auquel les abeilles ajoutent de la salive, de la cire et du pollen pour créer le produit final.

Ses principaux composants sont les flavonoïdes, les acides phénoliques, les esters, les cires, les huiles essentielles (10%), le pollen (5%) et divers composés organiques (5%), acide phénylacétique et aldéhydes phénoliques).

La qualité de la propolis dépend de ses propriétés physicochimiques ; cela est particulièrement vrai pour le solide soluble car c'est dans cette fraction que sont concentrés les principaux composés bioactifs. Plusieurs études ont montré que la propolis peut être utilisée dans des systèmes d'emballage alimentaire antimicrobiens comme agent de remplacement naturel. Ainsi, le principal objectif de cette étude était d'évaluer les effets de l'incorporation de la propolis brute et de son extrait éthanolique sur les propriétés physiques (propriétés mécaniques, thermiques, barrière et optiques et la biodégradabilité) de la matrice polymère PLA. Les activités antioxydantes et antimicrobiennes de ces films actifs (FA) ont également été déterminées.

III.2. Produits utilisés

- Le PLA (NatureWorks, 7001D, Minnetonka, MN) a été donné par Oxiquim S.A. (Santiago, Chili).
- Le chloroforme (qualité pour la chromatographie liquide à haute performance). Formule chimique CHCl_3 .
- le méthanol et l'éthanol ont été achetés chez Merck (Kenilworth, NJ).
- L'acide gallique, la quercétine, le 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyl (DPPH), le 2,20 -azino-bis (3-éthylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS), le réactif phénol Folin-Ciocalteu, le carbonate de sodium anhydre et le chlorure d'aluminium (AlCl_3) ont été achetés chez Sigma-Aldrich (St. Louis, MO).
- Pour les essais de biodégradabilité, le sol a été acheté à Anasac (Santiago, Chili).
- La bactérie à Gram négatif (G-) *Escherichia coli* O157 :H7 non toxique (OPS : EQAS-2003) a été obtenue auprès de l'Institut Salud Publica (Chili).
- Pour les Agents actifs des échantillons de la propolis brute ont été prélevés dans des ruches situées dans la région de Valparaíso au Chili (région V). Deux agents actifs différents ont été utilisés à des concentrations différentes : la propolis brute en poudre (PBP) et l'extrait éthanolique de propolis (EEP) à des concentrations de 5, 8,5 et 13% p/PLA.

III.3. Appareillage

- Centrifugeuse (Hermle Labor).
- Micromètre mitutoyo model IDC 112 μ m (Kawasaki, Japon).
- Colorimètre Minolta CR-410 chroma Meter (Minolta, Osaka, Japon).
- Spectrophotomètre ultraviolet visible (UV/vis) (6715 UV/Vis) Jenway, Dunmow, Angleterre.
- Spectromètre Bruker Alpha (Wismar Allemagne).
- Dynamomètre Zwick Roell (ulm Allemagne).
- Calorimètre différentielle à balayage Mehler Toledo 822 c (Greifensee, suisse).

III.4. Méthodes expérimentales

III.4.1. Extraction de l'extrait éthanolique de la propolis (EEP).

Pour l'EEP, les composants actifs de la propolis ont été extraits à l'aide d'éthanol à 20°C dans l'obscurité pendant 24 h avec agitation périodique à l'aide d'une barre magnétique. La solution a été centrifugée à 2,504 g pendant 5 min dans un tube de 250 ml et filtrée à travers du papier filtre Whatman n° 1. Cette solution filtrée a été utilisée comme EEP, et les extraits ont été stockés à l'abri de la lumière à -18 °C jusqu'à leur incorporation dans la matrice polymère.

III.4.2. Production des films PLA

Les films de PLA contenant des Agents actifs (AAs), la poudre de la propolis brute (PBP) et l'extrait éthanolique de la propolis (EEP) à différentes concentrations ont été préparés par voie casting.

- **Mode opératoire**

Tout d'abord, 10 g de granulés de PLA ont été dissous dans 100 ml de chloroforme à une concentration d'environ 10% (m/v). Une fois le PLA dissous, des quantités connues d'AA ont été ajoutées. Ce mélange a été agité avec une barre magnétique jusqu'à ce que le polymère et les AAs soient complètement dissous. Ensuite, 20 ml de cette solution ont été distribués sur une boîte de Pétri en verre (14,5 cm de diamètre). Ils ont laissé le chloroforme s'évaporer à température ambiante. Les boîtes de Pétri ont été stockées dans un dessiccateur pendant 48 h.

les films obtenus ont été décollés des boîtes et conditionnés avant l'analyse.

Les échantillons sans AAs (c'est-à-dire les films témoins de PLA) ont été préparés selon la même procédure.

Les films actifs ont été nommés en fonction du type et de la concentration des AA ajoutés (par exemple, PLA/PBP5 = film PLA contenant 5 % de PBP et PLA/EEP5 = film PLA contenant 5 % de EEP).

III.5. Techniques de caractérisation

▪ Evaluation des propriétés physique des films

➤ Epaisseur du film.

L'épaisseur du film a été mesurée à l'aide d'un micromètre, et les résultats ont été exprimés comme la moyenne de 10 répliques d'échantillons prélevés à différents endroits de la surface du matériau.

➤ Mesure de la couleur

La couleur des films actifs a été analysée sur un colorimètre utilisant l'échelle CIE $L^*a^*b^*$, en obtenant les paramètres L^* (luminosité) et chromaticité (a^* et b^*). La tuile standard ($L^* = 97,11$; $a^* = -0,03$; $b^* = 1,96$) a été utilisée comme fond avec un illuminant D65 et 2 observateurs. Les mesures ont été prises à des positions aléatoires au-dessus de la surface du film. Les différences totales de couleur (ΔE^*) induites par l'incorporation d'AA (PBP et EEP) par rapport au film témoin PLA ont été calculées par l'équation d'opacité.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

Les mesures d'absorption ont été utilisées pour évaluer les changements dans l'opacité des FA, la valeur d'absorbance de chaque film a été obtenue sur un spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV/vis) à une longueur d'onde de 600 nm. Des échantillons de film ($1 \times 4,5 \text{ cm}^2$) ont été placés dans le compartiment de l'équipement pour la mesure. Enfin, l'opacité de chaque échantillon a été calculée à l'aide de l'éq. (2)

$$\text{Opacity} = [\text{Abs}_{600}/e] \quad (2)$$

Où Abs_{600} = absorbance à 600 (nm), et e = épaisseur du film (mm).

III.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (IRTF)

Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) de différents films ont été enregistrés sur un spectromètre, les spectres ont été obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1} dans une gamme de nombres d'ondes de 4000 à 400 cm^{-1} avec 60 balayages. L'analyse spectrale a été réalisée à l'aide du logiciel Opus, version 7.

III.5.3. Les propriétés thermiques

La calorimétrie différentielle à balayage sous une atmosphère d'azote.

- **Mode opératoire**

8 mg de l'échantillon ont été scellés dans un bac en aluminium, chauffés de 0 à 200 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C min^{-1} et immédiatement refroidis à 0 °C à la même vitesse. Pour la deuxième analyse, les échantillons ont été chauffés dans les mêmes conditions. Le calibrage a été effectué à l'aide d'un échantillon d'indium. La température de transition vitreuse (T_g), la température du point de fusion (T_f) et l'enthalpie de fusion (ΔH_f) ont été déterminées à partir de la deuxième série de chauffages.

III.5.4. Propriétés mécaniques

La résistance à la traction, le pourcentage d'allongement à la rupture et le module d'élasticité ont été mesurés à température ambiante sur un dynamomètre.

- **Mode opératoire**

Les bandes ($14 \times 2,5\text{ cm}^2$) de chaque film ont été correctement découpées. Tous les échantillons ont été préalablement conditionnés à 25 °C pendant 48 h à une humidité relative (HR) de 50 %. Les tests ont été effectués à une vitesse de 50 mm min^{-1} jusqu'à la rupture.

III.5.5. Perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) du film a été mesurée par gravimétrie sur la base de la méthode standard ASTM E96-95.

- **Mode opératoire**

Les échantillons des films ont été découpés et montés sur des coupes en verre (surface de transfert = $2,986 \times 10^{-4}\text{ m}^2$) contenant une solution saturée d'hydroxyde de potassium (8,2%, RH2).

Un scellant au silicium a été utilisé pour sceller les films sur les coupelles de verre. Les coupelles ont été pesées et introduites dans un dessiccateur à 25 °C contenant une solution saline saturée de sulfate de potassium (97,3 %, RH1) pour exposer les films à une humidité relative élevée. Ce côté des films était en contact avec le côté du gobelet d'essai présentant l'humidité relative la plus faible. Des mesures de poids ont été prises pour chaque coupelle à 0, 2, 4, 6, 24, 36, 48, 60 et 72 h. Le gain de poids a été tracé dans le temps pour obtenir des lignes droites. Le taux de transmission de la vapeur d'eau a été déterminé comme étant le rapport entre la pente de la courbe de gain de poids et la surface du film :

$$WVTR = F/A \quad (3)$$

Où F est la pente du gain de poids par rapport à la courbe de temps (g h⁻¹), et A est la surface de film exposée (m²).

Pour WVP (perméabilité à la vapeur d'eau PVE), éq. (4) a été utilisé :

$$WVP = (WVTR \times e) / [S \times (RH_1 - RH_2) \times 3600] \quad (4)$$

Où e est l'épaisseur du film, S est la pression de saturation à 25°C et (RH1-RH2) est la différence de RH entre les capsule extérieure et intérieure.

III.5.6. Test de biodégradation

- **Mode opératoire**

Des masses égales de chaque film (PLA, PLA/PBP et PLA/EEP) ont été enfoui dans le sol pendant 314 jours en milieu fermé.

Les propriétés physico-chimiques pertinentes du sol étaient les suivantes :

- rapport C/N de <0,50,
- pH 6,7
- conductivité électrique de 3 ds m⁻¹.

Les échantillons de film ont été découpés en sondes de taille égale (8 × 5 cm²), séché dans un four à 40 °C pendant 12 h et pesé (W0). Ensuite, les films ont été enterrés à une profondeur de 10 cm de la surface du sol pour assurer des conditions de dégradation aérobie. Cet essai a été effectué à 25°C ±2°C et 44 ± 4 % HR, qui a été maintenue en ajoutant périodiquement de l'eau.

Fluctuations de l'humidité du sol ont été cartographiées par gravimétrie en utilisant la méthode standard du séchage à l'étuve.

Les échantillons de film ont été prélevés sur le sol à différents moments (15 jours moyenne), nettoyé en essuyant doucement avec une brosse, séché dans une étuve à 40 °C pendant 3 h et pesé (w_b) pour évaluer la perte de poids moyenne. Toutes les déterminations ont été effectuées en trois exemplaires. La perte de poids (% w_L) a été calculée à l'aide de l'éq. (5) :

$$\%w_L = [(w_0 - w_b)/w_0] \times 100 \quad (5)$$

III.5.7. Extraction de composés bioactifs à partir de matrices PLA avec les AA

- **Mode opératoire**

Les films (0,5 g) étaient coupés en petits morceaux et mélangés à 10 ml de méthanol. Ensuite, les mélanges ont été vigoureusement agités en vortex pendant 1 min et laissés se tenir à température ambiante. Ensuite, les solutions extractives des films ont été mises en contact avec le solvant à plusieurs reprises (0-2160 min). Les extraits surnageant obtenus, à différentes temps, ont été utilisés pour déterminer la teneur en composés bioactifs c'est-à-dire la teneur totale en phénols (TPC) et la teneur totale en flavonoïdes (TFC) et leur activité antioxydante respective (c'est-à-dire DPPH et ABTS), et de corréler la concentration de la AAs de l'activité observée.

a) Dosage des composés phénoliques

Le phénol dans les FA a été analysé en utilisant la méthode spectrophotométrique de Folin-Ciocalteu avec de légères modifications.

- **Mode opératoire**

Un échantillon de 0,5 ml de l'extrait surnageant (obtenu comme décrit ci-dessus) a été transféré dans des tubes à essai contenant 2 ml de réactif Folin-Ciocalteu. Après agitation, les tubes sont restés debout pendant 3 minutes, ensuite, 3ml de carbonate de sodium (10%) a été ajouté, et les tubes ont été remplis avec 25 ml d'eau distillée et laissée à l'abri de la lumière pendant 2 h. L'absorbance a été déterminée dans un spectrophotomètre UV/Vis à 760 nm. Les résultats de la TPC étaient exprimés en mg d'équivalents acide gallique (EAG)/g de film.

b) Dosage des flavonoïdes

La TFC dans les FA a été analysé à l'aide de la méthode spectrophotométrique Avec de légères modifications.

- **Mode opératoire**

Un échantillon de 0,5 ml d'extrait surnageant (obtenu comme décrit ci-dessus) était transféré dans des tubes à essai contenant 0,1 ml d'AlCl₃ (10%) et 1,5 ml de méthanol. Après agitation, les tubes ont été laissés en place pendant 3 minutes, puis 0,1 ml d'acétate de potassium (1 mol) a été ajouté. Par la suite, les tubes ont été remplis de 2,8 ml de l'eau et laissée à l'abri de la lumière pendant 30 min. L'absorbance a été déterminée dans un spectrophotomètre UV/Vis nm. Les résultats du TFC ont été exprimés en mg d'équivalents quercétine (QE)/g du film.

III.5.8. Propriétés fonctionnelles des films actifs

a) Activités antioxydantes

Les activités antioxydantes des FA ont été évaluées à l'aide de tests de piégeage des radicaux DPPH et ABTS.

- ❖ **Méthode de piégeage des radicaux libres DPPH**

- **Mode opératoire**

Un échantillon de 0,5 ml d'extrait surnageant (obtenu comme décrit ci-dessus) a été ajouté à 2 ml de DPPH (0,12 mM) et conservé dans l'obscurité pendant 30 minutes. Ensuite, l'absorbance a été déterminée à 517 nm en utilisant un spectrophotomètre UV/Vis.

L'activité antioxydante a été calculée à l'aide d'éq. (6)

$$\% \text{DPPH scavenging} = [(Abs_{\text{DPPH}} - Abs_{\text{sample}}) / Abs_{\text{DPPH}}] \times 100 \quad (6)$$

- ❖ **Méthode ABTS de piégeage radical libre.**

- **Mode opératoire**

Dans un premier temps, une solution contenant des radicaux ABTS (7 mM) et le persulfate de potassium (2,45 mM) a été maintenue dans l'obscurité pour 16 h. Ensuite, une aliquote de la solution a été diluée avec du méthanol à une absorbance de 0,700 0,002 à 734 nm en utilisant un 6715 Spectrophotomètre UV/Vis pour obtenir le fonctionnement de l'ABTS solution.

Un total de 1 ml d'extrait surnageant (obtenu comme décrit ci-dessus) a été ajouté à 1 ml de la solution ABTS, et le mélange a été incubé dans l'obscurité à la température ambiante pendant 7 min. Par la suite, l'absorbance a été déterminée à 734 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. L'activité antioxydante a été calculée à l'aide de l'éq. (7)

$$\% \text{ABTS scavenging} = \left[\frac{(\text{Abs}_{\text{ABTS}} - \text{Abs}_{\text{sample}})}{\text{Abs}_{\text{ABTS}}} \right] \times 100 \quad (7)$$

b) Activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne des FA (c.-à-d. PLA/PBP et PLA/EEP) a été évaluée en utilisant *E. coli* comme microorganisme d'essai selon la norme ASTM E 2149-10.

- **Mode opératoire**

L'inoculum bactérien était dilué à l'aide d'une solution tampon stérile (composition de 1 L : 0,15 g de KCl, 2,25 g de NaCl, 0,05 g de NaHCO₃, 0,12 g de CaClH₂O, et un pH de 7) jusqu'à ce que la solution atteigne une absorbance de 0,30 à 600 nm, mesurée par spectrophotométrie. La solution, qui avait une concentration de 10⁸ unités formatrices de colonies par millilitre (cfu mL⁻¹), a été diluée avec la solution tampon pour obtenir une Concentration finale de travail de 10⁶ cfu/mL. Chaque échantillon de 0,5 g de FA a été découpé en petits morceaux et placés dans des tubes stériles séparés, en maintenant le contact avec 10 ml de tampon contenant 10⁶ d'ufc/mL. Les Films sans AA constituaient le groupe de contrôle de PLA et étaient utilisés comme des blancs pour observer les effets antimicrobiens du PLA. Des dilutions en série des tampons ont été préparés et placés dans des boîtes de Pétri contenant un milieu de culture tryptique à base de bouillon de soja. Les colonies ont été comptées après incubation à 37 °C pendant 18 h. L'activité antimicrobienne était exprimée en pourcentage de réduction et en logarithme (cycles) de réduction en utilisant des éq. (8) et (9), respectivement :

$$\% \text{reduction} = \left[\frac{(\text{cfu/mL})_{\text{control}} - (\text{cfu/mL})_{\text{film}}}{(\text{cfu/mL})_{\text{control}}} \right] \quad (8)$$

$$\log(\text{cycles}) = \log_{10}(\text{control}) - \log_{10}(\text{film}) \quad (9)$$

✓ **Analyse statistique**

Les différences entre le contrôle PLA et les FA (c'est-à-dire PLA/PBP et PLA/EEP) ont été évaluées au moyen d'une analyse multivariée à sens unique de la variance dans la statistique. Les différences entre les moyennes ont été considérées comme significatives lorsque $p < 0,05$.

III.6. Résultats et discussion**III.6.1. épaisseurs et Propriétéoptiques des films****a) Épaisseur des films**

L'épaisseur des films est indiquée dans le tableau III.1.

Tableau III.1.Épaisseurs du film PLA (témoin) et des AF (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

Les films	L'épaisseur (μm)
PLA (témoin)	96 ± 7^a
PLA/PBP 5	$104 \pm 15^{a, b}$
PLA/PBP 8.5	$121 \pm 11^{b, c}$
PLA/PBP 13	$125 \pm 27^{b, c}$
PLA/EEP 5	136 ± 22^c
PLA/EEP 8.5	150 ± 23^d
PLA /EEP 13	153 ± 28^d

(AA : agent actif ; FA, films actifs ; EEP, extrait éthanolique de propolis ; PLA, poly (acide lactique) ; PBP, propolis brute en poudre. Pour chaque paramètre, les valeurs moyennes marquées de la même lettre ne diffèrent pas significativement ($p < 0,05$).

D'après le tableau III.1, les AAs ont exercé un effet important dans chaque film. De plus, la majorité des FA ont montré des différences significatives ($p < 0,05$) par rapport au film PLA témoin. Les épaisseurs des films présentant des concentrations différentes de PLA/PBP et de PLA/EEP ont augmenté d'environ 21,5 et 52,5 %, respectivement. L'épaisseur était liée à l'efficacité du rapport volume de solution filmogène/surface de plaque pour toutes les formulations. En outre, les AAs ayant des teneurs en matière sèche plus élevées ont donné des films plus épais.

b) Les propriétés optiques

Les propriétés optiques (la couleur et l'opacité) des films sont regroupées dans le tableau III.2.

Films	Couleur				Opacité (nm mm ⁻¹)
	L	a*	b*	ΔE*	
PLA (Témoin)	98.25±0.09 ^a	-0.11 ±0.04 ^a	2.38±0.06 ^a	/	2.24±0.03 ^a
PLA/PBP 5	91.64±0.42 ^b	-3.52±0.54 ^b	21.30±2.02 ^b	20.33	7.27±0.88 ^b
PLA/PBP 8.5	88.65±0.39 ^c	-3.64±0.11 ^b	28.93±1.07 ^c	28.45	8.68±0.03 ^c
PLA/PBP 13	84.34±0.66 ^d	-2.54±0.15 ^c	36.22±0.77 ^d	36.66	9.62±0.27 ^c
PLA/EEP 5	93.94±0.50 ^e	-4.06±0.20 ^b	19.82±1.50 ^b	18.39	7.90±0.21 ^{b, c}
PLA/EEP 8.5	91.63±0.65 ^b	-4.97±0.13 ^d	28.49±1.93 ^c	27.37	8.70±0.61 ^c
PLA/EEP 13	89.10±1.28	-4.91±0.69 ^d	37.25±2.82 ^d	36.37	14.85±1.78 ^d

Tableau III.2. Paramètres de couleur (L*, a* et b*), différences de couleur (ΔE*) et opacifications du film PLA (contrôle) et des FA (PLA/PWP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

Une réduction des valeurs de luminosité a été observée, indiquant que les films sont devenus plus sombres, et les films ont également eu tendance pour devenir plus vert et plus jaune, comme l'indique la valeur a* plus faible et des valeurs b* plus élevées. Ce comportement était plus évident dans les films contenant une concentration plus élevée d'AA (8,5 et 13 %).

La figure III.1 montre l'aspect visuel des FA contenant des concentrations élevées d'AA (13%). Des différences significatives dans la couleur totale (ΔE*) ont été obtenus pour les films PLA/PWP13 et PLA/EEP13 :36,66 et 36,37, respectivement. Pour l'indice d'opacité (tableau III.2.), des valeurs plus élevées et des différences significatives (p<0.05), ont été observées pour les films ayant des concentrations d'AA plus élevées que le PLA (témoin) ; ces différences étaient associées à des diminutions de la quantité de lumière passant à travers les FA. Ainsi, l'ajout d'AA a diminué la transparence et a augmenté l'opacité des FA. Cependant, ce nouvel attribut peut aider à prévenir la détérioration oxydative des aliments emballés, causée par l'exposition aux rayons ultraviolets et à la lumière visible, entraînant des pertes de nutriments, des décolorations des mauvais goûts.



Figure III.1. Aspects visuels du film PLA (témoin) et des AF avec PBP (13%) et EEP (13%) obtenus par voie casting.

III.6.2. Analyse spectrométrique à transformation de Fourier

Cette technique a été utilisée pour étudier l'incorporation d'AAs dans la matrice PLA. Les spectres IRTF du PLA (témoin) et les FA sont présentés dans la figure III.2.

Les pics caractéristiques des PLA à $2860-3000\text{ cm}^{-1}$ (-CH- bandes d'étirement), $1700-1760\text{ cm}^{-1}$ (groupe carbonyle, -C=O), $1358-1451\text{ cm}^{-1}$ (-C-H-), $1039-1266\text{ cm}^{-1}$ (-C-O- étirement), et 867 cm^{-1} (-C-C-) sont apparus dans les échantillons. Cependant, les spectres des FA contenaient des pics supplémentaires à 1450 , 1515 , 1633 , 1683 et 1690 cm^{-1} , qui correspondaient aux lipides, aux cycles aromatiques, aux -CH₃, -CH₂-, et flavonoïdes, respectivement. Ces bandes étaient plus évidentes et intenses pour des concentrations élevées d'AA (8,5 et 13 %) car ces composés et groupes fonctionnels se trouvent dans la propolis. Ces spectres illustrent la présence de la propolis dans la matrice PLA, qui démontre l'intégration réussie des AA.

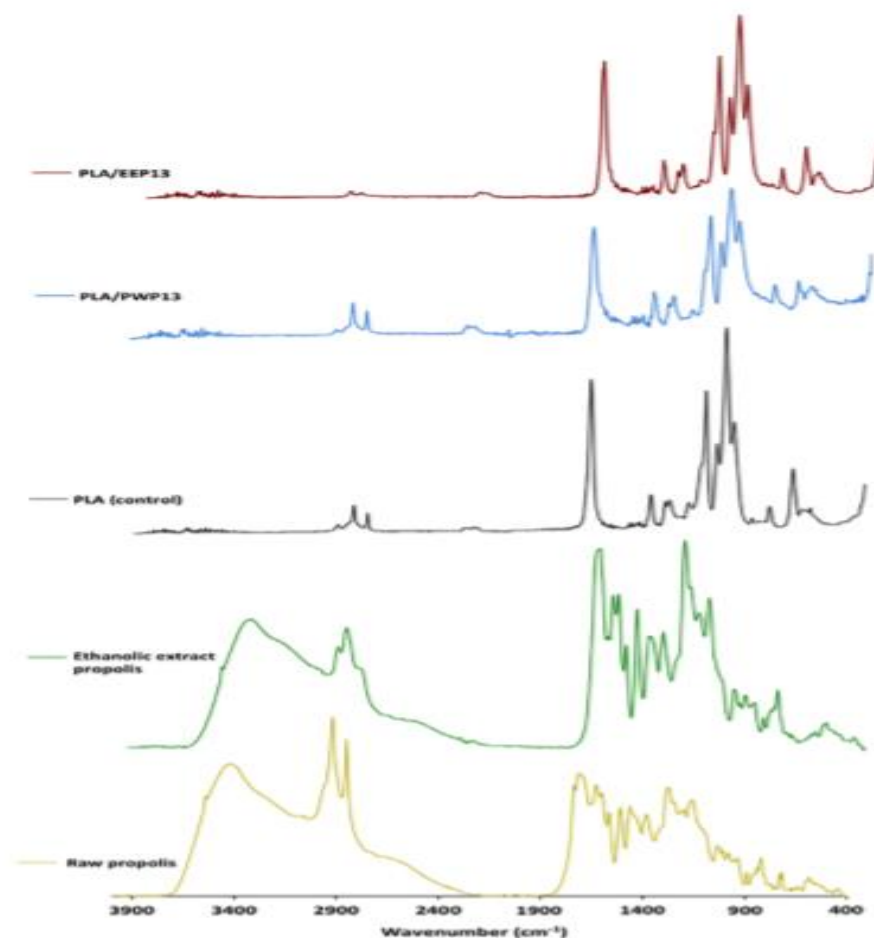


Figure III.2. Spectres FTIR du film PBP, PLA (contrôle) et AF contenant les concentrations les plus élevées (PLA/PBP13 et PLA/EEP13).

III.6.3. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du PLA et des FA sont indiquées dans le tableau III.3

Films	Propriétés thermiques		
	T _g (°C)	T _f (°C)	ΔH _F (J.g ⁻¹)
PLA (témoin)	50.1 ± 7.5 ^b	150.4 ± 0.4 ^{a, b}	22.4 ± 3.1 ^b
PLA/PBP 5	48.3 ± 5.4 ^{a, b}	148.1 ± 3.8 ^{a, b}	21.3 ± 8.9 ^b
PLA/PBP 8.5	43.4 ± 6.7 ^{a, b}	148.3 ± 3.6 ^{a, b}	19.4 ± 0.4 ^{a, b}
PLA/PBP 13	38.6 ± 7.4 ^a	149.8 ± 3.2 ^{a, b}	18.7 ± 0.4 ^{a, b}
PLA/EEP 5	46.7 ± 2.4 ^{a, b}	151.2 ± 1.4 ^b	24.2 ± 2.4 ^b
PLA/EEP 8.5	43.7 ± 3.4 ^{a, b}	149.7 ± 0.9 ^{a, b}	21.6 ± 4.7 ^b
PLA/EEP 13	49.8 ± 4.8 ^b	146.8 ± 1.4 ^a	11.4 ± 6.5 ^a

Tableau III.3. Propriétés thermiques du film PLA (témoin) et des AF (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA. (a Température de transition vitreuse, b température du point de fusion, c enthalpie de fusion, d Perméabilité à la vapeur d'eau).

Le film témoin présentait une température de transition vitreuse (T_g) de 50°C et une température de fusion (T_f) de 150°C. Les valeurs de T_g obtenues pour les FA ont légèrement diminué par rapport au témoin, et seuls les films PLA/PBP 13 ont montré une réduction significative, probablement due à l'effet du plastifiant PBP ($T_g=38.6$). Ces phénomènes résultent d'une augmentation des zones amorphes (plus grande mobilité de la chaîne polymère).

Les valeurs T_g réduites peuvent être un produit de la cire et des huiles essentielles dans la propolis (AA), qui agissent comme plastifiants.

L'incorporation d'AA dans les polymères peut augmenter le volume libre dans la matrice et par conséquent améliorer la mobilité de la chaîne polymère (diminuer le degré de cristallinité) ce qui peut modifier les propriétés thermiques du polymère. Une légère modification de T_f a été également observée car la quantité d'agent actifs a augmenté dans les films PLA/PBP 8.5, PLA/PBP 13 par rapport au film témoin ce comportement peut expliquer par le manque d'homogénéité des films. Ces films contenaient de zones amorphes et par conséquent des quantités plus faibles de cristaux en raison de l'incorporation d'AA.

De même la diminution de l'enthalpie de fusion de tous les FA peut s'expliquer par l'incorporation d'AA qui peut perturber la régularité des structures de chaîne dans le polymère et a augmenté l'espacement entre les chaînes diminuant ainsi la cristallinité.

III.6.4. Propriétés mécaniques et barrières

a. Propriétés mécaniques

Films	Propriétés mécaniques			Propriétés barrière
	Module d'élasticité (N.mm ⁻²)	Résistance à la traction (N.mm ⁻²)	Pourcentage d'élongation %	WVP *10 ⁻¹¹ (g m m ⁻² Pa S)
PLA (témoin)	1371.2 ±287.3 ^a	48.5 ±6.2 ^a	3.3 ±0.6 ^a	2.39 ±0.11 ^a
PLA/PBP 5	539.7 ±162.2 ^b	15.4 ±1.2 ^b	4.2 ±1 ^a	2.05 ±0.08 ^b
PLA/PBP 8.5	765.7 ±202.1 ^c	17.1 ±1.4 ^{b, c}	3.8 ±0.6 ^a	1.88 ±0.21 ^{b, c}
PLA/PBP 13	335.1 ±142.7 ^d	16.4 ±2.5 ^b	5.9 ±2.5 ^a	1.85 ±0.31 ^{b, c}
PLA/EEP5	1073.9±308.0 ^{a, e}	35.7 ±2.9 ^d	4.6 ±1.1 ^a	1.77 ±0.03 ^c
PLA/EEP 8.5	802.02±157.9 ^e	28.7 ±3.1 ^e	4.2 ±0.8 ^a	1.71 ±0.12 ^c
PLA/EEP 13	339.1±135.2 ^d	22.8 ±5.1 ^{c, f}	12.1 ±3.2 ^b	1.36 ±0.03 ^d

Tableau III.4. Propriétés mécaniques et barrières du film PLA (témoin) et des AF (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

L'incorporation des AAs (c'est-à-dire le PBP et l'EEP) a modifié les propriétés mécaniques des films PLA (tableau III.4).

Le module d'élasticité et la résistance à la traction ont diminué, et ces différences étaient plus importantes pour le PBP. Toutefois, des valeurs similaires ont été obtenues à des concentrations plus élevées (13 %) pour les deux types d'AAs. La diminution du module d'élasticité pourrait être attribuée à l'effet plastifiant des AAs en raison de leur plus petite longueur de chaîne, comme indiqué précédemment. Cependant, le pourcentage d'allongement des FA n'a pas été affecté lorsque des AA ont été incorporés dans les films, et seul le film PLA/EEP13 a montré une augmentation substantielle de ce paramètre. L'effet sur le comportement de la matrice polymère dépend du type et de la concentration des AAs et de l'interaction entre eux.

b. Propriétés barrières

Les effets des AA sur la PVE des films sont présentés dans le tableau III.4.

Les valeurs de perméabilité ont diminué de manière significative à mesure que la teneur en AA augmentait par rapport au témoin. Ces résultats ont révélé des améliorations de la propriété de barrière pour les FA ayant les concentrations les plus élevées d'AA (PBP 13 et EEP 13). Cette réduction peut s'expliquer par la nature hydrophobe des AA (propolis), qui a réduit l'hygroscopicité du film en interrompant la pénétration des molécules d'eau à travers les films. En outre, la réduction des valeurs de PVE pourrait s'expliquer par les interactions entre la matrice de PLA et les composés phénoliques des AA, qui pourraient réduire les espaces libres dans le polymère. Ainsi, le passage de la vapeur était restreint et la sorption de l'eau était inhibée.

III.6.5. Test de biodégradabilité

Un test de biodégradabilité a été effectué pendant 314 jours, et les pertes de poids des échantillons de films sont indiquées sur la figure III.3.

Les pertes de poids étaient d'environ 4% pour les films PLA (témoin) et plus élevées pour les FA, avec des valeurs entre 2,5-5% pour les concentrations de films PLA/PBP et 9-24% pour les concentrations de films PLA/EEP.

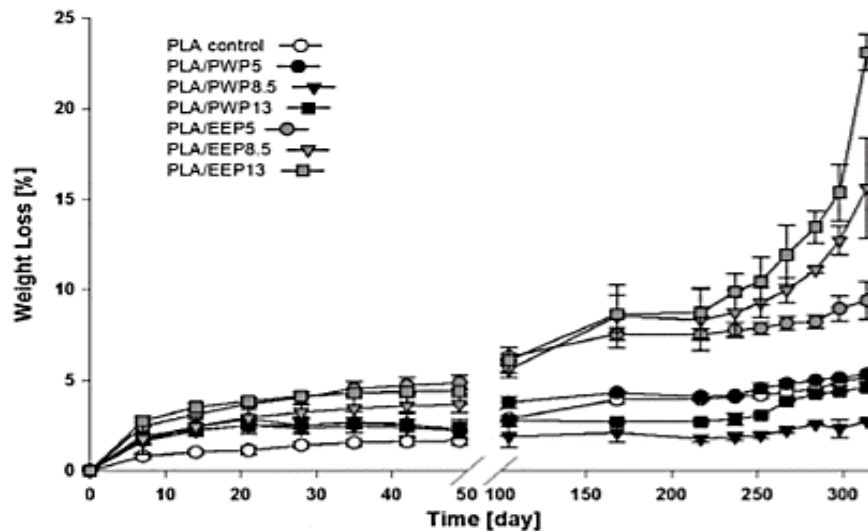


Figure III.3. Essais de biodégradabilité du film PLA (contrôle) et de tous les FA (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA.

Les films PLA ne présentaient pas de décoloration de surface, de fissures ou de piqûres, contrairement aux films FA. La décoloration, les petits trous en surface et la fragmentation étaient plus évidents dans les films PLA/PBP et PLA/EEP en raison de la croissance microbienne (figure III.4.). La présence de micro-organismes dans ces films était attendue en raison de la teneur plus élevée en nutriments de la propolis, qui facilite la croissance des micro-organismes (par exemple, les champignons et les bactéries). Au cours de la biodégradation, l'eau se diffuse également dans la matrice polymère, provoquant un gonflement et renforçant la biodégradation.



Figure III.4. Apparence visuelle du film PLA (contrôle) et de tous les FA (PLA/PBP et PLA/EEP) contenant différentes concentrations d'AA après avoir été enterrés pendant 314 jours (essai de biodégradation).

Le PLA se biodégrade lentement dans les sols dans les conditions ambiantes (25 °C et 45-50 % d'humidité relative), probablement en raison de la lenteur de l'hydrolyse à basse température et à faible teneur en eau et de la rareté relative des organismes dégradant le PLA.

La période de dégradation totale du PLA dépend de plusieurs facteurs : poids moléculaire, type d'échantillon (par exemple, film, poudre ou plaque), composition énantiomériques (liée à la cristallinité), capacité microbienne et conditions environnementales (par exemple, humidité, température et pH).

Après 50 jours, tous les FA ont présenté une perte de poids plus rapide que le témoin. Néanmoins, les FA contenant du PBP ont montré une perte de poids constante du jour 100 jusqu'à la fin du test. Ce résultat pourrait s'expliquer par la présence d'autres types de composants de la PBP, comme la cire, qui peut retarder le processus de biodégradation. D'autre part, les FA contenant de l'EEP ont montré une augmentation de la perte de poids pendant la même période, en raison de la plus grande disponibilité des nutriments présents dans les films, qui ont été rapidement dégradés par les micro-organismes.

III.6.6. Propriétés fonctionnelles des films

➤ Propriété antioxydante

La figure III.5 présente les résultats obtenus pour la libération de composés bioactifs [TPC(a) et TFC(b)] de la matrice polymère PLA.

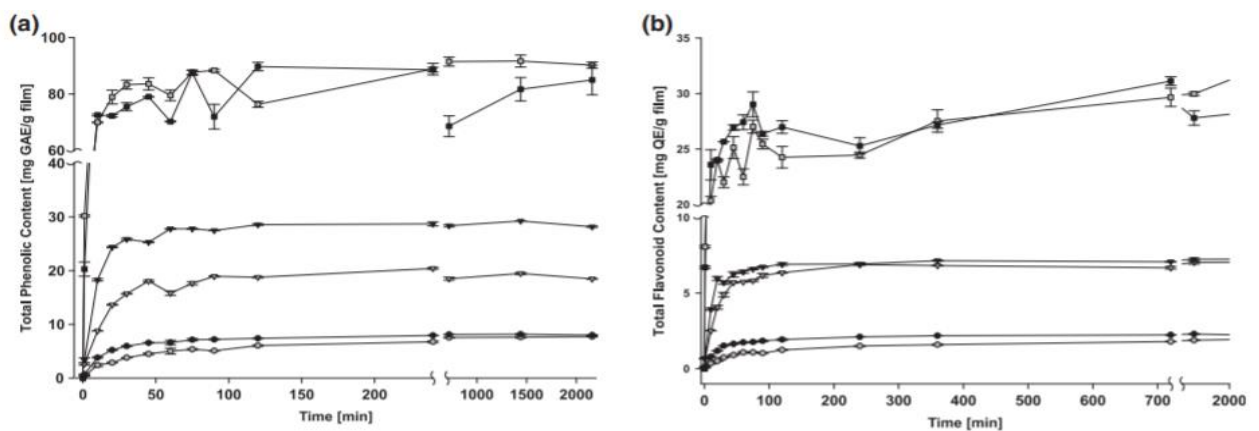


Figure III.5. La libération de composés bioactifs TPC des FA (PLA/PBP et PLA/EEP) de toutes les FA contenant différentes concentrations d'AA : (a) libération de TPC à partir des FA, (b) libération de TFC à partir des FA. (•PLA/PBP5 ; ▼PLA/PBP8.5 ; ▪ PLA/PBP13).

À mesure que la concentration en AA augmentait, la quantité de composés polyphénoliques incorporés dans les films augmentait également, comme le montre l'augmentation de la libération de ces composés. Tous les échantillons ont présenté un comportement similaire, à savoir un profil de "croissance exponentielle à un maximum" et une libération proportionnelle à la concentration nominale de PBP ou d'EEP incorporée dans la matrice de PLA.

La libération maximale de composés phénoliques a été obtenue à 124 min ; pour la PLA/PBP contenant différentes concentrations (5, 8,5 et 13%), des valeurs de 8,01, 28,41 et 88,59 mg GAE/g de film ont été obtenues, respectivement [Figure III.5. (a)].

Pour les films PLA/EEP à différentes concentrations (5, 8,5 et 13 %), la libération maximale s'est produite après 240 min : 6,76, 20,41 et 93,03 mg GAE/g de film, respectivement [figure III.5(a)]. Comme prévu, la quantité de composés phénoliques libérés a augmenté avec la concentration en AA.

Les quantités de TFC rejetées pour les PLA/PBP contenant différentes concentrations (5,8.5 et 13%) étaient de 2.23 ,7.23, et 32.12 mg QE/g de film respectivement (figure 5(b)).

Les FA contenant de l'EEP comme un agent actif (5,8.5, 13%) a montré des valeurs 1.88, 7.02 et 29.98 mg QE/g de film respectivement à 1440min.

Le taux de libération des composés phénoliques de la matrice PLA était légèrement plus lent pour le PBP que pour l'EEP. Un comportement contraire était observé pour les composés flavonoïdes et la libération était plus lente dans les films PLA/EEP.

La libération contrôlée de composés bioactifs dans les aliments contribue à prolonger leur durée de conservation. Comme l'oxydation est généralement initiée à la surface des aliments, les emballages libérant des antioxydants sont un moyen prometteur de protéger les surfaces alimentaires du rancissement.

Le nombre de composés bioactifs libérés de la matrice PLA augmente avec la durée de stockage et la concentration. Parmi les autres facteurs qui influent sur la biodisponibilité et la fonctionnalité des AA, on peut citer les caractéristiques des polymères, les concentrations et les interactions polymère-agent.

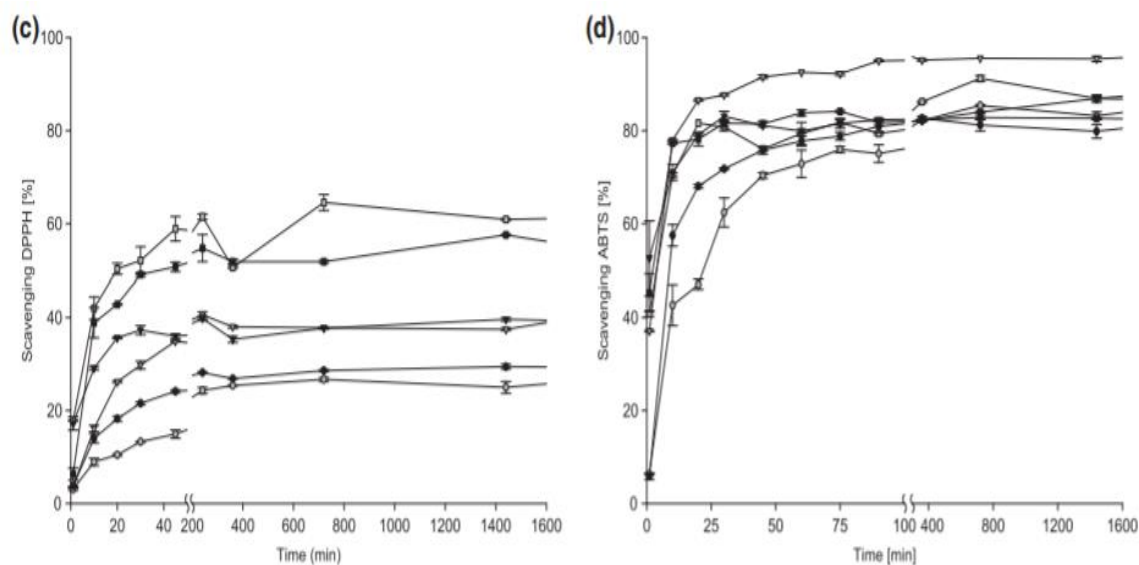


Figure III.6. Activités antioxydantes de toutes les FA contenant différentes concentrations d'AA : (c) activité de piégeage des radicaux DPPH, et (d) piégeage des radicaux ABTS l'activité. (•PLA/PBP5 ; ▼PLA/PBP8.5 ; ▪ PLA/PBP13)

Comme prévu, et comme le montre la figure III.6. (c, d), l'activité antioxydante des films de PLA a augmenté de manière significative avec l'augmentation de la concentration en AA dans la matrice polymère.

Les AA contenant des composés bioactifs (c'est-à-dire les phénols et les flavonoïdes) sont responsables de l'activité antioxydante des films, et cette capacité était proportionnelle à la concentration en AA.

Les films PLA/PBP présentaient un maximum de radicaux DPPH et ABTS des valeurs de 58% [figure III.6. (c)] et 80% [figure III.6. (d)]. Ces deux méthodes permettent de déterminer la présence de composés lipophiles et hydrophiles ayant une activité antioxydante. Les films ayant les plus fortes teneurs en AA ont montré les activités antioxydantes les plus élevées, et les films PLA/EEP ont montré une plus grande capacité de piégeage des radicaux DPPH (62 %) [Figure III.6.(c)] ; en outre, sa capacité de piégeage des radicaux ABTS était d'environ 95 % [Figure III.6(d)]. Les composés bioactifs présents dans les agents PBP et EEP ont agi comme des antioxydants en piégeant les radicaux libres. De plus, la présence de certains flavonoïdes peut également chélater les métaux. En ce qui concerne la désactivation des radicaux libres, deux mécanismes majeurs peuvent être utilisés pour expliquer cette réaction : (1) par transfert d'atomes d'hydrogène (HAT) ; et (2) par transfert d'un seul électron (SET).

Les méthodes de piégeage des radicaux DPPH et ABTS utilisent à la fois les mécanismes HAT et SET. L'activité antioxydante a atteint un plateau selon les deux méthodes utilisées et était indépendante du temps de contact entre les AFs/-méthanol.

L'activité de piégeage maximale pour la DPPH s'est produite à 720 min pour tous les films, tandis que celle de l'ABTS a été observée à 90 min pour tous les films [Figure III.6. (c, d)]. La diminution du délai avant l'activité maximale pourrait être due à l'utilisation de la méthode ABTS avec des composés lipophiles et hydrophiles. L'activité des films était proportionnelle aux antioxydants libérés dans la solution par les composés actifs (c'est-à-dire le temps de contact).

➤ **Propriétés antimicrobiennes**

Les propriétés antimicrobiennes du PLA contenant des AA contre E. coli ont été comparées à celles du PLA témoin et sont présentées dans le tableau III.5.

Tableau III.5.Réduction d'E coli dans les films actifs.

Films	Réduction d'E coli	
	Cfu ml ⁻¹	Log cycles
PLA (témoin)	1.8*10 ⁷	/
PLA/PBP 5	2.8*10 ⁶	1.18
PLA/PBP 8.5	1.5*10 ⁶	1.38
PLA/PBP 13	1*10 ⁴	3.45
PLA /EEP 5	2*10 ⁶	1.47
PLA /EEP 8.5	1.9*10 ⁶	1.50
PLA /EEP 13	1.6*10 ⁴	3.57

Le PLA témoin n'a montré aucune inhibition des bactéries testées. En revanche, les FA (c'est-à-dire le PLA/PBP et le PLA/EEP) ont montré une activité antimicrobienne contre E. coli. Les FA ayant la plus forte teneur en AA (13 %) présentaient la plus grande capacité antimicrobienne, avec une réduction d'environ quatre log pour cette bactérie (films PLA/PBP13 et PLA/EEP13).

Ces résultats ont montré que la propolis en tant qu'AA a une activité antimicrobienne et peut assurer la sécurité alimentaire. Pour Présenter une activité antimicrobienne efficace, les FA doivent présenter une réduction logarithmique supérieure à 2 log cycles. L'activité antimicrobienne de l'extrait de propolis contre les bactéries peut être attribuée à la présence de composés phénoliques qui inhibent la croissance bactérienne en inhibant l'ARN polymérase bactérienne et en perturbant la membrane cellulaire et le cytoplasme de la bactérie, entraînant la mort cellulaire.

III.7.Conclusion

Cette étude qui a été réalisé par P. A. Ulloa a montré les effets de deux types d'AAs (PBP et EEP) incorporés dans une matrice de film PLA sur les propriétés physiques (mécaniques, thermiques, barrières), fonctionnelles (antioxydantes et antimicrobiennes) et la biodégradabilité, qui devraient être prises en compte pour les futures applications de ces matériaux dans des emballages actifs composés de biopolymères. L'incorporation de constituants naturels (AA), tels que la propolis, est une stratégie utile pour le développement d'AA aux propriétés antioxydantes et antimicrobiennes améliorées. En outre, cette technique devient une méthode très prometteuse pour prolonger la durée de conservation des produits alimentaires, ce qui correspond aux préférences des consommateurs pour des produits alimentaires plus naturels avec peu ou pas de conservateurs et un emballage durable.

Conclusion générale

Les emballages sont omniprésents dans la vie des consommateurs, parmi eux les emballages en matières plastiques qui ont acquis une position majeure dans notre environnement quotidien.

En conséquence la surexploitation des gisements de pétrole et la forte augmentation de son prix ont poussé au développement d'une nouvelle génération de matériaux polymériques plus respectueuse de l'environnement : les biopolymères.

Les biopolymères sont les plus promoteurs, ils sont déjà appliqués dans plusieurs domaines tel que les emballages. Parmi ces polymères le PLA cependant ce biopolyster est parfois confronté à quelques propriétés limitées. Afin de pallier à ces manques il est donc nécessaire de l'utiliser sous une forme modifiée.

Dans le but de l'amélioration des propriétés du PLA, en vue de son application dans le domaine de l'emballage les chercheurs se sont intéressés à l'incorporation d'agents actifs dans les films PLA (tel que la propolis).

Résumé

L'objectif de cette étude bibliographique est de montrer les utilisations des biopolymères dans les emballages alimentaires, de plus en plus les biopolymères 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. Cependant, les propriétés de ce dernier sont parfois insuffisantes pour certaines applications d'où la nécessité d'améliorer ces propriétés en incorporant des agents actifs tel que la propolis.

Mots clés : emballage alimentaire, biopolymère, PLA, propolis.

Abstract

The objective of this bibliography study is to show the uses of biopolymers in food packaging, more and more biopolymers are reaching maturity in the plastics market. Decidedly, production capacities are gradually increasing, offering materials adapted to different market sectors. Clearly, poly (lactic) acid PLA is a well-known biodegradable polymer due to its wide application in the packaging sector. However, its properties are sometimes insufficient for certain applications, hence the need to improve these properties by incorporating active agents such as propolis.

Key words: food-packaging, biopolymer, PLA, propolis.