

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



Université Abderrahmane Mira- Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des procédés des polymères

Présenté par

Melle FERHANE Wissam et Melle BACHIOUA Noura.

Thème

**Elaboration et caractérisation d'un emballage
alimentaire à base d'amidon et de l'huile
essentielle d'eucalyptus**

Prévue le 03/07/2023

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
CHIBANI Nacera		Université de Bejaia	Présidente
HAMOUR Nora	M.C.A	Université de Bejaia	Examinatrice
IHAMOUCHEN Chadia	M.C.A	Université de Bejaia	Encadrante

Année Universitaire : 2022/2023

Remerciement

Au terme de ce travail, c'est avec émotion que nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce projet.

Tout d'abord, nous tenons à remercier ALLAH, qui nous a donné la force pour terminer ce modeste travail.

Nous souhaitons adresser nos remerciements à notre encadreur **Mme IHAMOUCHE chadia** pour son sa disponibilité, les discussions constructives et pour ses encouragements durant la réalisation de ce mémoire. Nous tenons à remercier l'ensemble des membres du jury, qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail, pour avoir accepté de donner une partie de leur précieux temps et d'avoir ainsi partagé une partie de leur savoir, leurs critiques ne seront que rehausser le niveau de notre travail.

Nos remerciements vont aussi vers toutes personnes ayant participées de près ou de loin à la réalisation de ce travail en créant une certaine ambiance, qui nous a fait oublier la fatigue et nous a permis de renouveler le souffle à chaque fois.

Dédicaces

Je voudrais dédier ce travail....

A la mémoire de ma grande mère

A mes très chers parents, ceux qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours universitaire et qui se sont sacrifiés pour moi.

A mes chers frères **Billal**, **Aissou**, **mamine** et ma chère sœur **dadou** et son mari **Youssefet** mes petites nièces **jamou**, **wiwi** pour leur aimable soutien.

A toute ma famille et mes proches, qu'ils m'ont encouragé même avec un mot gentil.

A mon binôme **Noura**.

A tous mes amis de l'étude, en particulier **Noura**, **Dyhia** et **Fahima**, vous êtes mes meilleures amies, merci pour votre coopération et pour l'intensification de vos efforts avec moi pour accomplir ce merveilleux travail.

Wissam

Dédicaces

Avant tout, je remercie dieu de m'avoir donné le courage de terminer ce travail.

Je dédie ce travail à :

Mon très cher père **Lamri** et ma très chère mère **Houria** pour leurs sacrifices, leur confiance, leur soutien et leur affection. Je leur serai éternellement reconnaissante.

Ma sœur bien aimée **Karima** pour son soutien et ses encouragements

Mes très chers frères **malek, zahir, halim, Khaled** et **sadek**.

Mon binôme **Wissam**.

Plus particulièrement à Mes très chères amies **Fahima, Wissam** et **dyhia** pour leur amour et disponibilité.

Toute ma famille et mes amis, tous ceux qui me connaissent.

Enfin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans mon cœur.

Noura

Liste des abréviations

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

DMPD : Dimethyl-4-phnylenediamine

DPPH : 2,2-Diphényl-1-picrylhydrazyle

HE : Huiles essentielles

IR : Infrarouge

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier

LMG : Limite de migration globale

LMS : Limites de migration spécifique

MH : Mueller Hinton

OGM : Organismes génétiquement modifiés

PBAT : Poly (butylène adipate téréphtalate)

PE : Polyéthylène

PET : Polyéthylène téréphtalate

PHA : poly (hydroxyalcanoate)

PLA : Polyacide lactique

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PVC : Poly (chlorure de vinyle)

SM : Spectroscopie de masse

TG : Taux de gonflement

TS : Taux de solubilité

Liste de figures

Figure 1: Classification des emballages.....	4
Figure 2 : Emballage métallique	5
Figure 3: Emballage en verre.	6
Figure 4: Emballage en papier et carton.	6
Figure 5: Types d'interactions entre l'emballage plastique et l'aliment.	10
Figure 6: Facteurs de dégradations	11
Figure 7: Principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité	13
Figure 8: Capacité de production globale des bioplastiques.	15
Figure 9 : Capacité de production globale des bioplastique 2021 (par type de matériau).....	15
Figure 10: Différentes sources d'amidon.	17
Figure 11: Structure chimique de l'Amylose et de l'Amylopectine	18
Figure 12: Réactions d'hydrolyse de l'amidon	19
Figure 13: Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements ...	20
Figure 14: Utilisation de l'amidon en Europe (2018).....	21
Figure 15: Méthodes d'extraction des huiles essentielles	27
Figure 16: Montage d'Hydrodistillation	27
Figure 17 : Entraînement à la vapeur d'eau.....	28
Figure 18 : Dispositif de l'expression à froid.....	29
Figure 19 : Montage d'extraction assistée par micro-onde	29
Figure 20 : L'arbre d'Eucalyptus globulus et son écorces	33
Figure 21 : a). Feuilles adultes b). Fruits c). Fleurs de l'eucalyptus globulus	34
Figure 22: Réduction du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle en diphényle picryl hydrazine.....	37
Figure 23: Procédure d'extraction d'HS d'eucalyptus	38
Figure 24 : Préparation des films	39
Figure 25 : Spectrophotomètre infrarouge	41
Figure 26 : Spectres IRTF de l'huile essentielle d'ecalyptus	44
Figure 27: Spectres IRTF de films amidon pur et amidon/HEE.....	45
Figure 28: Structure de l'eucalyptol(1,8-cinéol)	46
Figure 29: Evolution du taux de gonflement des films amidon /HEE.....	15
Figure 30: Evolution du taux de solubilité des films amidon/HEE	48

Figure 31: Activité antioxydant de l'huile essentielle en fonction de la concentration	50
Figure 32: Activité antioxydant des films amidon/HEE.....	51
Figure 33 : a). Test antibactérien de l'huile essentielle d'eucalyptus sur la bactérie <i>Staphylococcus aureus</i> b). Zoom de la zone d'inhibition.....	52

Liste de tableaux

Tableau 1: Parents hydrocarbonés des terpènes des huiles essentielles	25
Tableau 2: Principales caractéristiques physicochimiques de l'amidon	36
Tableau 3: Caractéristiques du glycérol.	36
Tableau 4 : Caractéristique organoleptique de l'huile essentielle d'eucalyptus globulus	43
Tableau 5 : Différentes dilutions de concentrations en huile essentielle.	49

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction.....1

Chapitre I : Etat d'art sur les emballages et les biopolymères

I. Généralité sur les emballages	3
I.1. Introduction.....	3
I.2. Définition	3
I.3. Différentes types d'emballage	3
I.4. Rôles et fonctions de l'emballage alimentaire	4
I.4.1. Rôle technique	4
I.4.2. Rôle conservatoire.....	4
I.4.3. Rôle marketing de l'emballage.....	4
I.5. Différents matériaux d'emballage	5
I.5.1. Emballage métallique.....	5
I.5.2. Emballage en bois	5
I.5.3. Emballage en verre.....	5
I.5.4. Emballage en papier et carton	6
I.5.5. Emballage plastique	7
I.6. Développement des emballages.....	8
I.6.1. Emballage actif.....	8
I.6.2. Emballages intelligent	8
I.6.3. Emballages biodégradable	9
I.7. Emballage alimentaire et santé	9
I.7.1. Conservation des aliments	9
I.7.2. Interactions entre l'emballage plastiques et l'aliment.....	10
I.8. Facteurs de dégradation.....	10

I.9. Législation.....	11
II.Généralité sur les biopolymères	11
II.1. Définitions	11
II.1.1.Biomasse.....	11
II.1.2. Biopolymère	11
II.1.3. Polymère biodégradable	11
II.1.4. Polymère biosourcé.....	12
II.1.5. Bioplastique.....	12
II.2. Classification	12
II.3. Propriétés des biopolymères.....	13
II.3.1. Biodégradabilité	13
II.3.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	14
II.3.3. Perméabilité.....	14
II.4. Production des biopolymères et bioplastiques	14
II.5. Application des biopolymères	16
II.5.1. Application dans l’emballage.....	16
II.5.2. Applications médicales	16
II.5.3. Applications agricoles	16
II.6. L’amidon.....	17
II.6.1. Définition.....	17
II.6.2. Structure et morphologie	17
II.6.3. Propriété de l’amidon.....	18
II.6.3.1. Propriétés hydrothermiques	18
II.6.3.2. L’hydrolyse	18
II.6.4. Source d’amidon	19
II.6.5. Traitement d’amidon.....	19
II.6.6. Application de l’amidon	20

Chapitre II : Généralités sur les huiles essentielles

II.1. Définition.....	22
II.2. Répartition et localisation	22
II.3. Propriétés des huiles essentielles	23

II.3.1. Propriétés physiques	23
II.3.2. Propriétés chimiques	23
II.3.3. Propriétés anti-infectieuses.....	23
II.3.4. Anti-inflammatoire	24
II.3.5. Régulatrice du système nerveux.....	24
II.4. Toxicité des huiles essentielles	24
II.5. Compositions chimiques.....	25
II.5.1. Composés terpéniques	25
II.5.2. Composés aromatiques	26
II.5.3. Composés d'origines diverses.....	26
II.6. Procédés d'extraction des huiles essentielles	27
II.6.1. Hydrodistillation	27
II.6.2. Extraction par entraînement à la vapeur d'eau	28
II.6.3. L'expression à froid	28
II.6.4. Extraction par micro-ondes	29
II.6.5. Extraction par ultrason.....	29
II.6.6. Extraction au fluide supercritique	30
II.6.7. Extraction par enfleurage	30
II.7. Facteurs de variabilité des huiles essentielles	31
II.8. Domaines d'application	31
II.8.1. Agro-alimentaire	31
II.8.2. Parfumeries et cosmétiques	32
II.8.3. Pharmacie	32
II.8.4. Médical	32
II.9. Identification de la plante à utiliser <i>Eucalyptus globulus</i>	33
II.9.1. <i>Eucalyptus globulus</i>	33
II.9.2. Description	33
II.9.3. Etude botanique.....	34
II.9.4. Répartition géographique	35
II.9.5. Composition chimique.....	35
II.9.6. Utilisation	35

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériels.....	36
III.1.1. L'amidon.....	36
III.1.2. Glycérol.....	36
III.1.3. Feuilles d'eucalyptus globulus.....	36
III.1.4. Le 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyle (DPPH)	36
III.1.5. Souches bactériennes.....	37
III.2.Méthodes.....	37
III.2.1. Extraction de l'huile essentielle Eucalyptus par ultrason	37
III.2.2. Préparation des films	38
III.3. Technique de caractérisation.....	39
III.3.1. Rendement	39
III.3.2. Test de gonflement	40
III.3.3. Test de solubilité.....	40
III.3.4. Spectroscopie IR.....	40
III.3.5. Activité Anti-oxydation.....	41
III.3.6. L'activité Antibactérienne.....	42

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Caractères Organoleptiques d'HE d'Eucalyptus globulus.....	43
IV.2. Taux de rendement	43
IV.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	43
IV.4. Test de gonflement.....	46
IV.5. Test de solubilité.....	47
IV.6. L'activité Anti-oxydation.....	49
IV.6.1. Activité antioxydant de l'huile essentielle de l'eucalyptus globulus	49
IV.6.2. Activité antioxydant des films amidon /HEE	50
IV.7. L'activité Antibactérienne.....	51

Introduction

Introduction

L'homme a toujours pu compter sur la nature pour satisfaire ses besoins fondamentaux en matière d'alimentation, de logement, d'habillement et de soins médicaux. Les plantes aromatiques et médicinales représentent une source inépuisable de remèdes traditionnels et efficaces grâce aux principes actifs qu'elles contiennent. L'utilisation thérapeutique des vertus extraordinaires des plantes pour traiter les maladies humaines est très ancienne et remonte à l'aube de la civilisation. En effet, les huiles essentielles extraites des plantes médicinales, ont été utilisées depuis l'antiquité et sont largement employées de nos jours, pour leurs propriétés biologiques antimicrobiennes, antioxydant, analgésique, anti inflammatoire, anti-cancérigène, antiparasitaire, anti-insecticide. Elles sont largement utilisées dans de multiples domaines tels que : alimentation, parfumerie, pharmaceutique, cosmétique [1].

Parmi ces arbres thérapeutiques, l'arbre eucalyptus globulus qui est cultivée dans le bassin méditerranéen et en Chine où il est utilisé pour fabriquer de la pâte à papier. Elle est recommandée dans le traitement de la toux, des bronchites, des gripes et des affections pulmonaires, et elle est utilisée pour traiter les infections aiguës et chroniques des voies respiratoires. Elle est utilisée de diverses manières, notamment sous forme d'huiles essentielles, de sirops, de pastilles, de sprays, d'huiles de massage....etc. Son huile essentielle est utilisée notamment en tant qu'agent antibactérien et anti-oxydant dans les emballages alimentaires pour conserver l'aliment et maintenir le plus longtemps possible ses qualités, nutritionnelles et organoleptiques en agissant sur les divers mécanismes d'altération pour en ralentir ou en supprimer les effets [2].

L'emballage alimentaire est le premier secteur demandeur en matière plastique. Donc l'idéal est le développement des matériaux d'emballages plastiques biodégradables en utilisant des ressources renouvelables issues de la biomasse tel que l'amidon. L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes. On le retrouve dans du maïs, pommes de terre, les céréales et le riz. Dans les cellules végétales, l'amidon est stocké dans des particules insolubles partiellement cristallines appelées grains d'amidon. l'amidon ne possède pas de bonnes propriétés mécaniques à la rupture et doit être au préalable plastifié ou formulé avec différents additifs. Il est constitué d'un mélange de deux macromolécule, l'une

linéaire l'amylose et l'autre ramifiée l'amylopectine. La proportion massique dans la plupart des amidons est de 20 à 30 % d'amylose contre 70 à 80 % d'amylopectine.

L'une des voies de la valorisation de l'amidon est son utilisation en tant que matériau thermoplastique dans l'élaboration des emballages actifs chargés avec de l'huile essentielle d'eucalyptus pour une meilleure conservation des aliments [2]. Ce travail est organisé en quatre chapitres : le premier traite les généralités sur les emballages. Le deuxième est consacré aux huiles essentielles en générale et la plante d'eucalyptus globules en particulier. Les matériaux utilisés, les méthodes expérimentales et les techniques de caractérisation sont développés dans le chapitre trois. Le quatrième chapitre est réservé aux résultats et discussion et enfin on termine par une conclusion.

Chapitre I : Etat d'art sur les emballages et les biopolymères

Chapitre I : Etat d'art sur les emballages et les biopolymères

I. Généralité sur les emballages

I.1. Introduction

La création de nouveaux produits alimentaires dépend aujourd'hui fortement de l'emballage pour des raisons de conservation, de traçabilité, de communication et de création. L'emballage doit répondre aux exigences techniques et aux besoins de l'industrie. En outre, il doit répondre aux exigences légales, y compris celles liées à la sécurité environnementale et sanitaire, ainsi qu'aux attentes des consommateurs [3].

I.2. Définition

Le mot emballage est composé du préfixe « en » et de « balle » lequel étymologiquement vient de l'ancien allemand « balla » dont le sens était de serrer avec une idée de pelotonner ; emballer c'est donc mettre en balle et , par extension ,un emballage est donc un assemblage de matériaux destinés à protéger un produit qui doit être transporté [4].

L'emballage est défini comme tout objet constitué de matériaux de toute nature, destiné à contenir et à protéger des marchandises données allant des matières premières aux produits finis, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation [5].

I.3. Différentes types d'emballage

Afin de se constituer une base lexicale technique de qualité, il est essentiel de revenir sur une classification des termes clés de l'industrie de l'emballage alimentaire [6].

L'emballage primaire : 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. On l'appelle aussi unité de vente.

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.

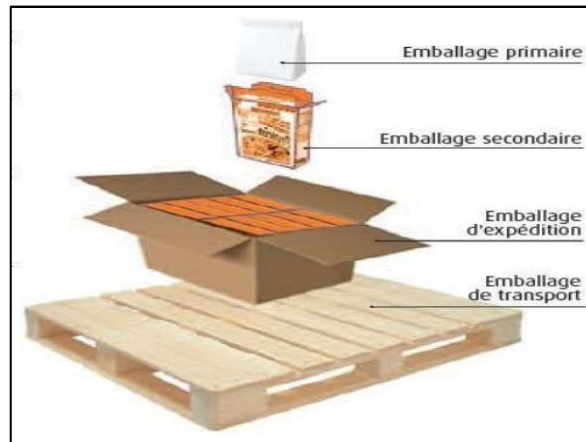


Figure 1:Classification des emballages [6].

I.4. Rôles et fonctions de l'emballage alimentaire

I.4.1. Rôle technique

Le rôle de l'emballage est de contenir le produit, de le protéger de toute contamination et de permettre son transport, sa distribution, son stockage, son utilisation et son élimination finale. Ils aident à protéger la qualité du contenu du point de vue de l'hygiène, de la nutrition, du sensoriel, garantissant ainsi que nos emballages répondent aux normes établies [7].

I.4.2. Rôle conservatoire

Les aliments sont des produits périssables, sous l'action du temps et de l'environnement. La conservation implique habituellement l'inhibition du développement des bactéries, champignons et autres microorganismes, de retarder l'oxydation des graisses qui provoque la dégradation. Contrôler ces niveaux de dégradations permet d'obtenir une durée de vie relativement plus longue. Un emballage barrière empêche ou ralentit la perméabilité d'une composante évaporable ou gazeuse (exemple : barrière à l'oxygène, à l'humidité, aux arômes, etc...) [7].

I.4.3. Rôle marketing de l'emballage

Dans un marché de plus en plus concurrentiel, l'emballage est devenu l'outil de communication le plus stratégique pour tous les produits de consommation. Premier contact avec le consommateur, voire souvent le design d'emballage il est un véritable défi de communication [6].

Même le meilleur produit bénéficiant du meilleur conditionnement peut se voir ignorer si les fonctions suivantes ne sont respectées [6] :

- **Visibilité** : le produit capte l'attention des yeux
- **Attirance** : Le produit doit être attirant et désirable
- **Lisibilité** : La facilité de lecture et de communications
- **Personnalisé** : L'emballage donne une idée juste et complète du produit
- **Différenciation** : Le produit permet de se distinguer des produits concurrents.

I.5. Différents matériaux d'emballage

I.5.1. Emballage métallique : Le métal est le plus polyvalent de toutes les formes d'emballage. Il offre une combinaison d'excellentes propriétés de protection physique et de barrière, de formabilité et de potentiel décoratif, de recyclabilité et d'acceptation par les consommateurs. Les deux métaux les plus utilisés dans l'emballage sont l'aluminium et l'acier [06].



Figure 2 : Emballage métallique

I.5.2. Emballage en bois : L'emballage en bois se décline en familles bien distinctes : On distingue trois types d'emballages : « léger », « de bonification » et « lourd ». Le bois est considéré comme « léger » lorsqu'il s'agit des produits agroalimentaires (cagettes, cageots, caissettes, bourriches, boîtes à fromage...), « lourd » lorsque l'on évoque les palettes, caisses-palettes et caisses, « de bonification » pour tous les récipients de tonnellerie (tonneaux, fûts, barriques...). Les emballages en bois sont peu employés comme emballage primaire. Ce sont surtout les fruits et légumes et les produits ostréicoles qui sont conditionnés dans des emballages en bois [07].

I.5.3. Emballage en verre : Les récipients en verre sont constitués d'un mélange de silice (excipient de verre), de carbonate de sodium (agent de fusion) et de calcaire / carbonate de calcium et d'alumine (stabilisants). La fabrication du verre s'effectue selon un processus intégré et continu qui permet à l'intérieur d'une même usine d'obtenir directement le produit

fini. Les emballages réalisés en verre sont classiquement des bouteilles, flacons, pots, bocaux, verres et gobelets [8].



Figure 3: Emballage en verre.

I.5.4. Emballage en papier et carton : Cet emballage est un dérivé de l'industrie du bois. Les fibres de cellulose sont recyclables jusqu'à sept fois, ce qui rend ce produit intéressant au point de vue environnemental mais également sur le plan coûts. Dans l'industrie alimentaire, nous utilisons habituellement une pâte à sulfate blanchie hautement collée. Généralement, un matériau mesurant moins de 300 micromètres d'épaisseur est appelé papier, alors qu'un matériau qui mesure plus de 300 micromètres est appelé carton. Les cartons sont sensibles à l'humidité et changent de propriétés physiques en fonction de l'environnement externe. Il est à noter que les emballages en carton destinés à la réfrigération sont souvent cirés, ce qui les rend non recyclables. Notre industrie utilise essentiellement le carton pour des boîtes pliantes (tubes, plateaux, paniers, etc. au secteur biscuits), des contenants de liquide (Tétra Brik, Gable Top, etc. au secteur laitier) ou des boîtes ondulées pour la manutention et le transport (tous les secteurs) [6].



Figure 4: Emballage en papier et carton.

I.5.5. Emballage plastique : Les plastiques sont des produits synthétiques, fabriqués à partir du pétrole, du charbon ou du gaz naturel [9].

D'après la directive des commissions de la communauté européenne du 23 février 1990 «la matière plastique est le composé macromoléculaire organique obtenu par polymérisation, polycondensation ou tout autre procédé similaire à partir de molécules d'un poids moléculaires inférieurs ou par modifications chimiques de macromolécules naturelles; d'autre substances ou matières pouvant être ajoutées à ce composé macromoléculaire» [4].

Sur la scène mondiale, l'emballage plastique domine nettement le reste des filières et présente une filière économique importante au sein de l'industrie de l'emballage. Elle regroupe une variété de produits notamment la fabrication des sacs et sachets, des produits de bouchage, sur bouchage et de flaconnage. Mais la présence de nombreux adjuvants (plastifiants, lubrifiants, stabilisant, agents antistatiques,... etc) dans ces matières sont susceptibles de migrer dans l'aliment et ainsi des problèmes toxicologiques et/ ou organoleptiques peuvent en découler [10]. Parmi les matériaux plastiques les plus utilisés dans les emballages alimentaires on trouve cinq polymères, qui représentent 90% du marché [11].

- **le polyéthylène (PE) :** qui compose environ 50% des emballages plastiques alimentaires ; il est employé à basse densité pour la fabrication des films rétractables ou étirables pour la palettisation, à haute densité pour celle des bouteilles, bidons, conteneurs ou caisses.
- **le polypropylène (PP) :** utilisé pour les films d'emballage des produits alimentaires secs.
- **le polyéthylène téréphtalate (PET) :** destiné aux bouteilles de boissons gazeuses, en raison de sa très faible perméabilité au CO₂.
- **le polychlorure de vinyle (PVC) :** employé pour la fabrication des bouteilles d'eau, d'huile, de vin ou de vinaigre.
- **le polystyrène (PS) :** surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers (yaourts...). Les matières plastiques présentent plusieurs avantages comparativement à d'autres matériaux, notamment leur faible coût d'élaboration, leur polyvalence et leur durabilité. Elles donnent lieu à un vaste éventail de polymères ayant des propriétés et des applications particulières et diversifiées, comparativement à d'autres matériaux. Ils constituent actuellement les principaux matériaux pour les produits d'emballages [9].

I.6. Développement des emballages

I.6.1. Emballage actif : 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. Les systèmes d'emballage actif alimentaire sont basés sur des matériaux dans lesquels des additifs ayant des propriétés active (antimicrobiennes et ou antioxydants) sont incorporés dans la matrice polymérique dans le but d'augmenter la durée de conservation des produits alimentaires et de maintenir ou d'améliorer les propriétés des aliments emballés. Les fonctions actives peuvent inclure le piégeage de l'oxygène, et l'activité antimicrobienne. Les matériaux d'emballage utilisés dans ces systèmes peuvent incorporer des composants destinés à être libérés dans les aliments ou absorber des substances provenant des aliments emballés responsables de leur détérioration. Les substances responsables de la fonction active de l'emballage peuvent être placées dans un support séparé ou être directement incorporées dans le matériau d'emballage (Commission européenne, 2004, 2009).

Les emballages actifs par leur concept innovant et en raison de leurs interactions avec l'emballage, l'aliment et l'environnement, génèrent de plus longues durées de conservation des aliments. Les antioxydants protègent le polymère contre la formation de produits d'oxydation et de composés indésirables qui peuvent migrer vers les aliments provoquant une diminution de la qualité des produits. Les agents antimicrobiens visent à diminuer ou à inhiber la croissance microbienne dans l'aliment emballé ou dans l'emballage lui-même [12].

I.6.2. Emballages intelligent : Un emballage intelligent est capable de suivre le produit, de détecter l'environnement interne / externe de l'emballage, et communiquer avec le consommateur, fournir des informations et avertir des problèmes éventuels. Il convient de noter que les termes emballage intelligent et emballage actif ne s'excluent pas mutuellement, car certains systèmes d'emballage peuvent être classés dans les deux catégories. Il y a une dizaine d'années, l'emballage intelligent n'était pas un concept commercialement viable parce que les appareils d'emballage et les réseaux informatiques étaient coûteux et très limités. Maintenant, La technologie de l'information plus puissante et plus abordable à créer un environnement favorable pour que cette technologie prospère [13]. Un système d'emballage intelligent contient des dispositifs intelligents (capteurs et puces) qui sont des étiquettes, capables d'acquérir, de stocker et de transférer des informations sur les fonctions et les propriétés des aliments emballés [14].

I.6.3. Emballages biodégradable : Dits aussi emballages comestibles, ces emballages sont fabriqués à base de polymères d'origine biologique ou « biopolymères». Selon les recherches, en combinant ces biopolymères à certains nanomatériaux, nous obtiendrons des propriétés pouvant contribuer à améliorer la qualité des emballages tout en demeurant biodégradables et sécuritaires pour l'environnement [15].

I.7. Emballage alimentaire et santé : De nos jours, le consommateur se préoccupe des aspects hygiène et santé des produits qu'il consomme. Pour répondre à ces nouvelles exigences, les transformateurs doivent enrichir leurs recettes de vitamines, d'antioxydants, ainsi que d'autres éléments nutritifs souvent très sensibles et volatiles.

Le procédé industriel joue aussi un rôle important pour garder les propriétés organoleptiques et nutritionnelles des aliments. La sélection de l'emballage est aussi fonction du procédé et du produit, chaque matériau d'emballage apporte un lot d'avantages et d'inconvénients pertinents [16].

I.7.1. Conservation des aliments : Les aliments sont des produits périssables, sous l'influence du temps et de l'environnement. Le mécanisme de détérioration des aliments résulte d'une action biologique et/ou physicochimique. La conservation implique habituellement d'empêcher le développement des bactéries, champignons et autres micro-organismes, de retarder l'oxydation, l'hydrolyse et l'autolyse par les propres enzymes des cellules de l'aliment.

Contrôler ces niveaux de dégradations permet d'obtenir une durée de vie relativement plus longue. Les méthodes classiques de conservation de la nourriture incluent le séchage ou dessiccation, la congélation, la mise sous vide, la pasteurisation, l'appertisation, l'irradiation et l'ajout d'agents de conservation. D'autres méthodes aident à maintenir l'aliment et lui ajoutent du goût, comme la salinisation et le fumage, par exemple.

Dans la conservation des aliments, nous utilisons la notion de barrière des emballages. Un emballage barrière empêche ou ralentit la perméabilité d'une composante volatile ou gazeuse (exemple : barrière à l'oxygène, à l'humidité, aux arômes, etc.). Parmi la multitude d'emballages existants sur le marché, seuls le métal et le verre offrent une barrière absolue.

Exemples : L'emballage du pain doit permettre de garder l'humidité du produit à l'intérieur ; celui des croustilles doit exclure l'humidité, l'oxygène et la lumière. L'emballage pour le café doit garder les arômes à l'intérieur, l'oxygène et l'humidité à l'extérieur[6].

I.7.2. Interactions entre l'emballage plastiques et l'aliment

Les principaux types d'interaction entre le matériau d'emballage, la denrée alimentaire et l'environnement sont :La migration, la perméation et la sorption. [17]

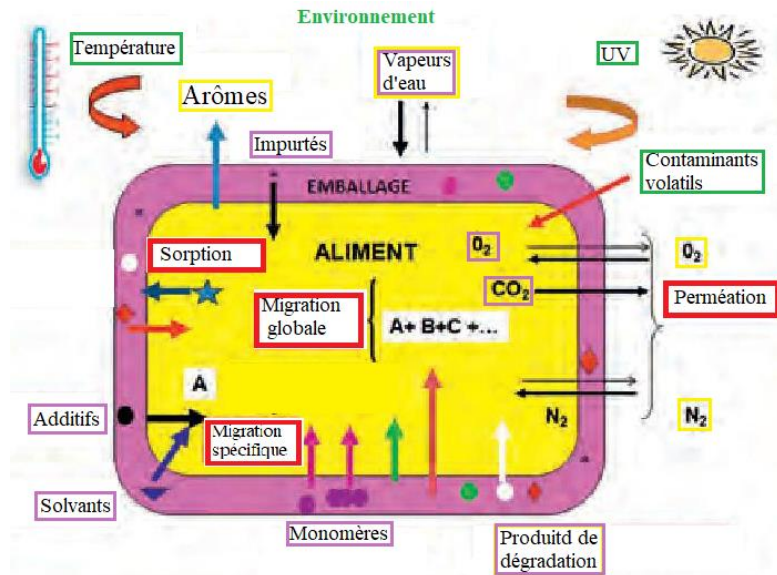


Figure 5: Types d'interactions entre l'emballage plastique et l'aliment.

➤ Phénomène de migration

La diffusion des constituants de l'emballage vers l'aliment (adjuvants, monomères, oligomères, solvant des encres d'impression ou de produits de dégradation). Risque de toxicité mais également des odeurs indésirables [17].

➤ Phénomène de perméation

Echange mutuelle entre l'environnement et l'aliment (Les gaz (O_2 , CO_2 , N_2), vapeur d'eau et la vapeur organique, arômes, saveurs et les additifs présents dans les aliments) [17].

➤ Phénomène de sorption

Echange entre l'aliment et l'emballage, elle peut causer une perte des arômes et entraîner une modification structurale du polymère qui peut induire à son vieillissement [06].

I.8. Facteurs de dégradation

Qu'ils soient chimiques, physique, biochimique ou microbiologique les facteurs qui portent atteinte à la qualité d'un produit alimentaires sont nombreux et les plus pertinents sont **La lumière** (l'oxydation des lipides induit une perte de valeur nutritive due à la destruction de la riboflavine (vitamine B2) ou par la perte de pigments naturels). **La température**, le matériau d'emballage doit pouvoir supporter les conditions de traitement (chauffage au microonde ou la

congélation). *L'humidité*, l'échange d'humidité est nécessaire pour empêcher la détérioration microbiologique ou enzymatique. *Les Microorganismes* ; principales causes de contamination.

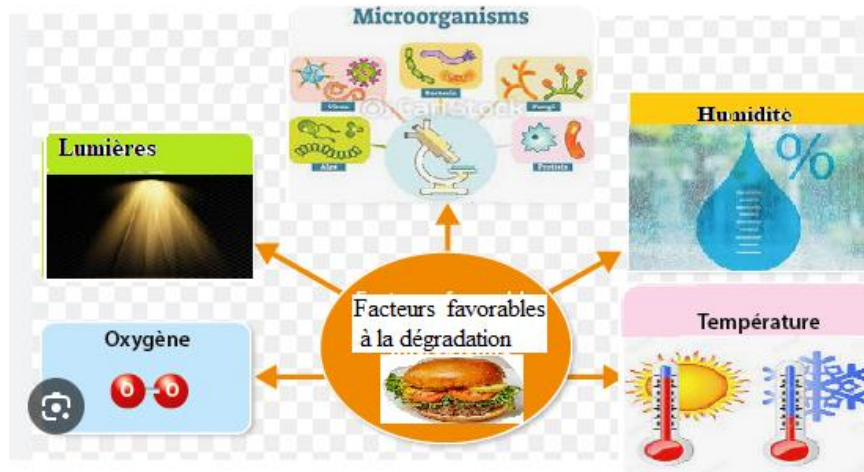


Figure 6: Facteurs de dégradations

I.9. Législation

La directive 2002/72/ CE contient la liste de substances autorisées (liste positive) pouvant entrer dans la composition des matières plastiques avec leurs restrictions et/ou spécifications, limites de migration spécifique (LMS), limite de migration globale (LMG), évaluées au regard de leur migration ou leurs potentiel toxique [18].

II. Généralité sur les biopolymères

Pour enlever certaines confusions sur les termes Biomasse, biopolymères, bioplastique ou biosursés, il est important d'introduire ce glossaire de définition [19].

II.1. Définitions

II.1.1. Biomasse : matière d'origine biologique (élaborée par des organismes vivants), à l'exception des matières de formation géologique ou fossile.

II.1.2. Biopolymères : polymère élaboré par des organismes vivants, extrait de la biomasse, végétaux (amidon, cellulose, protéines végétales), animaux (chitine et chitosane, protéines animales), microbiennes (les PHAs) ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables (PLA).

II.1.3. Polymère biodégradable : polymère dont le mécanisme de dégradation principal peut être biotique, par voie enzymatique. Sous l'action de micro-organismes et en présence

(aérobie) ou en absence (anaérobie) d'oxygène, le composé organique se décompose en CO₂, H₂O ou en CO₂, H₂O, CH₄ respectivement et une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et l'environnement.

II.1.4. Polymère bio source : polymère synthétique partiellement (généralement > 20 %) ou totalement obtenu à partir de dérivés issus de la biomasse. Le caractère bio source d'un polymère peut être notamment déterminé à partir de sa teneur en carbone 14, selon la norme ASTM D6866. Pour les matériaux d'origine totalement fossile, cette teneur est nulle.

II.1.5 Bioplastique : terme de vulgarisation qui désigne une « matière plastique » biosourcée (définition restreinte) et/ou biodégradable (définition plus large).

II.2. Classification

Il existe des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (Biomasse), des polymères biodégradables issus de ressources fossiles (Pétrochimie) et des polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables [20]. **La figure 7** représente la classification des polymères en fonction de leur origine et de leur biodégradabilité.

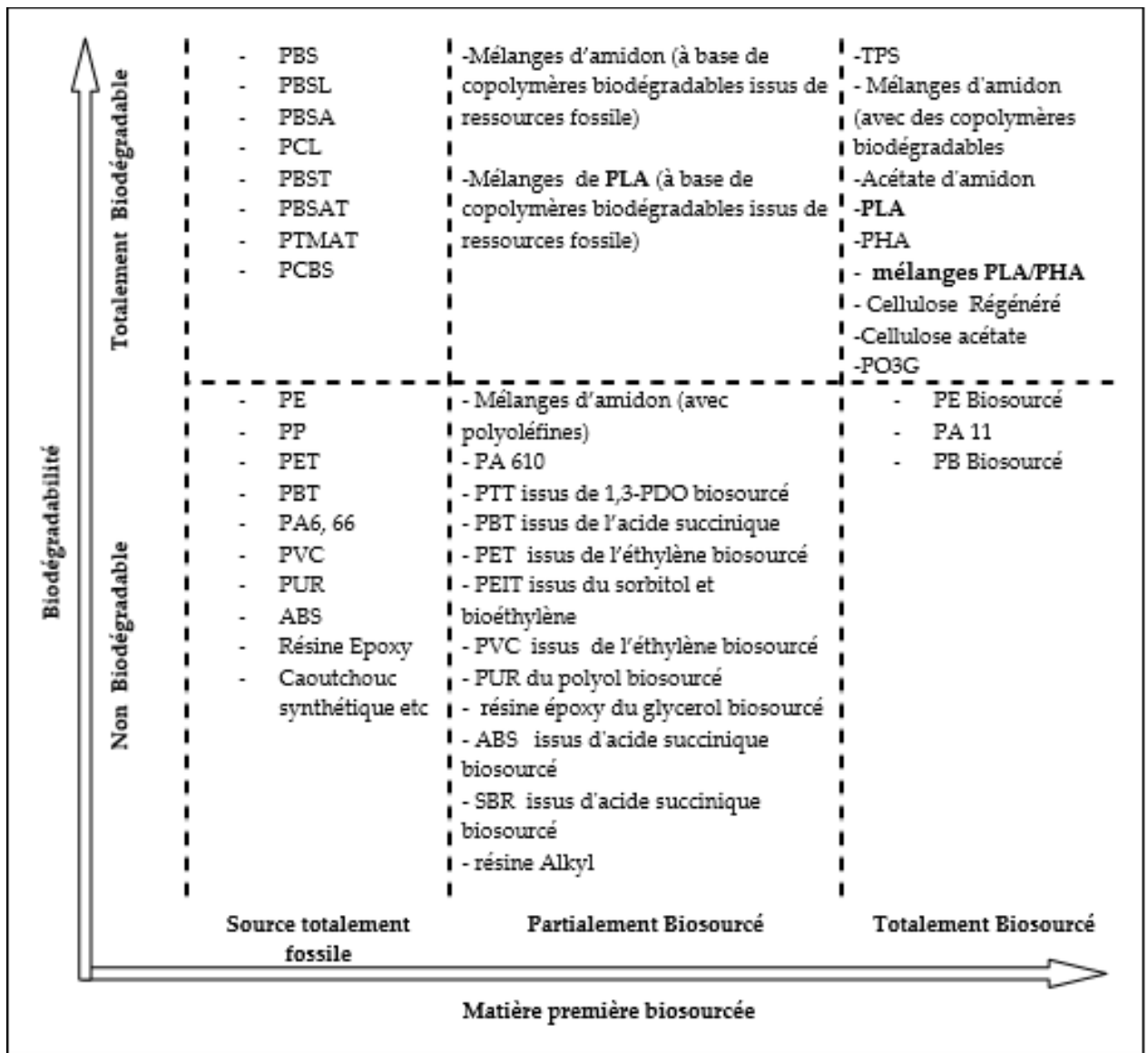


Figure 7: Principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité [20].

II.3. Propriétés des biopolymères : De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. Parmi par ces propriétés, on cite :

II.3.1. Biodégradabilité : La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique par l'action des microorganismes. Elle 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 [21].

Quatre éléments y concourent : les micro-organismes sans lesquels aucune biodégradation ne serait possible, l'humidité, l'oxygène et la température [22].

II.3.2. Biocompatibilité et biorésorbabilité : La biocompatibilité est d'être capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. Face aux enjeux en termes de rejet de greffe, de coût de production élevé et des complications médicales, les biopolymères, par leur biocompatibilité sont de plus en plus utilisés dans ces domaines très spécifiques. La biorésorbabilité est la capacité à se dégrader naturellement dans le corps humain, c'est une propriété très recherchée dans les applications médicales [20].

II.3.3. Perméabilité : L'utilisation des biopolymères dans l'emballage alimentaire exige des matériaux avec des propriétés contrôlées en termes de barrières aux gaz (CO₂, O₂, N₂), et aux vapeurs d'eau afin de remplacer les emballages en verre ou en métal aux capacités barrières très élevées. La plupart des biopolymères (l'amidon, la cellulose et les protéines) sont hydrophiles, et la présence de fonctions polaires hydroxyle ou amine contribue à la formation de ponts hydrogènes, par conséquent, une perméabilité à la vapeur d'eau élevée. [20].

II.4. Production des biopolymères et bioplastiques : Compte tenu de leur intérêt, les capacités de production mondiales de biopolymères et bioplastiques ont continué à augmenter chaque année avec des projections optimistes. Après plusieurs années de lente progression, la prise de conscience industrielle et sociétale a permis au marché de franchir un nouveau cap et d'entrer dans une phase de croissance beaucoup plus importante[20]. Selon les statistiques et les projections *d'Européen Bio plastics* ; le marché des plastiques biosourcés et / ou biodégradables est en constante évolution. Celle-ci sera portée par une explosion de l'offre en polymères biodégradables qui devrait porter au final les capacités de production totale à 7.5 MT par an, soit 3 fois plus qu'à l'heure actuelle.

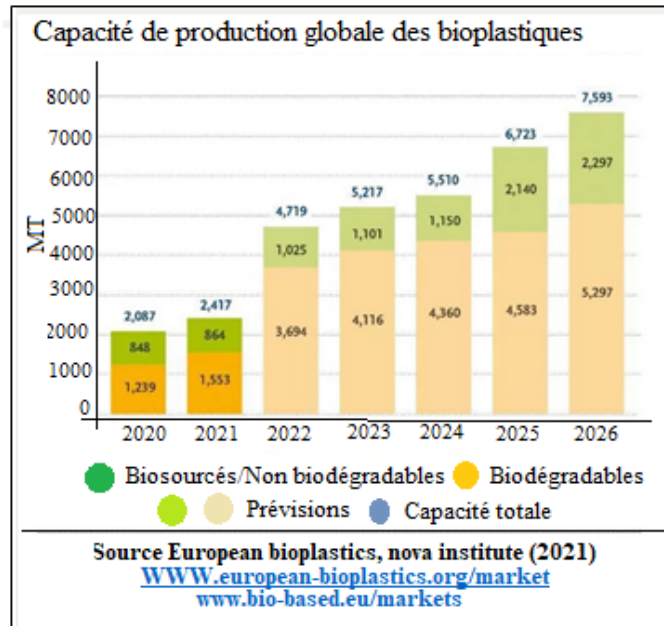


Figure 8: Capacité de production globale des bioplastiques.

Les polymères représentant les plus grandes parts de marchés sont aujourd’hui le poly (butylène adipate téréphtalate (PBAT) et le PLA, suivis de près par les mélanges à base d’amidon et des versions biosourcées du PE et des PA.

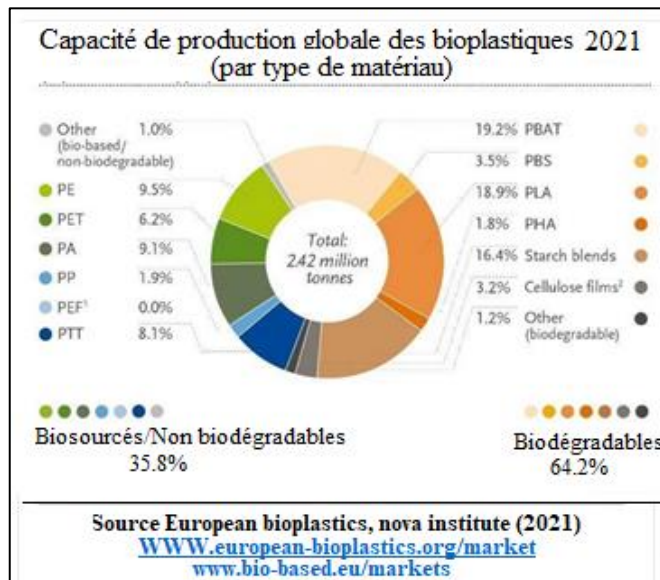


Figure 9 : Capacité de production globale des bioplastique 2021(par type de matériau)

Il n'est pas non plus étonnant de voir que l'essentiel du marché des bioplastiques se concentre sur les applications d'emballages, souples puis rigides, qui concentrent plus de la moitié des débouchés aujourd'hui.

II.5. Application des biopolymères : Les applications des biopolymères reposent sur leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable, en plus ne sont pas polluants, ils peuvent même être compostés et donc servir à favoriser la croissance d'autres végétaux.

Le plus souvent, bon nombre de ces biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical, en agriculture, en sports et aussi dans l'emballage alimentaire. Ces biopolymères sont aussi utilisés comme mousses et chips d'emballage, vêtements textiles jetables ou dans le traitement des eaux polluées dans le cas de la chitine et du chitosane [23].

II.5.1. Application dans l'emballage : Les propriétés physiques requises d'un emballage dépendent aussi bien de ce qui est emballé que de ses conditions de stockage. Les matériaux d'origine biologique sont des matériaux dérivés de ressources renouvelables et sont utilisés pour des applications dans le domaine alimentaire,

- Emballage alimentaire
- Emballages industriels. [23]

II.5.2. Applications médicales : Les applications médicales des biopolymères ont été développées comme :

- Systèmes à libération contrôlée de substances actives,
- Implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire;
- Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments;
- Films chirurgicaux résorbables.

Les biomatériaux résultant trouvent leurs applications:

- Pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels;
- Pour assurer la réparation de tissus;
- Pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse: le rein...; [23])

II.5.3. Applications agricoles : Depuis l'introduction de films plastiques en 1930-1940 comme films agricoles (les serres agricoles), l'utilisation de polymères en agriculture n'a cessé d'augmenter. Les différentes applications sont:

- Libération contrôlée de pesticides et de nutriments;
- Conditionnement de sols;

- Protection de graines;
- Protection de plants.

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

- Films de paillage agricoles
- Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture
- Godets pour plants. [23]

II.6. L'amidon

II.6.1. Définition : L'amidon est le second composé glucidique bio-synthétisé après la cellulose mais c'est la principale source d'énergie pour la vie animale et donc pour l'homme. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles telles que les céréales (30-80% de la matière sèche), les légumineuses (25-50% de la matière sèche) et les tubercules (60-90% de la matière sèche).

L'amidon peut subir les mêmes types de modification que la cellulose (chimique, physique, physico-chimique et même enzymatique). Il ne diffère de la cellulose que par l'arrangement moléculaire et la taille des chaînes. Sa forte production dans le monde et ses caractéristiques font de lui un produit intéressant dans le secteur des matériaux composites, il entre de nombreuses applications : adhésifs et colles, textiles, bâtiment, lubrifiants, agrochimie... [24]



Figure 10: Différentes sources d'amidon.

II.6.2. Structure et morphologie : L'amidon est composé de deux homopolymères de glucose : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est un polymère à chaîne linéaire d'unités d'anhydroglucose lié par la liaison α -1,4 ayant une taille moléculaire allant de 20 à 800 kg / mol. Il représente environ 20-25% de la plupart des amidons granulaires. L'amylose est le responsable des propriétés filmogènes de l'amidon. L'amylopectine est un polymère hautement ramifié par les chaînes α -1,4 liées par liaison α -1,6 glycosidiques. Il représente de 25-30 unités de glucose et avec un poids moléculaire très élevé (5000-30 000 kg / mol).

L'Amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon. L'amidon de maïs renferme 28% d'amylose et 72% d'Amylopectine[12].

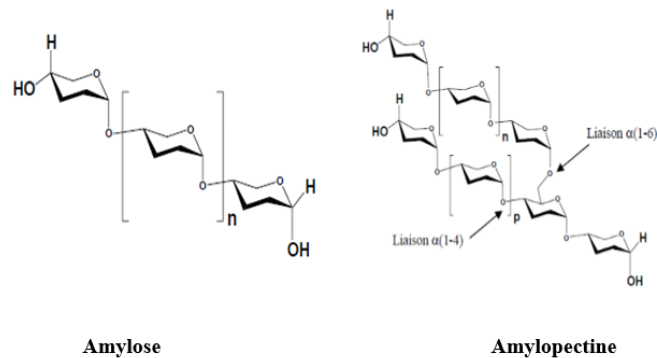


Figure 11:Structure chimique de l'Amylose et de l'Amylopectine [12]

II.6.3. Propriété de l'amidon

II.6.3.1. Propriétés hydro thermiques : L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydro thermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. L'amidon est insoluble dans l'eau à température ambiante, mais très soluble à haute température. A température ambiante, l'humidité relative de l'air influence la cristallinité, indiquant par-là la perméabilité du grain vis-à-vis de l'eau (phénomène de sorption). A une température supérieure à 60 °C, le phénomène d'empesage (gélatinisation) intervient. Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon [25].

II.6.3.2. L'hydrolyse : Les enzymes qui cassent ou hydrolysent l'amidon en sucres simples sont connues sous le nom d'amylases. L' α -amylase, qui agit au hasard sur la chaîne macromoléculaire, est présente dans les plantes et dans les animaux. La salive humaine est riche en amylase, et le pancréas aussi sécrète l'enzyme. La β -amylase, qui agit à partir de l'extrémité non réductrice de la chaîne, coupe l'amidon en unités maltose, un disaccharide. Ce procédé est aussi employé pour le brassage. La γ -amylase (ou amyloglucosidase ou encore glucoamylase) coupe la chaîne à la dernière liaison glucosidique α à l'extrémité non réductrice, et conduit au monosaccharide glucose. La γ -amylase scinde aussi les liaisons $\alpha 1, 6$ [25].

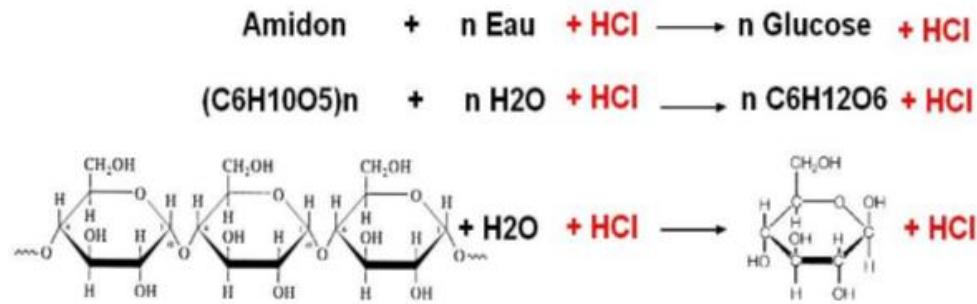


Figure 12: Réactions d'hydrolyse de l'amidon [25].

II.6.4. Source d'amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes. On le retrouve dans du maïs, pommes de terre, les céréales et le riz. Dans les cellules végétales, l'amidon est stocké dans des particules insolubles partiellement cristallines appelées grains d'amidon. Intrinsèquement, l'amidon ne possède pas de bonnes propriétés mécaniques à la rupture et doit être au préalable plastifié ou formulé avec différents additifs.

II.6.5. Traitement d'amidon : Après extraction, la suspension d'amidon peut être séchée, précuite ou soumise à des traitements chimiques, ce qui aboutit à différents types d'amidons (**figure 13**). Ces amidons ont des utilisations multiples. Leur choix prend en compte la compatibilité avec le milieu, les traitements thermiques et mécaniques, les propriétés recherchées, mais aussi la législation en vigueur.

C'est ainsi que les amidons réticulés sont utilisés dans les sauces épaisses telles que le Ketchup. Le niveau d'épaississement souhaité est obtenu en jouant sur le degré de réticulation en fonction du pH, des contraintes de process (traitement thermique et cisaillement). Dans le cas des sauces émulsionnées, l'octényle succinate d'amidon est utilisé pour ses propriétés hydrophiles et hydrophobes. Les amidons natifs (féculé de pommes) sont utilisés en charcuterie, pour améliorer la texture, la rétention d'eau et la stabilité du produit fini. L'amidon pré-gélatinisé est utilisé dans les produits tels que les snacks extrudés pour favoriser l'expansion, la conservation de la forme et la croustillance et aussi dans les préparations instantanées. L'amidon fluidifié pour sa part est plus sollicité en confiserie pour assurer la texture de la gomme et sa stabilité [26].

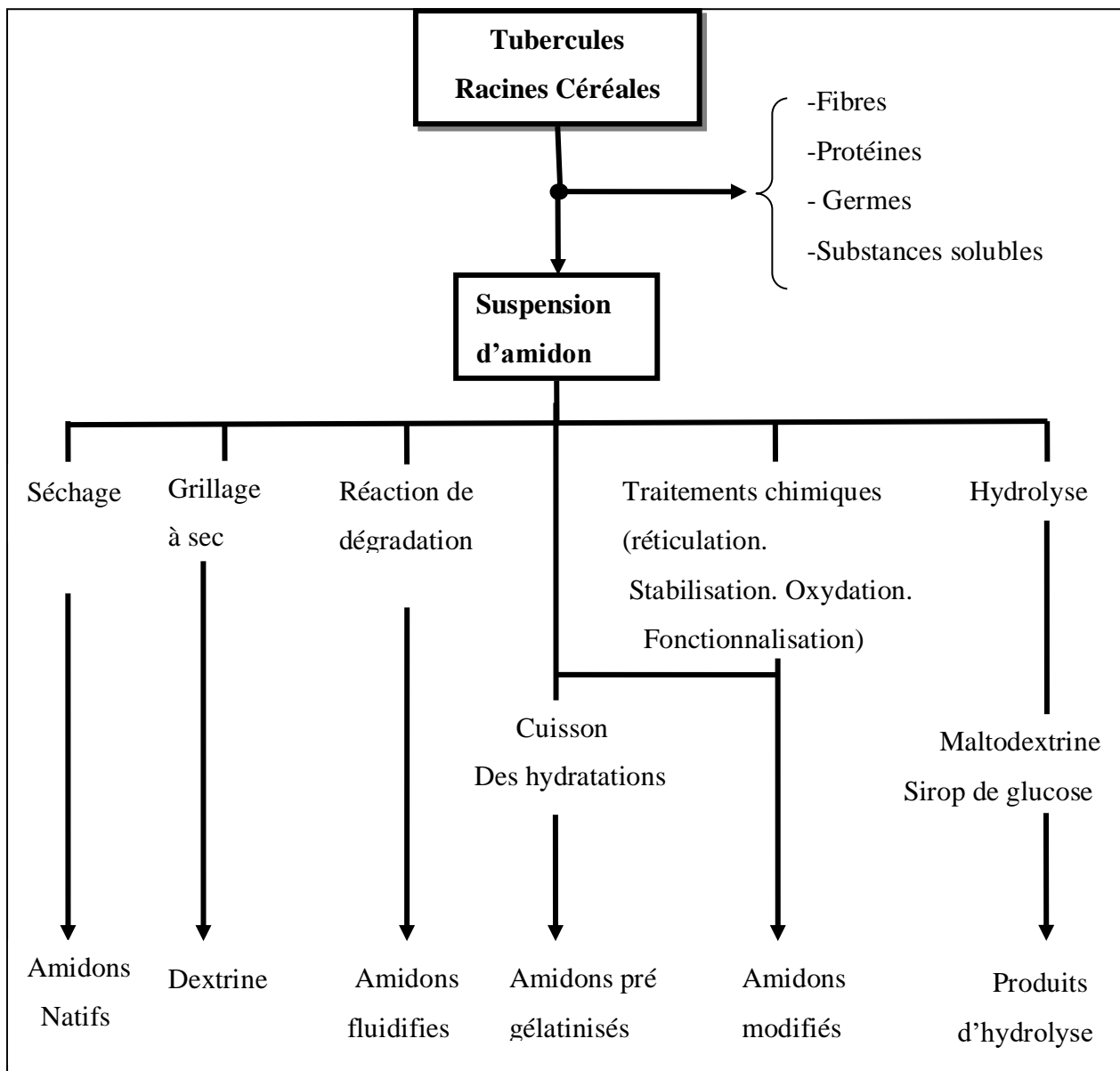


Figure 13 : Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements[26]

II.6.6. Application de l'amidon : Les débouchés industriels de l'amidon sont essentiellement l'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries l'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables [27, 28].

Le secteur industriel de l'amidon connaît actuellement un renouveau. La majeure partie du secteur de l'amidon était consacrée aux plantes céréalières, et plus particulièrement au

maïs et au blé. L'intérêt grandissant pour une alimentation sans gluten, végétarienne et sans Organismes Génétiquement Modifiés (OGMs) de certaines populations a toutefois amené une diversification des sources d'amidon, comme la pomme de terre ou le manioc. Bien que l'agro- alimentaire représente la majeure partie du secteur industriel de l'amidon celui-ci est aussi utilisé dans d'autres domaines [29].

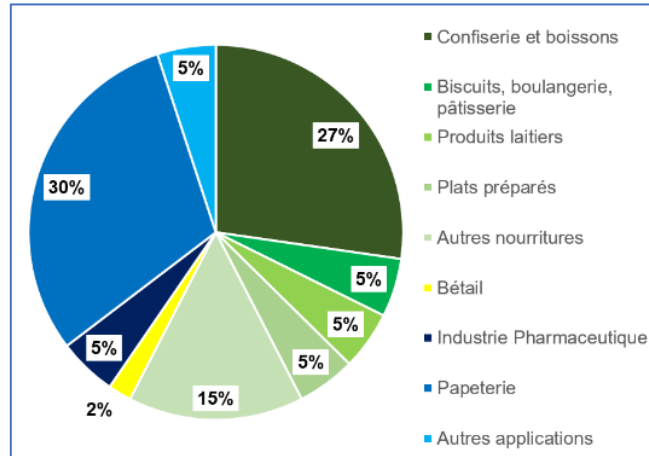


Figure 14: Utilisation de l'amidon en Europe (2018).

Chapitre II : Généralités sur les huiles essentielles

Chapitre II : Généralités sur les huiles essentielles

II.1. Définition

Ce sont des substances huileuses, volatiles, d'odeur et de saveurs généralement fortes, extraites à partir des différentes parties de certaines plantes aromatiques, par les méthodes de distillation, par enfleurage, par expression, par solvant ou par d'autres méthodes. Les huiles essentielles (HE) (essences ou huiles volatiles) sont «des produits de compositions généralement assez complexes renfermant des principes actifs volatils contenus dans les végétaux et plus ou moins modifiés au cours de la préparation ». La norme française AFNOR NF T75-006 définit l'huile essentielle comme : «un produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques et qui sont séparés de la phase aqueuse par procédés physiques » [30].

II.2. Répartition, localisation

Tous les organes végétaux, y compris les fleurs (bergamote), les feuilles (eucalyptus, laurier), les racines (vétiver), les écorces (cannelier), les fruits (anis, agrumes, badiane), les grains (muscade), les rhizomes (gingembre) et le bois (bois de rose), peuvent produire des huiles essentielles. Par conséquent, la composition des HEs peut varier en fonction de l'organe [31]. La production des HEs est largement répartie dans de nombreuses familles du règne végétal, dont les Myrtacées, Lauracées, Astéracées, Apiécées, Rutacées et Lamiacées,...ect.

La quantité d'huiles essentielles produites par les plantes est faible, ce qui se traduit par des rendements d'extraction extrêmement bas, souvent inférieurs à 2 %. Il existe cependant des cas particuliers, comme le clou de girofle qui peut atteindre plus de 15 %. Les structures anatomiques spécifiquement spécialisées dans la séquestration des huiles essentielles sont extrêmement diverses. Il peut s'agir de poches séquestrâtes (comme chez les Myrtacées ou les Aurantiacées), de pores séquestrant (comme chez les Conifères et les Apiécées), d'huiles séquestrâtes (comme chez les Lamiacées et les Astéracées), de cellules isolées séquestrâtes (comme chez les Lauracées, les Magnoliacées...).

II.3. Propriétés des huiles essentielles

II.3.1. Propriétés physiques : Liquides à température ambiante, les huiles essentielles sont volatiles, ce qui les différencie des huiles fixes. Elles ne sont que très rarement colorées. Leur densité est en général inférieure à celle de l'eau (les huiles essentielles de saffron, de girofle ou de cannelle constituent des exceptions). Elles ont un indice de réfraction élevé et la plupart dévient la lumière polarisée. Solubles dans les solvants organiques usuels, elles sont liposolubles. Entraînables à la vapeur d'eau, elles sont très peu solubles dans l'eau ; elles le sont toutefois suffisamment pour communiquer à celle-ci une odeur nette (on parle d'eau aromatique) [32, 33].

II.3.2. Propriétés chimiques : Ce sont des mélanges complexes, composés d'extrême variables de constituants qui appartiennent à deux groupes, les terpénoïdes et les composés aromatiques [34]. Ils sont caractérisés par :

- La présence de squelette hydrocarboné, le nombre d'atomes de carbone étant compris entre 5 et 22 (le plus souvent 10 ou 15).
 - La présence des essences et d'une résine dissoute dans l'essence.
 - La présence de trois groupes des HEs : les HEs hydrocarbonées, les HEs oxygénées et les HEs sulfurées.
- Un changement d'état, car elles s'oxydent aisément à la lumière et se résinifient en absorbant de l'oxygène, modification de leurs odeurs, leur point d'ébullition augmente et leur solubilité diminue.
 - Elles se combinent avec l'eau pour constituer des hydrates.

II.3.3. Propriétés anti-infectieuses

➤ **Antibactérienne :** Les molécules aromatiques possédant l'activité antibactérienne la plus importante sont les phénols contenus par exemple dans l'huile essentielle de clou de girofle, d'origan ou de thym.

➤ **Antivirale :** Les virus sont assez sensibles aux huiles essentielles à phénol et à monoterpène. Nous pouvons citer l'huile essentielle de Ravintsara ou l'huile essentielle de Cannelle.

➤ **Antifongique :** Par exemple, les huiles essentielles de cannelle, de clou de girofle ou de niaouli sont des antifongiques.

➤ **Antiparasitaire :** Les molécules aromatiques possédant des phénols ont une action puissante contre les parasites. Le thym à linalol, la sarriette des montagnes sont d'excellentes huiles essentielles antiparasitaires.

➤ **Antiseptique :** Les propriétés antiseptiques et désinfectantes sont souvent retrouvées dans les huiles essentielles possédant des fonctions aldéhydes ou des terpènes comme l'huile essentielle d'Eucalyptus radiata.

➤ **Insecticide :** comme le citronellal contenu dans l'Eucalyptus citronné ou la citronnelle.

II.3.4. Anti-inflammatoire : Les huiles essentielles contenant des aldéhydes sont dotées de propriétés qui en font des agents anti-inflammatoires efficaces [35]. Ainsi, les huiles essentielles riches de cette catégorie sont largement utilisées par voie interne ou locale dans le traitement des problèmes articulaires inflammatoires. Les huiles essentielles d'Eucalyptus citronné, de Géranium, de Gingembre et de Giroflier possèdent de puissantes propriétés anti-inflammatoires [36].

II.3.5. Régulatrice du système nerveux

➤ **Calmantes, anxiolytiques :** Les aldéhydes type citrals contenu par exemple dans l'huile essentielle de Mélisse ou celle de Verveine citronnée favorisent la détente et le sommeil.

➤ **Analgésiques, antalgiques :** Les huiles essentielles les plus connues pour leur action antalgiques sont les huiles essentielles d'Eucalyptus citronné, de Gingembre, de Lavande vraie. [31]

II.4. Toxicité des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des composés puissants et extrêmement performants. Elles constituent une source inépuisable de remèdes naturels. Cependant, la recherche scientifique indique que les huiles essentielles peuvent être quelque peu dangereuses et que ce ne sont pas des produits qui peuvent être utilisés sans risque. Cependant, il est important de garder à l'esprit que cela varie en fonction de la voie d'exposition et du dosage [37]. Bien que naturelles, les huiles essentielles sont loin d'être sans risque, et il est important de prendre en compte le concept d'"efficacité-toxicité" car tout produit chimique thérapeutiquement efficace comporte un risque de toxicité.

Il n'est jamais bon de faire un surdosage, car toute substance peut être toxique à des doses élevées ou répétées, selon *Englebin M* [38], les huiles essentielles sont des substances très puissantes et dangereuses si la posologie recommandée et la durée d'utilisation ne sont pas respectées. Il est également important de comprendre qu'une durée trop longue provoque l'inversion des effets et l'apparition d'effets secondaires indésirables, donc il est préférable de consulter un professionnel de la santé qualifié ou un aromathérapeute avant d'utiliser des huiles essentielles, en particulier si vous envisagez une utilisation interne ou prolongée.



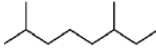
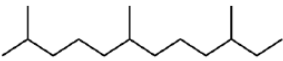
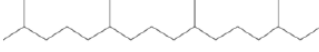
II.5. Compositions chimiques

Comme toute substance, les huiles essentielles ont une composition très variée et chimiquement déterminable. Il existe des milliers de composants isolés et il reste encore beaucoup à apprendre à leur sujet. Ces composants appartiennent presque exclusivement à deux groupes d'origine biogénétique unique : le groupe des terpènes (composés terpéniques) et le groupe des composés aromatiques dérivés du phénylpropane. Ils peuvent également contenir une variété de sous-produits de dégradation qui impliquent des constituants non volatils [30].

II.5.1. Composés terpéniques

La plus grande catégorie de produits naturels, les terpènes, comprend près de 30 000 composés différents. Les composés terpéniques sont constitués d'une ou plusieurs unités isopréniques, qui sont des unités constituées de cinq carbones. Les terpènes peuvent remplir diverses fonctions chimiques dans la nature, notamment celles d'alcools, d'oxydes, d'aldéhydes, de cétones, d'acides carboxyliques et d'esters [39].

Tableau 1: Parents hydrocarbonés des terpènes des huiles essentielles [39]

Hémiterpènes C5	 2-méthyl butane	 2-méthyl-1,3 butadiène (isoprène)
Monoterpènes C10	 2,6- diméthyl octane	
Sésquiterpène C15	 2, 6,10 – triméthyl dodécane (farmésane)	
Diterpènes C20	 2, 6, 10,14 – tetraméthyl heptadécane	

➤ **Les monoterpènes** : Plus de 1500 mono terpènes, résultant de la fusion de deux unités isoprènes ont été décrits. Les mono terpènes peuvent être : linéaires (acycliques), ou cycliques (mono, bi ou tricycliques) [39].

➤ **Sesquiterpènes** : Le nombre de molécules sesquiterpéniques connues n'a cessé de croître, depuis l'isolement du cadinène et du caryophyllène par Wallach à la fin du XIXe siècle. Il s'agit de la classe la plus diversifiée des terpènes, avec plus de 10 000 molécules connues jusqu'à ce jour. Ce sont des dérivés du 2, 6, 10-triméthylododécane ou farnésane, et ils présentent une très grande variété de squelettes [39].

II.5.2. Composés aromatiques

Les huiles essentielles renferment aussi des composés aromatiques dérivés du phénylpropane (C₆-C₃), mais qui sont beaucoup moins fréquents que les terpènes. Ce sont très souvent des allyl-propenyl, phénols, parfois des aldéhydes tels que l'anéthole, anisaldehyde, estragole, mais aussi de celles du Girofle (eugénol), de la Muscade (safrol, eugénol), de l'Estragon (eugénol), du Basilic (eugénol), ou des Cannelles (cinnamaldéhyde eugénol safrol). On peut également, rencontrer dans les huiles essentielles des composés en C₆-C₁ comme la vanilline (assez fréquente) ou comme l'anthranilate de méthyle, les lactones dérivées des cinnamiques [30].

II.5.3. Composés d'origines diverses

Ces composés entrent également dans la constitution des huiles essentielles mais en faible proportion. Il s'agit de produits issus de la dégradation des acides gras et des terpènes. Des composés azotés et soufrés peuvent également se rencontrer dans les huiles essentielles mais d'une manière très rare ; signale que le composé soufré le plus rencontré est l'allyle-isothiocyanate issu de la dégradation d'un glucoside sinigroside qui se trouve dans les graines de Moutarde noire. Ce composé est incolore, fluide et de saveur piquante. Certaines plantes aromatiques produisent des huiles essentielles dont les composés terpéniques renferment l'élément nitrogène. Parmi ces composés on cite l'indole, extrait de l'huile essentielle de Citron et des fleurs de Jasmin. Signalons enfin que, dans les Concrètes, il n'est pas rare de trouver des produits de masse moléculaire plus importante, non entraînés à la vapeur d'eau, mais extractibles par les solvants : homologues des phényles propanes, di terpènes, ...etc. [31]

II.6. Procédés d'extraction des huiles essentielles

Il existe différentes méthodes d'extraction des huiles essentielles. La méthode la plus efficace à utiliser dépend du type de matériel végétal à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire, du mode d'utilisation de l'extrait et de l'arôme de départ tout au long de l'extraction [40]. Les principales méthodes d'extraction sont :

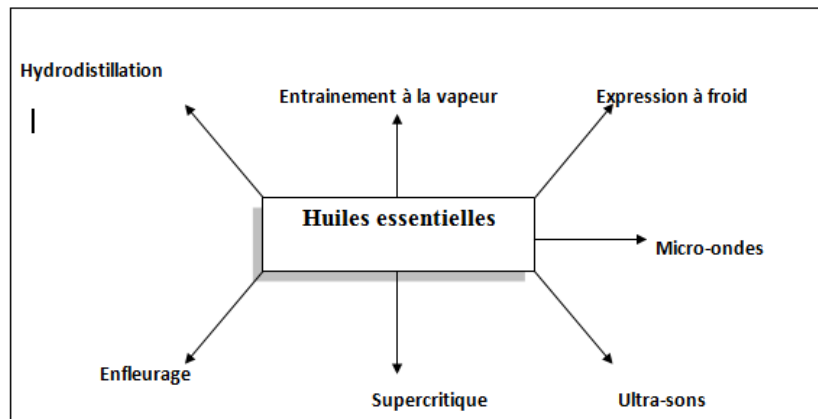


Figure 15 : Méthodes d'extraction des huiles essentielles [41].

II.6.1. Hydrodistillation : Elle consiste à émerger directement la matière végétale à traiter dans un ballon rempli d'eau qui est ensuite porté à l'ébullition, les vapeurs hétérogènes sont condensées sur la première surface et les huiles essentielles sont séparées par différences de densité [36] (Figure 16).

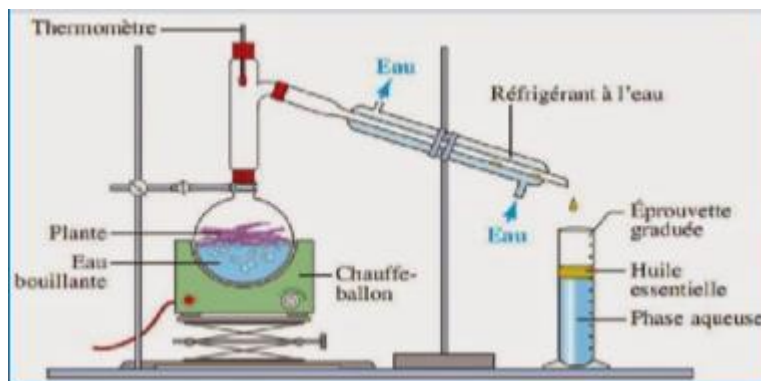


Figure 16: Montage d'hydrodistillation [36].

II.6.2. Extraction par entrainement à la vapeur d'eau : Cette méthode ne met pas en contact direct l'eau et le matériel végétal à traiter, contrairement à l'Hydrodistillation. Le matériel végétal situé au-dessus d'une grille est vaporisé par l'eau qui l'alimente. Le matériel situé au-dessus d'une grille est traversé par la vapeur d'eau fournie par une chaudière. Les cellules se rompent et libèrent l'huile essentielle lors du passage de la vapeur d'eau, qui se vaporise sous l'effet de la chaleur pour créer un mélange aqueux d'eau et d'huile essentielle. Le mélange est ensuite envoyé au condenseur et à l'essencier avant d'être divisé en une phase aqueuse et une phase organique [42].

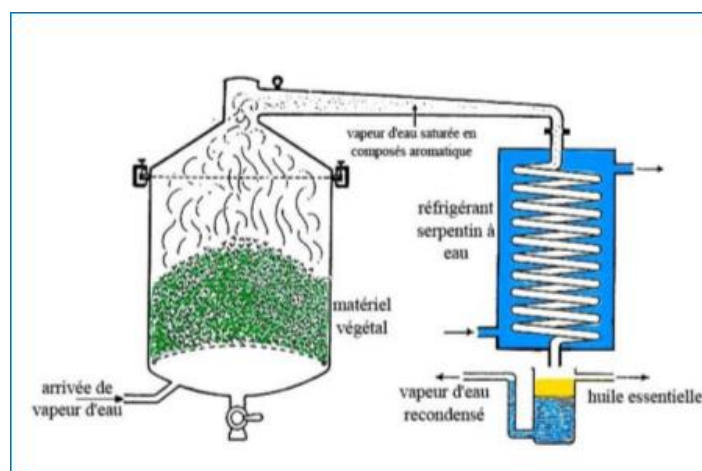


Figure 17 : Entrainement à la vapeur d'eau.

II.6.3. L'expression à froid : Cette technique est la plus simple, mais ne s'applique qu'aux agrumes dont l'écorce des fruits comporte des poches sécrétrices d'essences. Cela concerne les citrus (orange, citron, mandarine, ...). Cette méthode se fait sans chauffage et consiste à dilacérer (briser mécaniquement) les péricarpes ou « zestes » en y exerçant une forte pression à l'aide d'une presse hydraulique. Cela permet de faire sortir l'essence contenue dans les sacs oléifères, qui tapissent l'écorce du fruit, et de récupérer cette dernière par un procédé physique. [43]



Figure 18 : Dispositif de l'expression à froid

II.6.4. Extraction par micro-ondes : Une nouvelle technique appelée extraction assistée par micro-ondes combine l'utilisation des micro-ondes avec d'autres méthodes conventionnelles. Elle consiste à chauffer le matériel végétal avec des micro-ondes dans une petite chambre tout en réduisant progressivement la pression à l'intérieur. La vapeur d'eau produite par l'eau de la plante aspire les composés volatils. Cette technique présente un certain nombre d'avantages, notamment la réduction du temps d'extraction, l'utilisation de faibles quantités de solvant et une grande efficacité d'extraction [31].

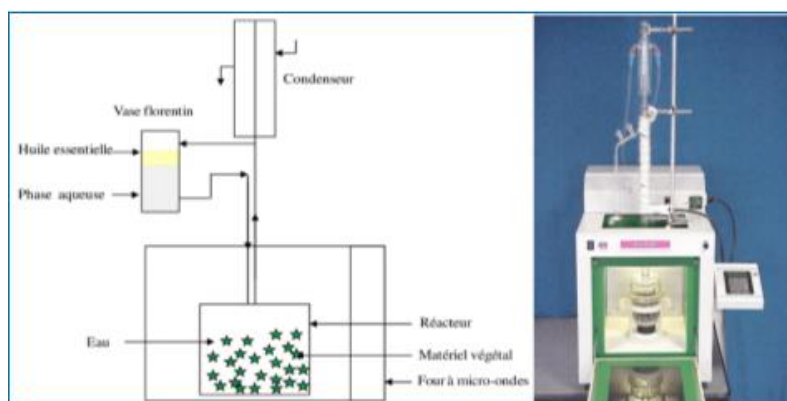


Figure 19 : Montage d'extraction assistée par micro-onde [31]

II.6.5. Extraction par ultrason : La méthode développée qui offre une grande reproductibilité en peu de temps - trois fois plus rapide qu'une simple extraction par solvant - est l'extraction de composés bioactifs par ultrasons (20-100 kHz). Cette méthode a été développée principalement pour l'extraction de molécules spécifiques d'intérêt thérapeutique, bien qu'elle puisse également être utilisée pour extraire des composés aromatiques ou des essences de plantes [44].

Pendant la sonication, les ondes sonores utilisées induisent des vibrations mécaniques dans le solide, le liquide ou le gaz, à travers une succession de phases d'expansion et de compression, comme au cours d'un phénomène de cavitation. Les bulles, formées par l'expansion, vont se développer puis dégonfler. Si ces bulles se situent près d'une surface solide, alors le dégonflement sera asymétrique, ce qui produira des jets de liquide ultra-rapides [44].

Les micro-cavitations, générées par ultrasons, désorganisent la structure des parois végétales, notamment les zones cristallines cellulosiques. Les ultrasons favorisent la diffusion et peuvent modifier l'ordre de distillation, des constituants des huiles essentielles. L'avantage essentiel de ce procédé est la réduction considérable de la durée d'extraction, l'augmentation le rendement en extrait et de faciliter l'extraction de molécules thermosensibles [30].

II.6.6. Extraction au fluide supercritique : L'extraction au fluide supercritique consiste à comprimer le dioxyde de carbone à des pressions et à des températures au-delà de son point critique ($P=72.8$ bars et $T= 31.1^{\circ}\text{C}$). Le fluide ainsi obtenu traverse le produit à traiter et le charge en composé à extraire ensuite, il est détendu et passe en phase gazeuse et finalement se sépare du composé extrait. L'extraction des huiles essentielles par le CO_2 supercritique fournit des huiles de très bonne qualité et en temps d'extraction relativement court par rapport aux méthodes classiques. Précisons aussi que cette méthode est utilisée maintenant pour préparer des extraits d'épices (gingembre, paprika, céleri), des arômes (thé noir, bois de chêne fumé) et des essences végétales pures et que les produits obtenus par cette technique ont une composition proche de celle des produits naturels et ne comportent aucune trace résiduelle de solvant, contrairement à ce que l'on peut obtenir avec des solvants ordinaires[30]

II.6.7. Extraction par enfleurage : La technique d'extraction est utilisée pour traiter les parties délicates des plantes, telles que les fleurs, qui sont très sensibles aux effets de la température. En utilisant la liposolubilité des composants odorants de la plante dans les graisses animales. L'idée est de mettre les fleurs en contact avec la graisse animale afin de saturer la graisse avec le parfum de la plante. Le résultat final est une pommade qui est ensuite évaporé sous pression réduite par un solvant. En ce qui concerne la méthode, il existe deux processus distincts : l'enfleurage, dans lequel la saturation de la graisse corporelle se fait par diffusion de l'arôme à température ambiante, et la digestion, qui a lieu à haute température et implique l'immersion des organes végétaux dans la graisse corporelle [31].

II.7. Facteurs de variabilité des huiles essentielles

Il existe beaucoup de facteurs externes pouvant influencer la composition chimique de l'huile essentielle. La température, le taux d'humidité, la durée d'ensoleillement, la composition du sol sont autant des facteurs d'ordre environnemental susceptibles d'exercer des modifications chimiques. Les études portant sur la variation de la composition chimique des huiles en fonction du cycle circadien et des saisons sont nombreuses. L'heure de la récolte du matériel végétal ainsi que le moment dans l'année sont aussi des facteurs importants.

Le rendement et le contenu chimique des huiles essentielles diffèrent selon la méthode d'extraction. La composition et le temps de séchage ont un impact sur le rendement. Ces facteurs peuvent affecter la concentration de l'huile essentielle en plus de la composition. Par exemple, lorsque la température est élevée, la teneur en huile essentielle des agrumes augmente [31].

II.8. Domaines d'application

Les huiles essentielles sont utilisées dans diverses industries, principalement dans les industries des cosmétiques et des parfums, ainsi que dans les industries alimentaires et pharmaceutiques et dans l'industrie agroalimentaire. En raison de la présence de composants aux propriétés antimicrobiennes et antioxydants. Les HEs sont utilisées comme arômes alimentaires naturels, agents de conservation des aliments. Elles sont utilisées en aromathérapie pour traiter les maladies infectieuses d'origine bactérienne ou fongique, et pour réaliser des préparations désodorisantes. La nature volatile de ces huiles permet d'envisager leur utilisation comme agents de conservation pour le contrôle de la qualité hygiénique de l'air des systèmes de climatisation, en particulier dans les environnements hospitaliers [45]. Cela aurait un impact positif sur le niveau de qualité de l'air dans les espaces.

II.8.1. Agro-alimentaire : Certaines sont utilisées naturelle (épices et aromates), d'autres sous forme d'HEs, encapsulés ou complexés. Pour assurer la conservation des aliments, le développement de nouvelles pratiques culinaires, le goût exotisme et les qualités gustatives, une rapide augmentation de la consommation de ce type de produits a vu le jour. On note leurs intégrations dans : les boissons non alcooliques, les confiseries, les produits laitiers ou carnés, les soupes, les sauces, les snacks, les boulangeries, ainsi que la nutrition animale [36].

II.8.2. Parfumeries et cosmétiques : En raison de leurs propriétés antimicrobiennes, qui leur permettent de prolonger la durée de conservation du produit, les huiles essentielles sont utilisées comme conservateurs dans l'industrie des parfums et des cosmétiques. Cependant, elles sont surtout utilisées pour leurs propriétés aromatiques, notamment dans la création de parfums, de produits de soins personnels et de produits d'entretien ménagé [31]. A noter que le terme " huile essentielle " n'est pas souvent utilisé, ce sont les mots " arôme " ou " parfum " qui sont exigés par le Code de la santé publique [46]. Il est également possible qu'elle prenne la forme d'une concrète, d'une absolue, ainsi que d'un ou plusieurs extraits constitutifs d'une huile essentielle, comme le limonène.

II.8.3. Pharmacie : Depuis des milliers d'années, les hommes utilisent les huiles essentielles et, plus communément, les plantes aromatiques pour se soigner [47]. Il est essentiel de faire la distinction entre les utilisations traditionnelles des huiles essentielles, où elles sont employées à des fins thérapeutiques, et les utilisations qu'en fait l'industrie pharmaceutique. L'industrie pharmaceutique utilise également les huiles essentielles dans une variété toujours plus grande de produits (dentifrices, complexes à vaporiser, pastilles, gélules, etc : Anis, Eucalyptus, Girofle de Girofle, Fleur d'Oranger Ambré, Lavande, Menthe poivrée et Thym. Leurs caractéristiques pharmacologiques leur permettent d'être utilisées à des fins médicales.

II.8.4. Domaine médical : L'utilisation des huiles essentielles en thérapie est liée à leurs propriétés pharmacodynamiques variées et souvent marquées. Certaines plantes à huiles essentielles sont eupeptiques et carminatives (elles régulent la digestion), tandis que d'autres agissent comme des stimulants du système nerveux central et peuvent provoquer des convulsions à fortes doses. Les antiseptiques sont le plus souvent utilisés dans le traitement des maladies respiratoires et urogénitales. Leurs activités antispasmodiques, cholérétiques, stomachiques et vermifuges ne sont plus à démontrer. Les huiles essentielles de thym et de romarin ont été utilisées pour traiter plusieurs problèmes respiratoires ainsi que la fatigue, les maux de tête et les douleurs musculaires et articulaires [48].

II.9. Identification de la plante à utiliser *Eucalyptus globulus*

II.9.1. *Eucalyptus globulus*

L'*Eucalyptus globulus*, appelé aussi Gommier bleu de Tasmanie, a été découvert en 1792 par le botaniste français La Billardiere. C'est un arbre originaire de Tasmanie (Australie). Le docteur Muller (1825-1896), directeur du jardin botanique de Melbourne, a été le premier à le décrire dans son ouvrage *Fragmenta photographia Australiae*. Aujourd'hui, l'*Eucalyptus globulus* est cultivé dans le bassin méditerranéen et en Chine où il est utilisé pour fabriquer de la pâte à papier.

II.9.2. Description

L'*Eucalyptus globulus*, de la famille des Myrtacées, est un très grand arbre, il fait en moyenne 30 à 60 mètres de haut. Son tronc est droit, lisse, grisâtre et fait jusqu'à 1,5 mètre de diamètre [49]. Son écorce se détache facilement en longues bandes [50] (**Figure 20**).



Figure 20 :L'arbre d'*Eucalyptus globulus* et son écorces

Les feuilles seront vertes, oblongues, alternes, étroites, effilées aux extrémités et mesurent 7 à 15 centimètres de long sur 0,7 à 1,5 de large. Les feuilles ont une nervure principale surtout distincte sur la face inférieure. Le froissement de ces feuilles va libérer une odeur fortement citronnée due à la présence en grande quantité de citronellal [51]. Le fruit est une capsule anguleuse du calice, il renferme deux types de graines et mesure 1,5 à 2,5 cm de diamètre et a une capsule très dure. De nombreuses petites graines s'échappent par des valves qui s'ouvrent sur le dessus du fruit [52, 53, 50]. Les fleurs ont une inflorescence en forme de

corymbe. Elles sont regroupées par 10 à 20, de couleur jaune crème. Les fleurs donneront naissance à des fruits sous forme de capsules [51] (**Figure 21**).



Figure 21 : a). Feuilles adultes b). Les fruits c). Les fleurs de l'eucalyptus globulus

II.9.3. Etude botanique

La classification scientifique réalisée par l'AGP (AngiospermsPhylogeny Group) sur le genre Eucalyptus a permis de déterminer la systématique suivante [54].

Règne : Plantae

Sous règne : Angiosperms

Classe : Eudicots

Sous classe : Rosidae

Ordre : Myrtales

Famille : Myrtaceae

Genre : Eucalyptus

Espèce : Eucalyptus globulus

Nom botanique : Eucalyptus globulus, Labill.

II.9.4. Répartition géographique : L'eucalyptus est originaire d'Australie, d'Indonésie et de l'île de Tasmanie. Il a été progressivement introduit dans d'autres régions du monde, notamment en Californie, au Brésil, en Afrique du Nord, au Portugal et en Afrique australe. Il a été utilisé pour la première fois en Algérie en 1857 pour drainer les terres dans les zones touchées par le paludisme [40].

II.9.5. Composition chimique

L'huile essentielle d'eucalyptus globulus est constituée principalement de :

- Oxydes terpéniques : 1,8-cinéole ;
- Monoterpènes : alpha-pinène, limonène, gamma-terpinène, paracymène
- Sesquiterpènes: aromadendrène ;
- Sesquiterpénols : globulol, lédol)
- Flavonoïdes : quercétine, myricétine, kaempférol et rutine).
- Tanins [52].

II.9.6. Utilisation

L'eucalyptus est utilisé depuis longtemps comme antiseptique respiratoire et anti-infectieux. Il est recommandé dans le traitement de la toux, des bronchites, des gripes et des affections pulmonaires, et il est utilisé pour traiter les infections aiguës et chroniques des voies respiratoires supérieures, ce qui le rend efficace dans le traitement des érythèmes et des maux de gorge [55]. Il soulage les rhumatismes, les courbatures, les névralgies et les affections cutanées à base de bactéries.

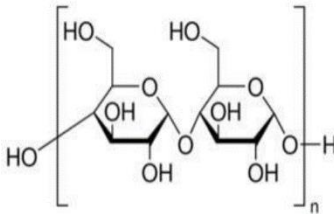
Chapitre III : Matériels et méthodes

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Matériels

III.1.1. L'amidon : L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon de maïs commercialisé, fourni par la maizerie de maghnia (Algérie), a été utilisé comme matière première pour la préparation des films amidon / HE. Sa structure chimique et ces principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le **tableau 2**.

Tableau 2:Principales caractéristiques physicochimiques de l'amidon [56]

Propriétés	Valeurs	Structure chimique
Grade	ACS réactif	
Résidu, ign	≤ 0.5%	
PH	5-7 (25°C, 2% en solution)	
Points de fusion	256 - 258°C	
Solubilité	H ₂ O, HO	

III.1.2. Glycérol : Le glycérol utilisé est fournie par Sigma-Aldrich de N° de CAS: 65-81, Il est utilisé comme plastifiant, ses caractéristiques sont énumérées sur le **tableau 3**.

Tableau 3: Les caractéristiques du glycérol. [57]

Caractéristiques	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	Points de fusion (°C)	Points d'ébullition (°C)
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	92.09	1.23	18-20	290

III.1.3. Feuilles d'eucalyptus globulus : Les feuilles d'Eucalyptus globulus de la famille Myrtaceae ont été récoltées le mois de mars au niveau de notre résidence universitaire « 19 mai 1956 » dans la willaya de Bejaia. Après les avoir lavée, séchée à la l'ambre puis découpé en petit morceau, Ces dernières ont été broyées et stockées à l'abri de la lumière jusqu'à leur ultérieur utilisation.

III.1.4. Le 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyle (DPPH)

Le test DPPH mesure l'activité antioxydant des composés capables de transférer des atomes d'hydrogène. Le composé (DPPH• est un cation radical coloré et stable de couleur pourpre qui montre un maximum d'absorbance à 517 nm. Les composés antioxydants, qui

sont capables de transférer un électron à DPPD^{•+}, provoquent une décoloration de la solution. Cette réaction est rapide et proportionnelle à la capacité antioxydant de l'échantillon. Le DPPH utilisé a été fournie par le laboratoire de microbiologie alimentaire de la faculté SNV de l'université de Bejaia.

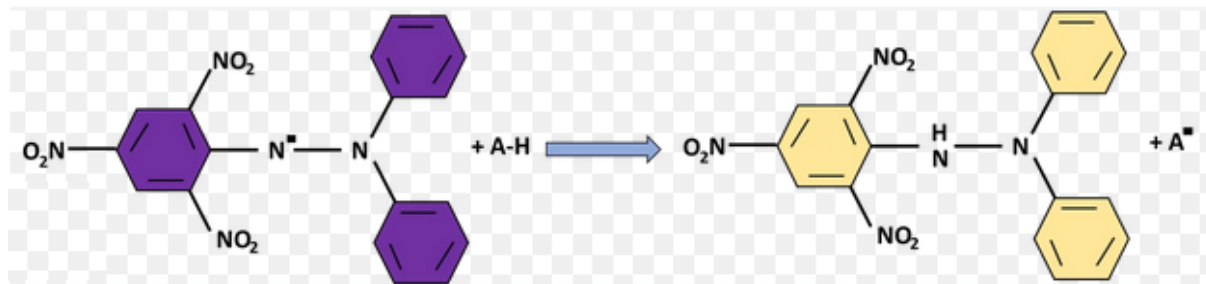


Figure 22 : Réaction et réduction du 2,2-diphényl-1-picrylhydrazyle en diphényle picryl hydrazine.

III .1.5. Souches bactériennes

Deux souches bactériennes ont été utilisées, l'une à gram positif *Staphylococcus aureus* (ATCC6538) et l'autre à gram négatif *Escherichia coli* (ATCC25922) et deux types de moisissures *Aspergillus* et *Fusarium*. Ces souches ont été fournies par le laboratoire de microbiologie alimentaire de l'université de Bejaia.

III.2. Méthodes

III.2.1. Extraction de l'huile essentielle Eucalyptus par ultrason

Le protocole d'extraction est effectué en deux étapes.

Première étape : 40g de feuilles d'eucalyptus séchées et découpées ont été immergées dans 400ml d'eau distillée et placées dans un bain à ultrasons. Les conditions de travail ont été réglées de la manière suivante :

- Temps d'extraction : 30 minutes
- Température : 45°C
- La puissance : 80%
- Fréquence : 45 KHz. [58]

Deuxième étape : La séparation des phases a été faite sur la base des différences de densité à l'aide d'une ampoule à décanté. L'huile essentielle récupérée est stockée dans un flacon en verre opaque à l'abri de la lumière et à 4°C.

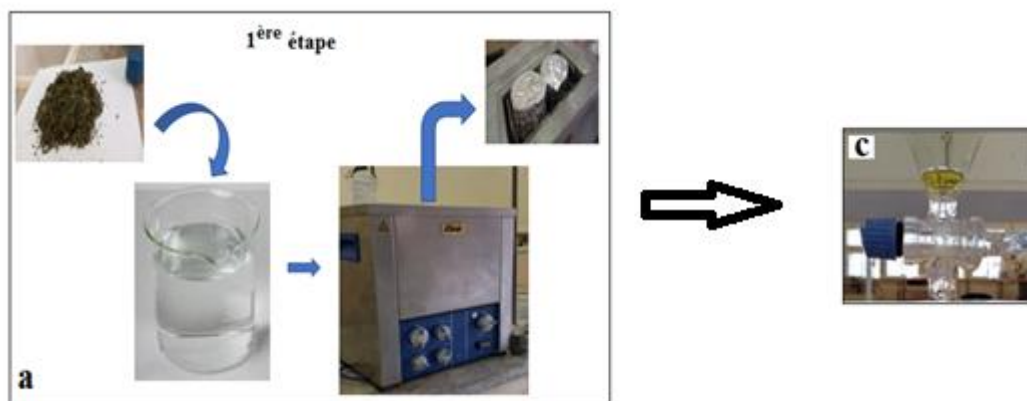


Figure 23 : Procédure d'extraction d'HS d'eucalyptus

III.2.2. Préparation des films

Les films d'amidon vierge, ont été préparés selon le protocole expérimental suivant : 3 g d'amidon ont été ajoutés petit à petit dans 100 ml de l'eau distillée, sous l'effet de l'agitation magnétique à température ambiante pendant environ 10 à 15 minutes pour avoir une bonne dispersion. Puis, le mélange est chauffé au voisinage de 85°C à l'aide d'une plaque chauffante, toujours sous agitation constante jusqu'à la dissolution totale (environ 30min). Ensuite 40% (w/w d'amidon) du glycérol ont été ajoutés, en maintenant le chauffage et l'agitation encore pendant 20 à 30min. Enfin, le mélange refroidi a été versé dans des boîtes de pétries (25ml dans chaque boîte pour avoir des films de même épaisseur). Laisser à l'air libre pendant 24h pour sécher, puis les films ont été récupérés et stockés dans des sachets fermés hermétiquement.

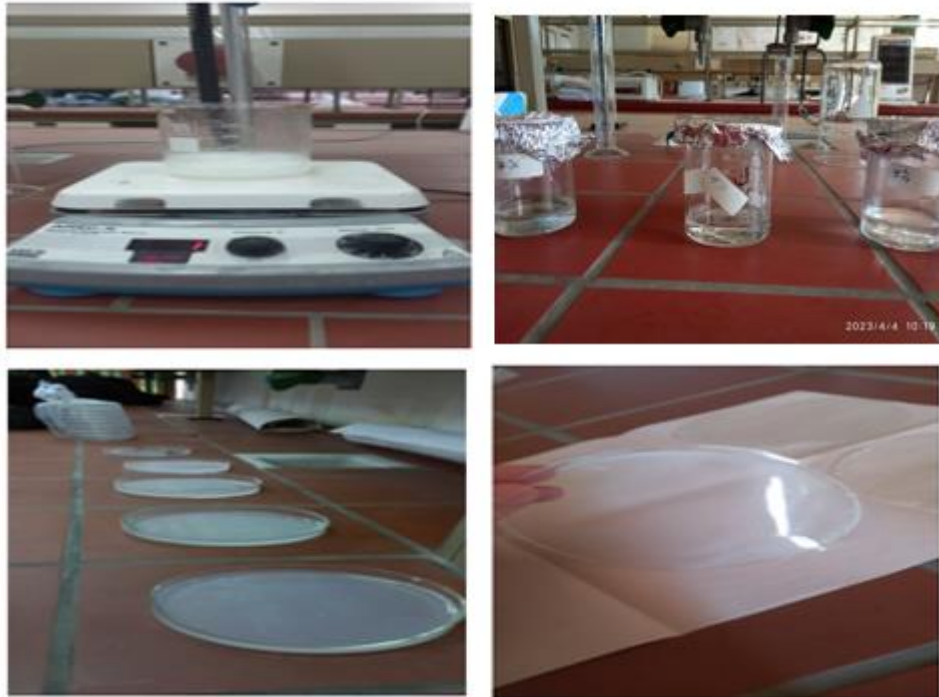


Figure 24. Préparation des films

La même procédure a été utilisée pour la préparation des films amidon /HEE avec l'ajout du tween 80, et des taux différents 3, 5 et 7% de l'HEE, puis homogénéisé dans un bain ultrason pendant 15 min à température ambiante, puissance 100%, fréquence 45 kHz. Le mélange est versé dans des boîtes pétries (20 ml), et laissé sécher pendant 24h à température ambiante puis les films sont récupérés et stockés dans des sachets.

III.3. Technique de caractérisation

III.3.1. Rendement

Le rendement de l'HE est défini comme étant le rapport entre la masse d'HE obtenue et la masse du matériel végétal traitée [4]. Le rendement est exprimé en pourcentage :

$$\text{(R}_{HE}\text{) \%} = \frac{M}{M_s} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

R_{HE} : Rendement en huile essentielle d'eucalyptus.

M : Masse de l'huile essentielle récupérée en g.

M_s : Masse de la matière végétale utilisée en g

III.3.2. Test de gonflement

Les échantillons découpés sous forme carré de 2 x 2 cm ont été séché à l'étuve à 80°C pendant un 6h, de telle sorte à déterminer la masse initiale (M_0), ensuite ils ont été immergés dans 40ml d'eau distillé dans des bécher. Après 24 h les films ont été retirés, essuyés avec du papier absorbant et pesé de nouveau (M_1)

Pour déterminer la masse finale et noté le taux de gonflement.

$$TG (\%) = \frac{M_1 - M_0}{M_0} .100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

III.3.3. Test de solubilité

Trois échantillons sélectionnés de manière aléatoire à partir de chaque film ont d'abord été séchés dans une étuve à 80 °C pendant 6 h pour déterminer la masse initiale de film sec (M_S). Ensuite, chaque échantillon est placé dans des béchers contenant 40 ml d'eau distillée pendant 24 h. Ensuite les films ont été retirés de l'eau, puis séchés à l'étuve à 80 °C pendant 6 h et pesé de nouveau pour avoir la masse du film non dissous (M_{ND}). Le taux de solubilité (TS) du film dans l'eau a été déterminé à partir de l'équation suivante :

$$TS (\%) = \frac{M_S - M_{ND}}{M_S} .100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

III.3.4. Spectroscopie IR

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères. Elle permet notamment l'identification des groupements fonctionnels ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères.

Les films ont été directement testés à température ambiante en mode absorbance réluctance totale atténuée (ATR) horizontale sur un spectrophotomètre de type *SHIMADZU FTIR -8400 S*, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} dans l'intervalle 400-4000 cm^{-1} avec un nombre de scans de 32.



Figure 25. Spectrophotomètre infrarouge

III.3.5. Activité Anti-oxydation

➤ Pour l'huile essentielle de l'eucalyptus

La capacité anti-oxydante d'huile essentielle d'eucalyptus de la menthe, du clou de girofle ainsi que l'ail est réalisée par l'utilisation de 2, 2 diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), il s'agit d'un essai de piégeage des radicaux libres selon le protocole adapté par **L. Chekoul, [58]**.

Préparation de la solution de DPPH (9.85mg de DPPH dans 25 ml d'éthanol), Préparation d'une solution mère d'huile essentielle à 1mg/ml (50 mg d'HE dans 50 ml d'éthanol), ensuite on procède aux dilutions comme suit :

Tube 1 : 0.3 mg/ml : 0.3ml d'HE + 0.7ml d'éthanol = 1ml

Tube 2 : 0.4 mg/ml : 0.4 ml d'HE +0.6 ml d'éthanol = 1 ml

Tube 3 : 0.5 mg/ml : 0.5ml d'HE + 0.05 ml d'éthanol = 1 ml

Tube 4 : 0.7 mg/ml : 0.7 ml d'HE + 0.3 ml d'éthanol

Tube 5 : 1mg/ml ; 1ml d'HE

Dans chaque tube on verse 1 ml d'HE selon les dilutions ci-dessus et 1ml de DPPH respectivement. Les tubes sont légèrement agités, ensuite conservé à l'obscurité pendant 30 minutes à température ambiante puis on mesure l'absorbance à 517 nm (UV-Visible), chaque essai est répété 3 fois. Un contrôle négatif est aussi mesuré (1 ml de la solution DPPH)

Le Pourcentage d'inhibition du DPPH par les échantillons est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ Inhibition} = \frac{A_{\text{control}} - A_{\text{ech}}}{A_{\text{control}}} * 100 \dots\dots\dots(4)$$

IC50 correspond à la concentration en HE permettant la réduction du radical libre du DPPH à 50% est déterminée graphiquement.

➤ **Pour les films amidon/HEE**

Même procédure a été suivie pour les films amidon / HEE, sauf qu'ici on ne fait pas de dilution, la solution DPPH (4.5 mg de DPPH a été dissous dans 100 ml d'éthanol) et la solution des films (100 mg de chaque film ont été dissous dans 5 ml d'éthanol).

III.3.6. L'activité Antibactérienne

a. Préparation de l'inoculum

Les souches cibles sont d'abord repiquées par la méthode de stries sur des boîtes de Pétri contenant la gélose nutritive, puis incubées à 37 °C pendant 18-24 heures pour les bactéries. Une ou plusieurs colonies bien isolées de chaque culture pure sont prélevées et transférées dans 9ml d'eau physiologique afin de préparer une suspension bactérienne de 10^8 unités formant colonie/ml qui correspond au standard McFarland 0.5 ou à des absorbance de 0.08 à 0.1 lue à 600 nm. Pour les moisissures l'incubée a été faite à 25 °C pendant 3-4 jours, La lecture a été effectuée par la mesure de l'absorbance à 540 nm.

b. Préparation de milieu

on fait fondre le milieu de culture Muller-Hinton pour les bactéries et les moisissures dans un bain marie à 95°C, puis on verse aseptiquement dans les boîtes de pétri de 90 mm de diamètre une couche à raison de 20 ml par boîte avec une bonne répétition sur toute la boîte. On laisse refroidir et solidifier légèrement sur la paillasse.

c. Antibiogramme

- L'activité antibactérienne des HE et ainsi les films amidon /HEE est évaluée par la technique de diffusion sur disque selon [59] avec quelque modification. Des disques (D = 6 mm) stériles des films sont déposés à la surface d'une gélose Mueller Hinton (MH) préalablementensemencée par un écouvillon de 10^6 UFC/ml. Les boîtes de Pétri sont incubées à 37 °C pendant 24 heures pour les bactéries, et 25°C pendant 3 à 4 jours pour les moisissures. Des zones d'inhibition autour des disques sont mesurées en millimètres [60]. Il est important d'inscrire (type de gélose, de souche, date de préparation....) sur les boîtes pétris renfermant la gélose et non sur leur couvercle.


Chapitre IV : Résultats et discussion

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Caractères Organoleptiques d'HE d'*Eucalyptus globulus*

Les paramètres organoleptiques de notre huile essentielle aspect, couleur, odeur sont résumés dans le **tableau 4**.

Tableau 4 : Caractéristique organoleptique de l'huile essentielle d'*eucalyptus globulus*

	Aspect	Couleur	Odeur
Notre huile 	Liquide	Jaune foncé	odeur agréable de camphre, fraîche et épicée

IV.2. Taux de rendement

La quantité de l'huile essentielle extraite à partir des feuilles d'*Eucalyptus globulus* par la méthode Ultrason obtenue, nous a permis de calculer le taux rendement de l'extraction. Les feuilles d'*Eucalyptus globulus* se sont révélées riches en huile essentielle avec un rendement très appréciable de 1,69 % bien plus important que celui rapporté par: **Taleb-Toudert, (2015) [61]** qui est de 0.48 %. %, à partir des feuilles d'*eucalyptus globulus*. Ces résultats sont soutenus par l'étude d'*Eucalyptus saligna* du Cameroun, dont le rendement en huile essentielle a été estimé à 0,85 %, par **Tedonkeng (2004) [62]**. Le rendement en huile essentielle est influencé par plusieurs paramètres tels que : la partie de la plante utilisée, l'espèce, la durée d'extraction et le rapport liquide-solide, la technique d'extraction, la température,ect.

IV.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre IRTF du film Amidon pur est représenté sur **la figure 26**. Les bandes d'absorption observées dans l'huile essentiels d'*eucalyptus* extraite par ultrason sont communes à tous les composants, tels que les doubles liaisons, les groupes méthyle et méthylène. On observa une faible bande dans la région des hydroxyles centré à 3460 cm^{-1} qui correspond au groupement OH de l'eau et/ou alcools. La faible intensité de cette bande peut être attribué à la faible concentration des OH de l'eau dans cette huile, dû à l'utilisation du rotavapeur pour éliminer

Chapitre IV Résultats et discussion

les trace d'eau. Les bandes à 2925 et 2968 cm^{-1} peuvent être attribuées à des étirements symétriques et asymétriques du C-H dans CH_3 . Un pic de très faible densité à 2875 cm^{-1} peuvent être attribué au groupement CH_2 . Un pic à 1736 cm^{-1} dû à la présence du groupe carboxyle C=O. Une absorption à 1645 cm^{-1} peut être attribuée à des vibrations d'étirements dans les liaisons C=C dans les oléfines. A forte absorption à 1430 cm^{-1} est associée à une flexion symétrique dans le plan des liaisons C-H des groupes méthyle et méthylène. A 1210-984 cm^{-1} l'étirement aromatique C-H dans le plan et hors du plan, respectivement prouvent la présence de cycles aromatiques [63].

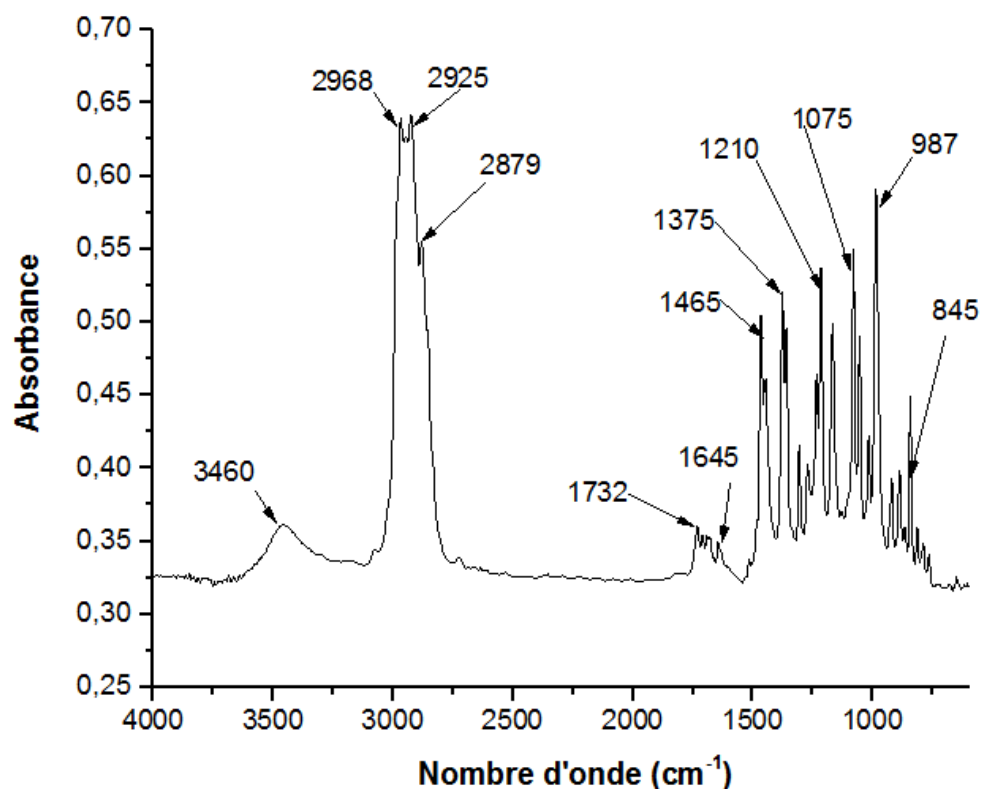


Figure 26: Spectres IRTF de l'huile essentielle d'eucalyptus

Les spectres IRTF des films Amidon pur et amidon/HEE sont représentés sur la **figure 27**.

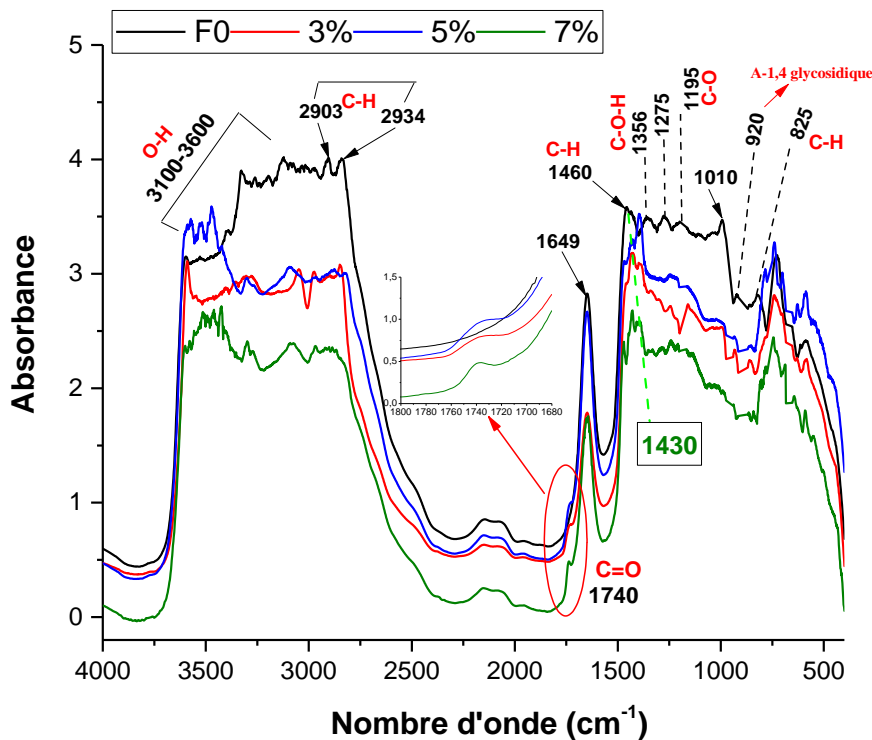


Figure 27. Spectres IRTF des films amidon pur et amidon/HEE.

On remarque que le film d'amidon pur, fait apparaître plusieurs pics, ces derniers ont été confirmés dans plusieurs études antérieures [Kizil.r et al 2002] [64], et qui sont énumérés ci-dessous.

- Une bande très large entre 3100-3600 cm^{-1} qui est caractéristique des vibrations des groupements hydroxyl O-H.
- Des pics entre 2934 et 280 cm^{-1} , qui correspondent à la vibration d'étirement des groupements C-H.
- Le pic d'absorbance à 1654 cm^{-1} est lié au groupement -OH de l'eau absorbée et à la au groupement C=O des groupes aldéhydes.
- Un pic très intense localisé à 1460 cm^{-1} caractéristique des vibrations de flexion des CH_2 .
- Un pic à 1356 cm^{-1} due aux vibrations de déformation C-H et C-O-H,
- Un pic à 1275 cm^{-1} qui est lié au groupement $\text{CH}_2\text{-OH}$ de la chaîne latérale,
- Un pic à 1195 cm^{-1} du au étirement C-O et à la flexion C-O-H,

Chapitre IV Résultats et discussion

- Un pic à 958 cm^{-1} qui est dû aux vibrations du squelette de l' α -1,4 glycosidique (C-O-H).
- Un pic à 851 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'étirement de C (1)-H et CH₂ du cycle

Les principaux changements spectraux observés après l'ajout de l'huile essentielle d'eucalyptus sont la diminution de l'intensité de la plupart des pics. La diminution de l'intensité de la bande $3600\text{-}3100\text{cm}^{-1}$ en raison de l'effet compétitif de la nouvelle liaison hydrogène induite par les groupes d'huiles essentielles. Cependant, un nouveau pic a été observé vers 1738 cm^{-1} , qui confirme la présence du groupe carboxyle C=O [65]. Les films amidon/HEE ont montré une faible interaction entre l'amidon et l'huile essentielle, ce qui peut être attribué à la composition chimique de l'huile essentielle (1,8-cinéol) qui comporte un anneau benzénique et de l'oxygène et des groupements méthyles (**Figure 28**). Cette structure ne comporte pas de groupes actifs susceptibles d'interagir avec l'amidon et, par conséquent, une interaction chimique n'est pas attendue [66].

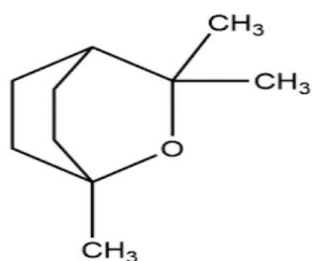


Figure 28 : Structure de l'eucalyptol (1,8-cinéol).

IV.4. Test de gonflement

La **figure 29** illustre l'évolution du taux de gonflement des films amidon / huile essentielle d'eucalyptus. On remarque que le film d'amidon pur enregistre un taux de gonflement minime de 14.5% par rapport aux films chargé de l'HE. Cette valeur minimale est due au faite que le grain d'amidon ne se dissous pas dans l'eau froide, donc il n'absorbe pas. Cependant le gonflement augmente considérablement pour les films chargé par rapport au film non chargé et augmente aussi avec la concentration en huile essentielle. On enregistre des taux de 50, 59 et 60% pour les films chargés à 3,5 et 7% respectivement. Cette croissance **M.A. Silva et al (2009) [67]**, l'explique par la réduction du degré de réticulation des chaînes intermoléculaires dans les films, car l'huile essentielle à jouer le rôle d'un plastifiant, entraînant ainsi une augmentation de la phase amorphe, meilleur accessibilité d'où l'absorption d'une plus grande quantité d'eau.

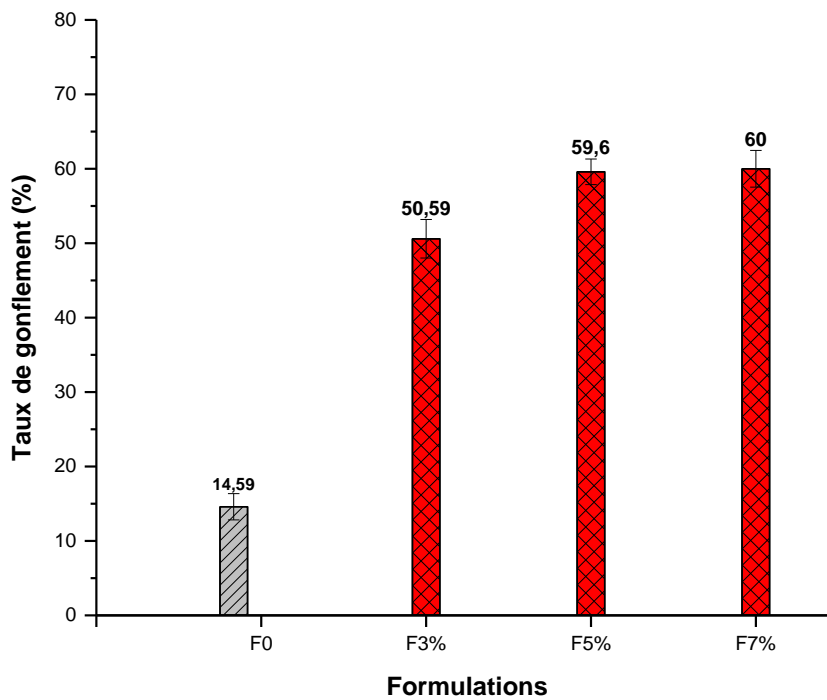


Figure 29 : Evolution du taux de gonflement des films amidon/HEE

IV.5. Test de solubilité

La solubilité dans l'eau est une caractéristique importante des matériaux d'emballage, parce que certaines applications alimentaires peuvent exiger une bonne insolubilité dans l'eau afin d'améliorer l'intégrité du produit et la résistance à l'eau. Toutefois, pour d'autres applications, il peut être bénéfique pour un film d'être soluble dans l'eau. **La figure 30** montre l'évolution de la solubilité du film d'amidon pur et des films d'amidon/ HEE.

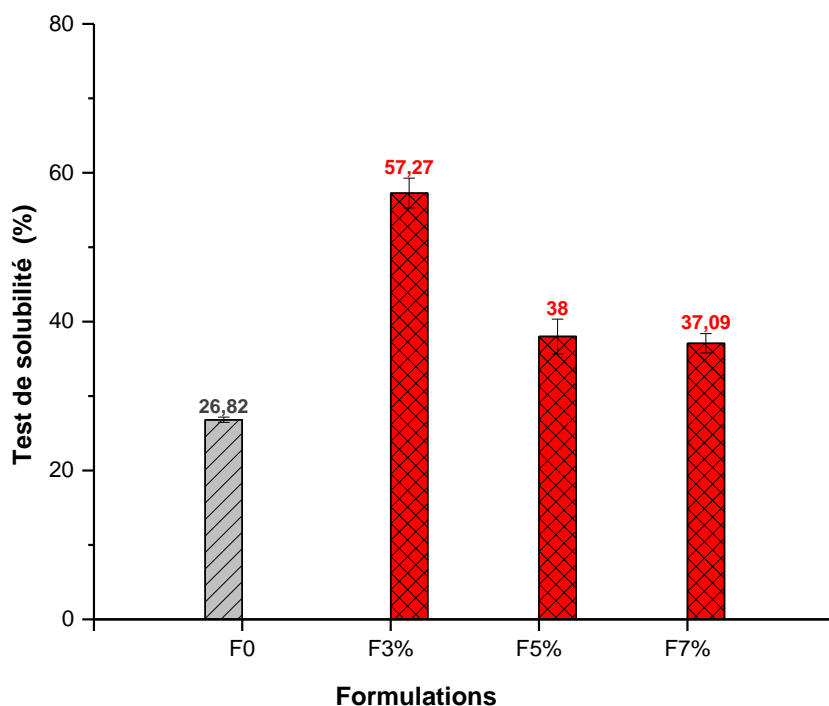


Figure 30 : Evolution du taux de solubilité des films amidon/HEE

On remarque que film d'amidon se solubilise à 26 % dans l'eau, et l'incorporation de 3% de l'huile essentielle d'eucalyptus affiche une augmentation de 53 % par rapport à la matrice. Des résultats similaires ont été obtenus par **Artharn, A (2007) [68]** pour les films de protéine incorporant du clou de girofle. **António Marques et al (2014) [69]** ont observé une solubilité plus élevés des films de pectine. Cependant, la solubilité à tendance à diminué avec l'augmentation de la concentration en huile essentielle, car elle passe de 57% à 37% pour les concentrations de 3 et 7% respectivement. Un phénomène similaire de réduction de la solubilité après l'incorporation d'extraits d'*Eucalyptus globulus* a été rapporté par différents chercheurs [70, 71]. Cette diminution peut être attribuée à la nature huileuse (apolaire) de la charge qui réduit considérablement la polarité des films, et empêche l'interaction avec les molécules d'eau par conséquent le nombre de liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène diminue. Ces résultats sont confirmés par les analyses IR [67].

IV.6. L'activité Anti-oxydation

IV.6.1. Activité antioxydant de l'huile essentielle de l'eucalyptus globulus

Le potentiel antioxydant du film d'amidon et des films amidon/HE a été évalué par la réduction du DPPH. Le **tableau 5** représente les résultats obtenus pour les différentes dilutions de concentrations en huile essentielle (0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,7 ; et 1mg/ml) préparé à partir de la solution mère de concentration 1mg/ml.

Tableau 5 : Différentes dilutions de concentrations en huile essentielle.

Dilutions N°	Concentration (mg/ml)	Taux d'inhibition (%)
N°1	0,3	31,02
N°2	0,4	38,87
N°3	0,5	45,21
N°4	0,7	68,2
N°5	1	87,58

On observe que l'activité antioxydant de l'huile essentielle augmente avec la concentration. Pour atteindre un taux de 87% pour une concentration maximale de 1mg/ml. Ce taux élevé peut s'expliquer par la présence d'une grande teneur en composés phénoliques dans cette huile. Car selon la bibliographie, seuls les composés phénoliques sont capables de réduire le DPPH en lui donnant un atome d'hydrogène ou un électron. Plusieurs études ont rapporté que l'activité anti-radicalaire des extraits végétaux est proportionnelle à leur teneur en phénols (**Kumaran et Karunakaran, (2007) [72]** ; **Wang et al. (2007) [73]**). Sachant que plus le pourcentage d'inhibition est élevé, plus l'activité antioxydant est forte.

Chapitre IV Résultats et discussion

A partir des résultats du **tableau 5**, on a pu tracer la courbe du taux d'inhibition en fonction des concentrations d'HE qui est représentée sur **la figure 31**. À partir de cette courbe on a déterminé graphiquement la valeur de IC₅₀ qui est définie comme étant la concentration d'huile essentielle nécessaire pour inhiber 50% du DPPH et qui est estimée à 0.529 mg/ml. L'origine de cette activité pourrait être attribuée aux flavonoïdes, qui sont des composés phénoliques possédant un cycle hydroxylé (Le et al. 2007) [74]. Ces résultats peuvent varier en fonction des conditions expérimentales (température, rapport antioxydant/DPPH, solvant, pH, concentration). Cette valeur indique une forte activité antioxydante de l'huile essentielle d'eucalyptus extraite, avec des propriétés adéquates et qui lui permettent d'être utilisée dans de nouveaux systèmes d'emballage alimentaire de conservation.

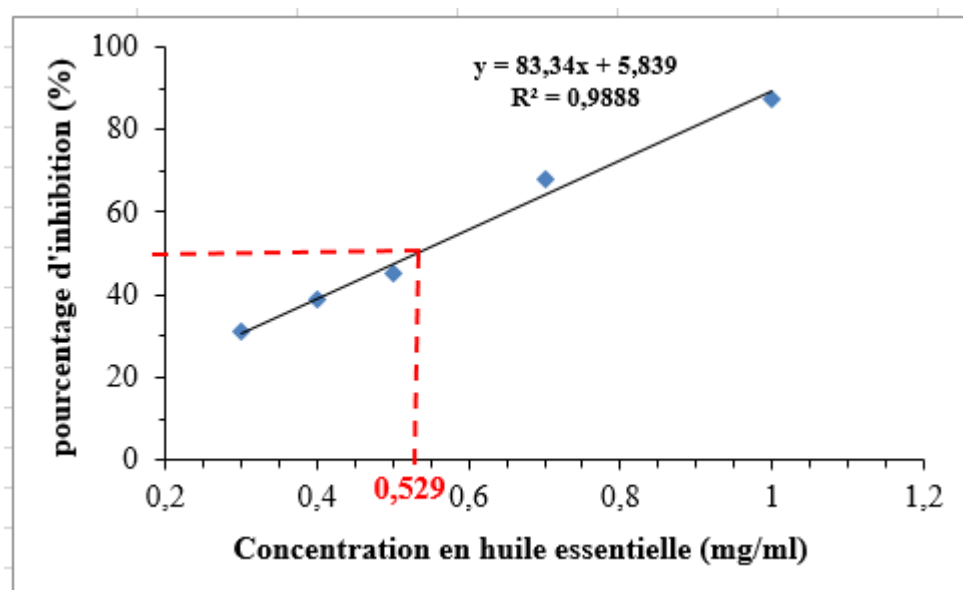


Figure 31 : Activité antioxydante de l'huile essentielle en fonction de la concentration.

IV.6.2. Activité antioxydante de des films amidon /EE

La **figure 32** montre l'activité antioxydante des films amidon /HEE. On remarque que l'activité antioxydante des films amidon augmente de manière significative avec l'ajout de l'huile essentielle d'eucalyptus et cette augmentation s'accroît avec l'augmentation de la concentration. On enregistre 17%, valeur minimale pour le film amidon pur et 37, 38 et 52 % pour les concentrations 3,5 et 7% respectivement. Cette croissance est due à l'augmentation des teneurs des composés phénoliques antioxydants présents dans l'huile essentielle d'eucalyptus tels que les flavonoïdes et l'eucalyptol (nommé aussi 1, 8-cinéole) et leurs dérivés.

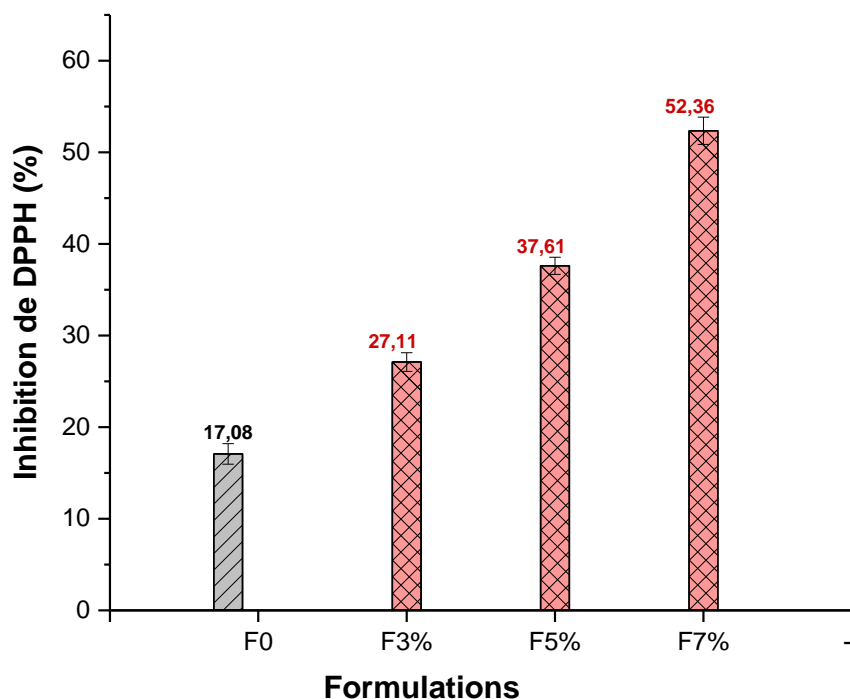


Figure 32 : Activité antioxydant de des films amidon /EE.

IV.7. L'activité Antibactérienne

Pour démontrer les propriétés antibactériennes des HES et de nos films contre deux bactéries Gram-positives (*Staphylococcus aureus*) et Gram-négatives (*E-Coli*) ainsi que deux moisissures, *Aspergillus* et *Fusarium*, nous avons utilisé la méthode de diffusion sur disque. L'huile essentielle d'eucalyptus extraite par la méthode ultrason présente une activité antibactérienne sur la souche à gramme positif « *Staphylococcus aureus* », comme en témoigne la **figure 33**. En revanche, les films amidon et Amidon/HEE n'ont toutefois pas démontré d'activité vis-à-vis des souches testées. Cette constatation suggère que nos films n'ont pas d'activité antibactérienne:



Figure 33 : a). Test antibactérien de l'huile essentielle d'eucalyptus sur la bactérie *Staphylococcus aureus* b). Zoom de la zone d'inhibition

Conclusion

Conclusion

Au terme de ce travail consacré à l'élaboration et caractérisation de biofilm à base d'amidon chargé de l'huile essentielle d'eucalyptus globulus extraites par la méthode d'ultrason et d'après les résultats obtenus, les conclusions suivantes ont été tirés :

Le rendement de l'huile essentiel extraite à partir des feuilles d'*Eucalyptus globulus* par la méthode Ultrason est estimé à 1.69%. L'analyse spectroscopique IRTF à confirmer la structure de l'huile essentielle d'eucalyptuse. Les principaux changements spectraux observés après l'ajout de l'huile essentielle dans l'amidon sont la diminution de l'intensité de la plupart des pics. On remarque que le film d'amidon pur enregistre un taux de gonflement minime de 14.5% et une solubilité dans l'eau de 26 %, Cependant le gonflement augmente considérablement pour les films chargés et aussi avec la concentration en huile essentielle. L'activité antioxydant de l'huile essentielle et des films amidon/HE augmente avec la concentration, cette augmentation s'explique par la présence d'une grande teneur en composés phénoliques dans cette huile. L'huile essentielle d'eucalyptus extraite par la méthode ultrason présente une activité antibactérienne positive contre la souche « *Staphylococcus aureus* » et les films amidon et Amidon/HEE n'ont pas démontré d'activité vis-à-vis des souches testées.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [01] :Siracusa V, Rocculi P, Romani S, et al, Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science & Technology 19 (12): 634-643.2008
- [02]:Richard Lapointe. ().Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives. Thèse de doctorat. Centre Universitaire de Formation en Environnement, Université de Sherbrooke, 2012
- [03] : Latrache F, Mansouri A, « Utilisation des biopolymères dans les emballages alimentaires », Mémoire master, 2020.
- [04] : Benslimane N, « contribution à l'élaboration d'un Plan de contrôle des emballages plastique en contact avec les denrées alimentaires », mémoire de Master, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen ,2014.
- [05] : Tafitason Mahefanjaka Sandrio, « contribution a la valorisation des déchets emballages films plastique de la société jB- essai de fabrication de pave en plastique », mémoire de Master, université d'Antananarivo ; Madagascar, 2017.
- [06] : Ctac., « guide de l'emballage alimentaire »,2010.
- [07] : Achi A, « Emballage alimentaire : Caractéristiques d'emballage métallique et rôle des interactions matériaux / aliments dans la valorisation des produits alimentaires », mémoire de Master, Université 8 mai 1945 Guelma, 2021.
- [08]: Kennethmarsh Ph. D ET Betty Bugusu Ph. D, « Food Packaging-Roles, Materials, and Environmental Issues », Journal of food science; vol 72, 2007.
- [09] : Kouame A.E.F, « Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (Abidjan-Cote D'ivoire) », Thèse de doctorat en pharmacie. Université Cheikh Anta Diop de Dakar.N°26.P39-40.2004.
- [10] : Gbassi K.G., Amin N.C., Bony F.N., Dosso E.O., Yolou S.F., Ake M., « Etude de la migration des antioxydants des emballages plastiques à usage alimentaire ». EDUCI. Vol.7, n°12006.P76, 2006.
- [11] : INRA., « Emballages plastiques alimentaires et sécurité de consommateur ». Direction de l'information et de communication- 147, rue de l'université-75338.Paris codex07, 1998.
- [12] : Yahyaoui M, « Application des huiles essentielles dans le domaine des emballages alimentaires », Thèse de doctorat, 2020.
- [13]: Yam, K. L., Takhistov, P. T., & Miltz, J., « Intelligent packaging: concepts and applications. Journal of food science », 70(1), R1-R10, 2005.

- [14]: Fang, Z., Zhao, Y., Warner, R. D., & Johnson, S. K., «Active and intelligent packaging in meat industry. Trends in Food Science & Technology », 61, 60, 2017.
- [15]:ETC Group, « La ferme atomisée: L'impact des nanotechnologies sur l'agriculture et l'alimentation ». Ottawa: ETC Group, 68 p, 2004
- [16]: Conseil de transformation agroalimentaire et des produits de consommation, Guide de l'emballage alimentaire ; « informer, guider et préparer les industriels dans leur décisions d'emballage »; Canada, 2017.
- [17] :Severin I *et al.* « Substances néoformées et alimentation – Évaluation du risque », *Information diététique*; 3 : 37-48, 2012.
- [18] :Severain et al., Evaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire. Cahiers de Nutrition et de Diététique 46(2), 59-66,2011.
- [19] : El Hadji Boubacar Ly. «Nouveaux matériaux composites thermo formablesà base de fibre de cellulose », Thèse doctorat, INP Grenoble. 2008.
- [20] : MANSOURI M, « Etude des propriétés thermiques et mécaniques des biopolymères sous faisceau d'électrons », Thèse doctorat, université Abou-bekr belkaid – tlemcen, 2017.
- [21] : Aimesther Ojito Betancourt, «Analyse, extraction et récupération de Poly-3Hydroxybutyrate présent dans la biomasse », Université de Québec, Montréal. 2008.
- [22] : Club Bio-Plastique «Les bioplastiques d'origine végétale des produits renouvelables et biodégradables ». 2007.
- [23] : BADAOUIF, « Comportement rhéologique de solutions de biopolymères.Application au Chitosane, au Poly(vinyle alcool) et à leursmélanges », Mémoire Magister, Université M'Hamed bougara- boumerdes, 2012.
- [24] : BOUDJEMA Hayet Latifa, « Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelable », Thèse de doctorat, Université d'Oran 2,2016.
- [25] : Houili A, « Elaboration et caractérisation d'un biocomposite à base de : amidon/charge naturelle », Mémoire master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [26] : P. Mbougueng, « Influence des amidons natifs ou acetyles de manioc et de pomme de terre sur les propriétés physico-chimiques et texturales du pate de boeuf (bos indicus)», Thèse de doctorat, Université de Ngaoundéré Cameroun, 2009.
- [27] : Jean-Luc Wertz, « L'amidon et le PLA : deux Biopolymère sur le marché », Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech.
- [28] : Ana-Maria Dospinescu–Rosu, « Synthèse et étude d'amidons modifiés pour le développement de procédés d'oxydation du benzo[a]pyrène, un modèle de polluant organique persistant », Thèse doctorat, Université du Littoral Côte D'opale, Dunkerque, France 2011.

- [29] : Stanislas HELLEE. Etude de la stœchiométrie des protéines liées à l'amidon : vers des programmes novateurs pour la sélection et la production de nouvelles variétés de pommes de terre. Thèse de doctorat, Université de Lille, France, 2020.
- [30]: M. Lamamra, « Contribution à l'étude de la composition chimique et de l'activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Tinguarrasicula (L) Parlet* de *Filipendula hexapetalaGibb*», Mémoire de Magister. Université de Sétif (Algérie).
- [31] :Zaibet W, Composition chimique et activité biologique des huiles essentielles de *Daucus aureus* (Desf) et de *Reutera lutea* (Desf.) Maire, et leur application comme agents antimicrobiens dans le polyéthylène basse densité (PEBD), thèse de Doctorat, universite ferhat abbas-setif-1 ufas (algerie), 2016.
- [32] : Athamnia, I., Djaibet C., Zaghdoudi, G. Étude de l'activité antifongique des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* L. et du *Thymus capitatus* L. sur des agents d'otomycose Cas d'*Aspergillus Niger*. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, 2018.
- [33] : LABIOD Ryma, Valorisation des huiles essentielles et des extraits de *Satureja calamintha nepeta* : activité antibactérienne, activité antioxydante et activité fongicide, thèse de Doctorat, universite badji mokhtar-annaba, 2016.
- [34] : Lakhdar, L. Évaluation de l'activité antibactérienne ; huiles essentielles Marocaines sur *Aggregatibacter Actinomycetemcomitans* : étude in vitro. Thèse de Doctorat. Faculté de Médecine dentaire de Rabat, Maroc, 2015.
- [35]: Laurent, J. Conseils et utilisations des huiles essentielles les plus courantes en officine. Thèse de Doctorat. Université Paul Sabatier Toulouse III, France, 2017.
- [36] : Mehani. M, Activité antimicrobienne des huiles essentielles d'*Eucalyptus camendulensis* dans la région d'Ouargla, thèse doctorat. Université de KASDI Merbah, Ouargla, 2015.
- [37] : Degryse A., Delpia I., Voinier M. « Risque et bénéfices possibles des huiles essentielles ». Ingénieure du Génie Sanitaire, atelier santé environnement, 2008.
- [38] : Englebin M, « Essences et huiles essentielles : précaution d'emplois et conseils d'utilisation ». Centre de formation en aromathérapie, 2011.
- [39]: A. Bouzabata. « Contribution à l'étude d'une plante médicinale et aromatique *Myrtus Communis L* ». Thèse de Doctorat. Université d'Annaba (Algérie), 2015.
- [40]: KADDOUR Imane NEZROUK Malika, Etude du pouvoir antifongique des huiles essentielles de deux plantes aromatiques *Eucalyptus* sp. Et *Laurus* sp. Sur le champignon *Fusarium* sp, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn-Badis Mostaganem, 2021.

- [41] : Ouis, N., « Étude chimique et biologique des huiles essentielles de Coriandre, de Fenouil et de Persil ». Thèse de Doctorat. Université d'Oran 1, Algérie, 2015.
- [42] : Benouali, D. « Extraction et identification des huiles essentielles ». Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf, 2016.
- [43]: Fabre nicolas, « conseils et utilisations des huiles essentielles les plus courantes en officine », thèse doctorat, universite paul sabatier toulouse iii, 2017
- [44]: N. Bousbia. « Extraction des huiles essentielles riches en anti-oxydants à partir de produits naturels et de co-produits agroalimentaires ». Thèse de Doctorat. L'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse & Ecole Nationale Supérieure Agronomique (Marseille, Algérie), 2011.
- [45]: Muselli A, Bradesi P, Blanc MC, Casanova J Chemical composition and variability of the essential oil of *Inulagraveolens* from Corsica. *FlavourFragr. J.* 19:314-319, 2004.
- [46]: AFSSAPS Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles 2008.
- [47]: Achour R. Aoun W. khireddine F, Méthodes d'extraction, d'identification et purification des huiles essentielles, Mémoire Mastre, Université Larbi Tebessi –Tebessa- 2022.
- [48] : Tassou et al, et Bassole et al, En outre, les activités antioxydantes des huiles essentielles ont été découvertes par Zeer et ses associés en 2007.
- [49] : DAUVERGNE Audrey, Huiles essentielles d'*Eucalyptus globulus*, d'*Eucalyptus radiata* et de *Corymbia citriodora* : botanique, aromathérapie et enquête auprès des pharmaciens d'officine, thèse doctorat, 2020
- [50] : Menager H, « Les Eucalyptus dans le Gharb (Marc occidental) ». *Journal d'agriculture traditionnelle et de botanique appliquée.* pp321-322, 1952.
- [51] : Koziol N. « Huiles essentielles d'*Eucalyptus globulus*, d'*Eucalyptus radiata* et de *Corymbia citriodora* : qualité, efficacité et toxicité ». Thèse pour obtenir le Diplôme d'état de Docteur en Pharmacie. Université de Lorraine, France, 2015.
- [52] : Daroui-Mokaddem Habiba. « Etude phytochimique et biologique des espèces *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae), *Smyrnum olusatrum* (Apiaceae), *Asteriscus maritimus* ET *Chrysanthemum trifurcatum* (Asterarceae) ». Thèse de doctorat en biochimie appliquée. universite badji mokhtar-annaba, pp30-37-57, 2012.
- [53] : Pauline Erau. « L'Eucalyptus : botanique, composition chimique, utilisation thérapeutique et conseil à l'Officine ». Thèse de docteur en pharmacie. La faculte de pharmacie de marseille pp 40-77, 2019.

- [54] : Ghedira, K., Goetz, P., & Le Jeune, R. « Eucalyptus globulus Labill. Phytothérapie », 6(3), 197-200,2008.
- [55] : Paul, I. « La rousse des plants médicinaux ». France, 2007
- [56] : N.Chenikhar, « Etude des propriétés mécaniques d'un matériau à base d'Amidon, polymère argile préparé par mélange à l'état fondu », mémoire de master, Université mohamed khider – biskra, Algérie (2016).
- [57]: Montgomery GP, Smith GW, Vaz NA, Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers, chap 5, 1993.
- [58] : L.chekoual, Comparative study of yield, chemical composition and antioxidant activity of wild Algerian lavandula stoechas L. obtained by ultrasound pre-treatment and by conventional hydrodistillation, 2018.
- [59]: Y.celiktas, E.E.hames kocabas, E.bedir, F.vardar sukan, T.ozek, K.H.basér,antimicrobial activities of methanol extracts and essential oils of Rosmarinus officinalis depending on location and seasonal variations, vol 100, issue 2, p 553-559,2007.
- [60]: Karabay'yavasoglu, Antimicrobial activity of volatile components and various extracts of the red alga jania rubens, 2007.
- [61] : Taleb-Toudert. Extraction et caractérisation des huiles essentielles de dix plantes aromatiques provenant de la région de Kabylie (Nord Algérien). Evaluation de leurs effets sur la bruche du niébé *Callosobruchus maculatus* (Coleoptera : Bruchidae).Thèse de Doctorat en Sciences biologiques. Université MOULOUD MAMMARI de Tizi-Ouzou .pp31.2015.
- [62]:Tedonkeng P.E., Amvam Zollo P.H., Tendonkeng F. Kana J.R., Fongang D. &Tapondjou L.A., Chemical composition and acaricide effect of the essential oils from the leaves of *Chromolaena odorata*L. king and Robins and *Eucalyptus saligna* Smith.On ticks (*Rhipicephalus lunulatus*Neumann) of the West African Dwarf goat in west Cameroon. Livestock Research for Rural Development. Vol. 16 N°9: 1-10.2004.
- [63] : Michelina Catauro, Flavia Bollino, Elisabetta Tranquillo, Luigi Sapio, Michela Illiano, Ilaria Caiafa & Silvio Naviglio: Chemical analysis and anti-proliferative activity of Campania *Thymus Vulgaris* essential oil, Journal of Essential Oil Research, DOI:10.1080/10412905.2017.1351405.2017.
- [64]: Kizil, R., Irudayaraj, J., & Seetharaman, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 3912–3918, 2002.
- [65]: Escamilla-García, M., Reyes-Basurto, A., García-Almendárez, B. E., Hernández-Hernández, E., Calderón-Domínguez, G., Rossi-Márquez, G., ... Regalado-González, C.

Modified starch-chitosan edible films: Physicochemical and mechanical characterization. *Coatings*, 7(12), 1–15. <https://doi.org/10.3390/coatings7120224>, 2017.

[66]: Derval S. Rosa, Alana G. Souza, Rafaela R. Ferreira, Larissa C. Paula, Sushanta K. Mitra. Starch-based films enriched with nanocellulose-stabilized Pickering emulsions containing different essential oils for possible applications in food packaging. *Food Packaging and Shelf Life* 27 (2021) 100615

[67]: M.A. Silva, A.C.K. Bierhalz, T.G. Kieckbusch, *Carbohydrate Polymers* 77 (2009) 736–742.

[68]: António Marques, Bárbara Teixeira, Carla Pires, Cristina Ramos, Irineu Batista, Jorge Alexandre Saraiva, Maria Leonor Nunes. Characterization of fish protein films incorporated with essential oils of clove, garlic and origanum: Physical, antioxidant and antibacterial properties. *LWT - Food Science and Technology* 59 (2014) 533e539

[69]: Artharn, A., Benjakul, S., Prodpran, T., & Tanaka, M. Properties of a protein based film from round scad (*Decapterus maruadsi*) as affected by muscle types and washing. *Food Chemistry*, 103(3), 867e874, 2007.

[70]: Hafsa, J., Smach, M.a., Ben Khedher, M.R., Charfeddine, B., Limem, K., Majdoub, H., Rouatbi, S., Physical, antioxidant and antimicrobial properties of chitosan films containing *Eucalyptus globulus* essential oil, *LWT - Food Science and Technology* (2016),

[71]: Saeedeh Shojaee-Aliabadi, Mohammad Amin Mohammadifar, Hedayat Hosseini, Abdorreza Mohammadi, Mehran Ghasemlou, Seyede Marzieh Hosseini, Mehrdad Haghshenas, Ramin Khaksar. Characterization of nanobiocomposite kappa-carrageenan film with *Zataria multiflora* essential oil and nanoclay.

[72]: Kumaran A. and Karunakaran R. J. In vitro antioxidant activities of methanol extracts of five *Phyllanthus* species from India. *LWT*, 40, pp: 344-352, 2007.

[73]: Wang J.; Yuan X.; Jin Z.; Tian Y. and Song H. Free radical and reactive oxygen Species scavenging activities of peanut skins extract. *Food Chemistry*, 104, pp: 242-250, 2007.

[74]: Lee, B., Lee, S., Lee, H., Sim, G., Kim, J., Cho, Y., and Hong, J. Anti-oxidative and Photo-protective Effects of Coumarins Isolated from *Fraxinus chinensis*. *Arch Pharm Res*, 30: 1293-1301p, 2007.