

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en

Génie Alimentaire

Thème

Etude bibliographique portant sur l'effet de l'incorporation des huiles essentielles sur les propriétés du PLA en vue d'une application comme emballage alimentaire

Présenté par :

Bouda Massinissa et Aidrous Massinissa

Soutenu le 30/septembre/2020

Devant le jury composé de :

Mme. BELKHIRI.W

Maitre assistant « B »

Présidente

Mme.BEY.Z

Maitre assistant « A »

Examinatrice

Mme. CHIBANI.N

Maitre de conférence « B »

Promotrice

Mr. FATMIS

Maitre de conférence « B »

promoteur

Année universitaire : 2019/2020

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



RESUME

Mémoire de master en Génie des Procédés

Option: Génie Alimentaire

Thème :

Etude bibliographique portant sur l'effet de l'incorporation des huiles essentielles sur les propriétés du PLA en vue d'une application comme emballage alimentaire

Résumé :

Les emballages alimentaire occupe aujourd'hui une place très importante dans les procédés de transformation et conditionnement et conservation aussi présentant de meilleures qualité organoleptiques et nutritionnelles, mais les problèmes environnementaux sont de plus en plus préoccupants a cause de ces bioplastiques qui nécessite des années pour se décomposer , et pour protéger l'environnement des nouveaux films actifs biodégradables ce sont développer comme le PLA l'acide poly lactique qui est connu en raison de sa large application dans le secteur de l'emballage alimentaire mais certains inconvénients limitent encore leur application commercial dans les emballages alimentaires. Donc l'incorporation des huiles essentielles et extraits de plantes comme une alternative pour améliorer la qualité de ces emballages alimentaires , l'objectif de ce travail est l'effet des huiles essentielles et des extraits éthanoliques du thym et du romarin sur les propriétés du PLA d'après cela Nous nous sommes tout particulièrement intéressé aux travaux de recherche portant sur l'étude de l'activité antibactérienne des films PLA/EET et PLA/HE en vue de leur utilisation dans le domaine l'emballage alimentaire.

Le profil chimique des huiles essentielles varie qualitativement et quantitativement. Cette variation dépend de la nature de l'huile essentielle et de la méthode d'extraction. Nous avons remarqué que les huiles essentielles sont riches en composés bioactifs, Et le PLA n'a révélé aucune activité antibactérienne malgré le fait que les huiles essentielles et les extraits éthanoliques de thym présentent une forte activité.

Etudiants

BOUDA Massinissa

AIDROUS Massinissa

Encadreur

Dr. CHIBANI.N

Dr. FATMIS

Promotion septembre 2020

Remerciement

On tient à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de notre recherche et qui nous ont aidées lors de la rédaction de ce mémoire.

On voudrais dans un premier temps remercier, nos promoteurs de mémoire M^{me} N. CHIBANI, et Mr S FATMI pour leurs patience, leurs disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion tout au long de notre mémoire. Ils ont su nous faire confiance lors de cette expérience dans le monde professionnel et ils ont partagé leurs connaissances de manière pédagogique. Nous les remercions de nous avoir encadrés, orientés et de nous avoir aidés.

De même aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer notre travail. Nous saisissons également cette occasion pour adresser nos profonds remerciements à nos chers parents qui nous ont apportés leurs soutiens tout au long de nos études, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réussite de notre travail.

Merci

DEDICACES

Ce projet de fin de cycle est dédié à mes très chers aimable parents qui n'ont jamais cessé de m'encourager, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs et réaliser mes rêves. C'est grâce à eux que je suis devenu un homme dont je suis fier aujourd'hui, je ne pourrai jamais les remercier autant pour tout ce qui ont pu faire pour moi. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

A ma très chère unique sœur pour son soutien quotidien et sa présence. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

A ma chère grand-mère, qui ma donne une éducation exemplaire elle a été pour moi une mère et grand-mère. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes chères amis qui m'ont aides et contribues a la réussite de mon mémoire. Je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Merci
Massinissa Bouda

DEDICACES

Je dédie ce travail à mes très chers parents qui ont su me soutenir et encourager que dieu leurs procure une bonne santé et une longue vie.

A toute ma famille et amis pour leur appui tout au long de mon parcours universitaire.

A toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués et le fruit de votre soutien infailible merci d'être toujours la pour moi.

Merci

Massinissa Aidrous

Liste des Abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATP : Acide adénosine-triphosphate

EET : Extrait éthanoïque thym

DTG : Dérivée de thermogravimétrie

IR-TF : Analyse spectrale infrarouge à transformation de Fourier

HE : Huile essentielle

LPS : Lipopolysaccharide

PE : Poly éthylène

PET : Polyéthylène téréphtalate

PF : poudre filtré

PLA : Acide poly lactique

POC : Polymérisation par ouverture de cycle

PP : Poly propylène

PS : Polystyrène

PH : Potentiel hydrogène

RN : Huile essentielle de romarin

Tc : Température de cristallisations

TC : Huile essentielle de Thym

Tg : Température de transition vitreuse

Tf : Température de fusion

TSA : Tripticase Soya Agar

Liste des figures

- Figure 1 :** Organigramme des différentes familles de bio polymère.
- Figure 2 :** Structure chimique du poly (acide lactique).
- Figure 3 :** Acides 2-hydroxypropanoïque (acide lactique).
- Figure 4 :** Réaction de polycondensation de l'acide lactique.
- Figure 5 :** Les différentes voies de synthèse de PLA.
- Figure 6 :** Types de matériaux en PLA utilisés dans le domaine de l'emballage Alimentaire.
- Figure 7 :** Thymus vulgaris
- Figure 8 :** Les différents stades de développement de l'origan
- Figure 9:** Le Rosmarinus officinalis
- Figure 10:** Méthode d'extraction des huiles essentielles parhydrodistillation.
- Figure 11:** Schéma de Clévenger .
- Figure 12:** Procédé de fabrication de film à base de PLA
- Figure 13 :** Dispositif d'extraction du type Clevenger .
- Figure 14 :** Mise en évidence de l'activité antimicrobienne des Film préparés
- Figure 15:** Courbe du rendement des HEs en fonction du temps d'extraction
- Figure 16:** Les spectres Infrarouges des HEs
- Figure 17:** Rendements en extraits obtenus en fonction de la nature du solvant d'extraction
- Figure 18:** Mise en évidence de l'activité antimicrobienne de l'extrait éthanolique du Thym
- Figure 19:**Mise en évidence de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle du Thym
- Figure 20:** Valeur des diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne par les
- Figure 21:** Quelques résultats du test d'inhibitions de la croissance bactérienne par les films
- Figure 22 :** Spectre IRTF du PLA vierge.
- Figure 23:** spectre IR-TF du PLA vierge, PLA+ 3% HE, PLA+6% HE et PLA+9% HE.
- Figure 24:** spectre IR-TF du PLA vierge, PLA+ 3%EET, PLA+6%EET et PLA+9%EET
- Figure 25:** Activité antifongique des extraits de thym et de romarin

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les domaines d'application des polymères

Tableau 2 : Les propriétés mécaniques et thermiques du PLA

Tableau 3 : Les constituants principaux de l'huile essentielle du thym

Tableau 4 : Les constituants principaux de l'huile essentielle de l'origan.

Tableau 5: Variation du rendement d'extraction des HEs

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale.....	1

Chapitre 01 Généralités sur les Biopolymères

I. Les emballages alimentaires	3
I.1. Concept de l'emballage alimentaire.....	3
I.1.2. Types d'emballages alimentaires.....	3
I.2.Généralités sur les polymères.....	3
I.2.1. Définition.....	3
I.2.2. Types de polymères	4
I.2.3. Propriétés des polymères.....	4
I.2.3.1. Les Propriétés physiques.....	4
I.2.3.2. Les Propriétés thermiques	5
I.2.3.3. Applications des polymères.....	5
I.3.Les bio polymères	7
I.3.1. Historique... ..	7
I.3.2. Généralités.....	7
I.3.3. Définition d'un biopolymère.....	8
I.3.4. Types de biopolymères.....	8
I.3.5. Propriétés des biopolymères	9
I.3.5.1. Biodégradabilité	9
I.3.5.2. Compostabilité.....	10
I.3.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	10
I.3.5.4. Propriétés chimiques.....	10
I.4.poly acide lactique(PLA)	10
I.4.1.Définition	11
I.4.2. Composition chimique.....	11
I.4.3. Source de l'acide lactique	11
I.4.4.Voies de synthèse du PLA.....	12
I.4.4.1.Polycondensation de l'acide lactique.....	12

I.4.4.2.Polymérisation par ouverture de cycle (POC)	13
I.4.5. Propriétés du PLA.....	13
I.4.5.1. Propriétés physique et mécanique du PLA.....	13
I.4.5.2. Propriétés thermiques.....	14
I.4.6.Application du PLA.....	15
I.4.6.1.Applications textiles.....	15
I.4.6.2.Applications médicales.....	15
I.4.6.3. Emballage.....	16

Chapitre 02. Généralités sur les huiles essentielles

II. Morphologie des plantes.....	17
II.1.1. Le thym.....	17
II.1.2. Propriétés du thym.....	18
II.1.3.Principes actifs du thym.....	18
II.1.4. Propriétés physico-chimiques.....	18
II.2.1.Genre <i>Origanum</i> "Zateur"	19
II.2.2.Propriétés et usage	19
II.2.3. Propriétés physico-chimiques.....	20
II.2.4. Activité bactéricide du thymol et du carvacrol	21
II.3.1. Le romarin	21
II.3.2. Habitat et description	21
II.3.3. Huile essentielle de romarin	22
II.3.4. Principaux composition chimique.....	22
II.4 .Les huiles essentielles	22
II.4.1 .Définition.....	22
II.4.2. Propriétés physiques des huiles essentielles.....	23
II.4.3. Méthodes d'extraction des huiles essentielles	24
II.4.3.1. Extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau	24
II.4.3.2. Extraction par les solvants.....	25
II.4.3.3. Extraction par des gaz supercritiques.....	26
II.4.3.4.La distillation sèche	26
II.4.3.5.L'extraction sans solvant assisté par micro-onde	26

Chapitre 03. Etude des propriétés PLA/Extraits de plantes

III. Matériels et Méthodes	28
III.1. Etude des huiles essentielles et des extraits organiques de <i>romarin</i> et de <i>thym</i>	28
III.1.1 Extraction des HEs.....	28
III.1.2 Extraction des extraits Organiques.....	29
III.1.2.1 Matières végétales.....	29
III.1.2.2 Préparation des extraits par des solvants organiques.....	29
III.2 Etude des biofilms à base des huiles essentielles et des extraits organiques.....	30
III.2.1 Produits.....	30
III.2.2 Fabrication des films par casting.....	30
III.2.2.1 Films à base de PLA incorporés avec les HEs et les extraits organiques.....	30
III.3 Souches bactériennes et fongiques étudiées.....	31
III.3.1 Techniques de caractérisation.....	31
III.3.2. Test d'activité antibactérienne	31
III.3.3 Préparation des précultures.....	31
III.3.4 Méthode de diffusion.....	32
III.3.4.1 La lecture.....	32
III.3.4.2Analyse spectrale infrarouge à transformation de Fourier –IRTF.....	32
RESULTATS ET DISCUSSION.....	33
III.4 Extraction et analyse des HEs.....	33
III.4.1 Etude de la cinétique d'extraction et de rendement en HEs.....	33
III.4.2. Analyse des HEs par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	34
III.5 Préparation des extraits organiques à partir de la partie aérienne de romarin et de thym	35
III.5.1 Préparation des extraits et calcul du rendement.....	35
III.5.2 Activité antibactérienne et antifongique des extraits du thym et de romarin.....	36
III.5.2.1. Test d'activité antibactérienne des films.....	39
III.5.2.2. Caractérisation spectrale par IR-TF... ..	40
Conclusion générale.....	42

Bibliographie

Introduction générale

Introduction générale

L'emballage des aliments occupe aujourd'hui une place prépondérante dans les procédés de transformation/conditionnement notamment grâce à une demande accrue pour des produits alimentaires pratiques (à emporter et à préparer), de plus longue conservation (réduction de la fréquence d'achat) et présentant de meilleures qualités organoleptiques et nutritionnelles (réduction de l'usage d'additifs ou de procédés de conservation dénaturant). Cependant, au cours des dernières années, les problèmes environnementaux sont de plus en plus préoccupants. En effet, les polymères principalement utilisés dans les emballages plastiques proviennent de sources non renouvelables et ne sont pas biodégradables.

La décomposition de matériaux nécessite des années et sont donc associés à des problèmes de pollution de l'environnement extrêmement complexes. Afin de protéger notre environnement et de minimiser les dégâts commis par ses bioplastiques des nouveaux films actifs biodégradables ce sont développé comme L'acide poly (lactique) PLA qui est un polymère biodégradable bien connu en raison de sa large application dans le secteur de l'emballage.

Cependant, certains inconvénients de ces bioplastiques limitent encore leur application commerciale dans les emballages alimentaires. L'incorporation des huiles essentielles (naturelles et commerciales) et des extraits des plantes comme des agents actifs dans les emballages alimentaires est une alternative pour améliorer la qualité des emballages alimentaire. [36]

Les huiles essentielles et les extraits, provenant de plantes aromatiques et médicinale sont généralement reconnus comme sûrs (GRAS) par la Food and Drug Administration des Etats-Unis. Ils ont fait l'objet de recherches approfondies non seulement pour être des produits naturels, mais aussi parce qu'ils ont démontré des propriétés biologiques, nutritifs et des avantages bénéfiques pour les aliments et pour la santé humaine. Ils ont été largement étudiés et exploités en raison de leurs propriétés biologiques. En général, les composants bioactifs majeurs présents dans les huiles essentielles et les extraits sont les principaux responsables de leurs activités biologiques, mais les composés mineurs peuvent également y contribuer et peuvent présenter une activité synergique.

Dans cette étude nous nous sommes intéressé à l'utilisation de l'acide poly lactique comme matrices polymériques aux huiles essentielles et extraits des plantes aromatiques et

médicinales du romarin, du thym et de l'origan, qui sont connus traditionnellement par leurs effets thérapeutiques et leurs propriétés antimicrobiennes.

Chapitre 01

Généralités sur les Biopolymères

Chapitre I. Généralités sur les Biopolymères

I. Les emballages alimentaires

I.1. Concept de l'emballage alimentaire

Les emballages alimentaires sont essentiels et omniprésents car presque tous les aliments sont emballés d'une manière ou d'une autre. Sans emballage, la sécurité et la qualité des aliments seraient compromises [1]. L'emballage est une structure adaptée à un produit, conçu pour retarder et protéger les aliments contre la détérioration chimique, biologique et physique, prolonger la durée de conservation, maintenir, augmenter et assurer la qualité et la sécurité des produits [2,3,4]. L'emballage alimentaire peut également être défini comme une couche extérieure supplémentaire d'un produit particulier, qui devrait faciliter sa protection contre les facteurs externes, le mouvement, le stockage pendant la période de la vente et de l'utilisation [5]. Certains exemples de facteurs chimiques qui peuvent affecter négativement les aliments comprennent l'exposition aux gaz, à l'humidité et à la lumière. Les emballages offrent également une protection biologique contre les micro-organismes, les insectes, les rongeurs et autres animaux nuisibles ainsi que la protection physique contre les dommages mécaniques, les chocs et les vibrations pendant le transport et la distribution.

I.1.2. Types d'emballages alimentaires

Les matériaux utilisés pour fabriquer les emballages alimentaires comprennent un groupe hétérogène, comprenant les verres, les métaux, les plastiques, le bois, les cartons et les papiers, avec une gamme correspondante de caractéristiques de performance. Pour les emballages en plastique, qui fournissent des degrés de protection variables, en fonction de la nature des polymères utilisés dans leur fabrication [1].

I.2. Généralités sur les polymères

I.2.1. Définition

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitive plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simples.

On distingue les polymères trouvés à l'état naturel comme la cellulose, des polymères synthétiques entièrement fabriqués par l'homme à partir de monomères réactifs (le nylon, le polyéthylène, le téflon...) et enfin les polymères artificiels ou régénérés, obtenus par

modification chimique d'un polymère naturel.[6]

I.2.2. Types de polymères

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

- **Les thermoplastiques**

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [7].

- **Les thermodurcissables**

les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermo durcies ou thermo rigides Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [8].

- **Les élastomères**

ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [9].

I.2.3. Propriétés des polymères

I.2.3.1. Les Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants [10].

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

- **La masse volumique**

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.[11]

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

I.2.3.2. Les Propriétés thermiques

- **La température**

La température de transition vitreuse "**T_g**" et la température de fusion "**T_f**" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères. La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température.[11]

I.2.3.3. Applications des polymères

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques. Ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie (**Tableau1**).

Tableau 1 : Les domaines d'application des polymères [12]

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des planchers et des plafonds, revêtement du sol.
L'industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie.
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériels électrique et électronique	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non-tissés.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs , casiers)...

I.3. Les bio polymères

I.3.1. Historique

Au 20^{ème} siècle, pour répondre à nos besoins en matériaux, une grande variété de polymères synthétiques ont été développés pour être utilisés comme fibres synthétiques ou comme plastiques à la place des matériaux jusqu'à alors issus des ressources naturelles : les fibres naturelles, le bois, etc... Ces polymères synthétiques sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales... De nos jours, plus de 150 millions de tonnes de plastiques sont produits annuellement dans le monde entier et la production de ces derniers ainsi que leur consommation continue d'augmenter. Ces plastiques sont pour la plupart dérivés du pétrole et les anticipations concernant l'épuisement de cette matière première ne leur donnent pas beaucoup d'avenir. Les polymères dérivés du pétrole sont en particulier inappropriés pour des applications de courte durée car leur dégradabilité est insuffisante quand ils deviennent des déchets. Ce manque de dégradabilité est alors à l'origine des problèmes de pollutions. Les polymères et plus spécifiquement les matériaux plastiques se sont largement imposés dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, l'agriculture ou encore l'emballage où ils assurent un rôle de protection et de conservation favorisant une meilleure qualité de vie. Leurs applications étant cependant majoritairement éphémères (pour les emballages notamment), ces plastiques se sont rapidement avérés être une source de pollution considérable tant au niveau visuel que de la préservation de nos milieux naturels, cela d'autant plus que leur production mondiale annuelle est en constante progression (258 millions de tonnes prévue en 2010) [13]. Cette problématique a engendré une prise de conscience quant à la nécessité de mettre en place des matériaux plastiques plus respectueux de l'environnement composés de matières premières renouvelables et à courte durée de vie-, les polymères biodégradables.

I.3.2. Généralités

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté sur les polymères biodégradables, en raison des stocks pétroliers qui sont amenés à diminuer à moyen terme, mais aussi en raison des problèmes de recyclage des polymères issus du pétrole. La valorisation de la biomasse est ainsi une solution très sérieusement envisagée pour répondre aux besoins du marché en

matière plastique. Deux voies peuvent être envisagées : l'utilisation de la biomasse comme source de matière première pour l'industrie chimique et l'utilisation de la biomasse comme charge dans la production des matériaux composites. [14]

La biodégradabilité d'une substance se définit comme sa capacité à être entièrement décomposée en dioxyde de carbone et/ou méthane, en eau et en matière organique.

Différents facteurs organique (biomasse) par les micro-organismes (bactéries, champignons, protozoaires) ; influencent la biodégradabilité il s'agit entre autres :

- des paramètres physico-chimiques du milieu (température, teneur en eau, pH) ;
- des paramètres microbiologiques du milieu (présence de microorganismes, du taux de colonisation microbienne à la surface du matériau) ;
- de la structure et des propriétés du polymère (degré de polymérisation, caractère hydrophile ou hydrophobe, porosité, cristallinité, ou les doubles liaisons);
- du procédé de fabrication et des conditions de mise en forme du matériau qui agiront sur la cristallinité, la composition, le comportement vis-à-vis de l'eau ou l'épaisseur du matériau.

I.3.3. Définition d'un biopolymère

Les biopolymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles.[15].

I.3.4. Types de biopolymères

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes :

- **polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
- **polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **biopolymères de biomasse** : ce sont les polymères issus de la biomasse ; il en existe trois sortes :
- **biopolymère issus de la faune et de la flore** : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
- **biopolymères produits par polymérisation chimique** : cette famille est essentiellement constituée des PLA.
- **biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés** : comme par exemple, le PHA, le PHV, le PHBV.

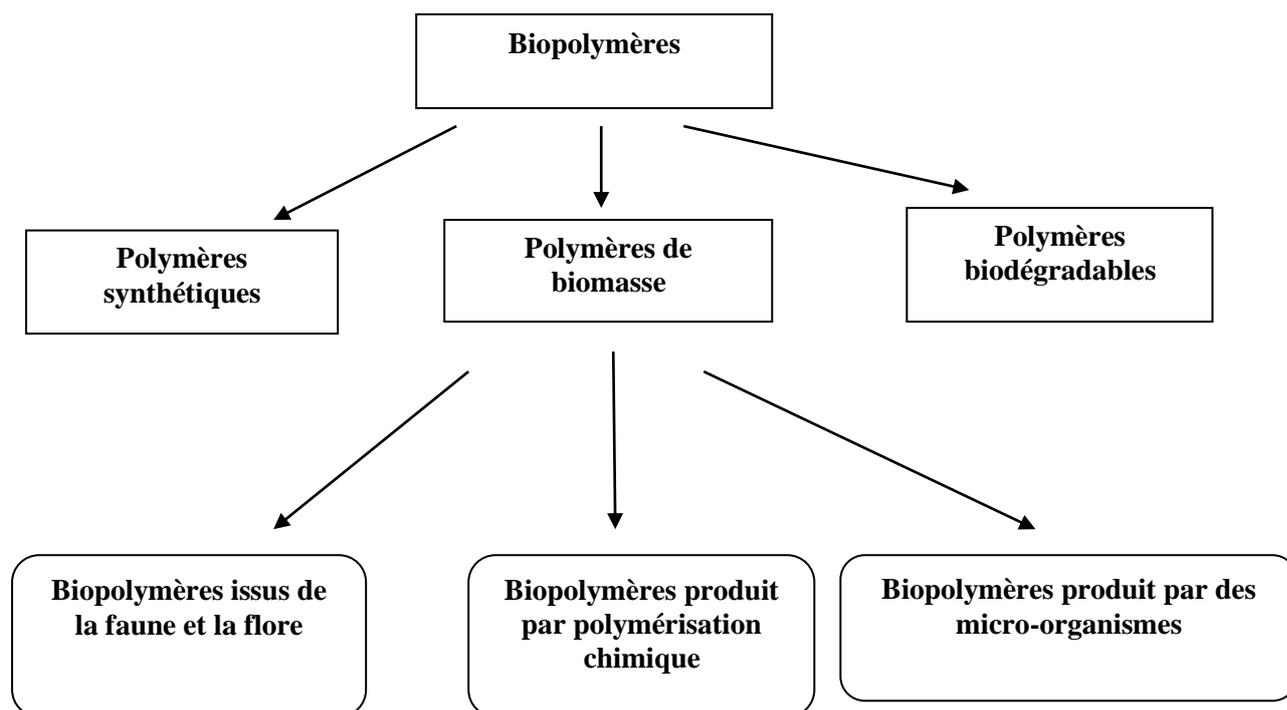


Figure 1 : Organigramme des différentes familles de biopolymères. [16]

I.3.5. 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 ces propriétés, on cite :

I.3.5.1. La Biodégradabilité

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique. 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. [17]

Quatre éléments y concourent : avant tout, les micro-organismes sans lesquels aucune biodégradation ne serait possible, l'humidité, l'oxygène et la température. La durée nécessaire pour une biodégradation totale des matériaux, pour la bio-assimilation, est importante à considérer, puisqu'en fonction de l'utilisation du matériau, une durée trop courte ou trop longue n'a pas nécessairement d'intérêt. [18]

La biodégradabilité peut toutefois, dans certains cas, être très utile sans qu'il n'y ait compostage, c'est le cas de certaines applications agricoles telles que le paillage par exemple.

I.3.5.2. Compostabilité

Le compostage est une mise en oeuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable. La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant sur la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température. [19] L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme ASTM, un matériau compostable doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost.

I.3.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. [19] En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant.

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

I.3.5.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. [20]

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

I.4. poly (acide lactique) (PLA)

I.4.1. Définition

Le poly (acide lactique) ou acide polylactique ou polylactide (PLA) représenté en figure 2 est un polyester aliphatique biodégradable qui appartient à la famille des thermoplastiques et qui a reçu un intérêt considérable comme alternative aux polymères non biodégradables [21].

Les propriétés de biodégradabilité du PLA permettent de limiter l'influence du PLA sur l'environnement. Sa dégradation ultime conduit à la formation d'eau et de dioxyde de carbone qui pourront réintégrer la biomasse [22].

Depuis quelques dizaines d'années, le PLA est utilisé dans le domaine biomédical et chirurgical et notamment comme fils de suture [23]. Le PLA était réservé à ces domaines d'application en raison de l'augmentation du prix de celui-ci. Mais depuis quelques années, plusieurs études ont été entreprises afin d'améliorer le procédé de synthèse du PLA [24], et ceci dans la perspective d'étendre les domaines d'application à ceux de textile et de l'emballage où le PLA serait une alternative viable aux polymères conventionnels issus de la pétrochimie (tel que le propylène, le polyamide etc....) [25].

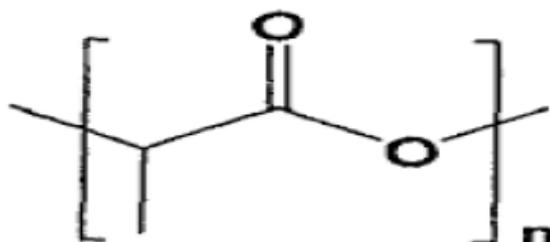


Figure 2 : structure chimique du poly (acide lactique).

I.4.2. Composition chimique

L'acide lactique ou (2-hydroxypropanoïque), $\text{CH}_3\text{-CHOHCOOH}$, est le plus simple des acides hydroxycarboxylique qui possède un atome de carbone asymétrique, il a été découvert par le chimiste Wilhelm Scheel en 1780, qui a isolé l'acide de lait, ces molécules existe sous forme de deux énantiomères de configuration opposées D et L en terme de configuration relative et S et R en terme de configuration absolue comme le montre la figure suivante [26].

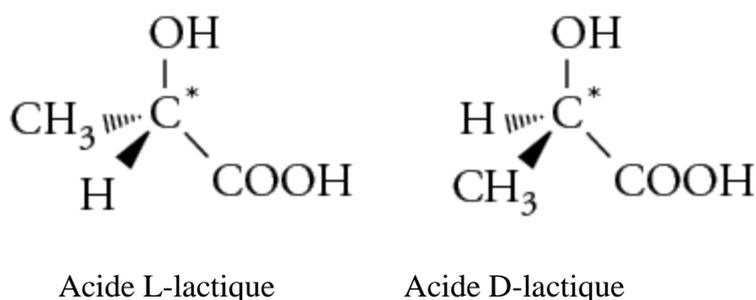


Figure 3 : Acides 2-hydroxypropanoïque (acide lactique) [27].

I.4.3. Source de l'acide lactique

C'est un produit de fermentation de dextrose qui est une matière première 100% agricole, annuellement renouvelable, dérivée souvent du maïs. En général, la majorité des sources

simples obtenues à partir de sous-produits agricoles peuvent être utilisées pour cette production. Ces sources incluent :

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

Actuellement, le meilleur marché le plus abondant est le dextrose de maïs. [28].

I.4.4. Voies de synthèse du PLA

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

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

I.4.4.1. Polycondensation de l'acide lactique

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

La synthèse dans ce cas se fait à partir d'une réaction d'estérification entre la fonction alcool et la fonction d'acide carboxylique de deux monomères différents comme le montre la figure suivante [29].

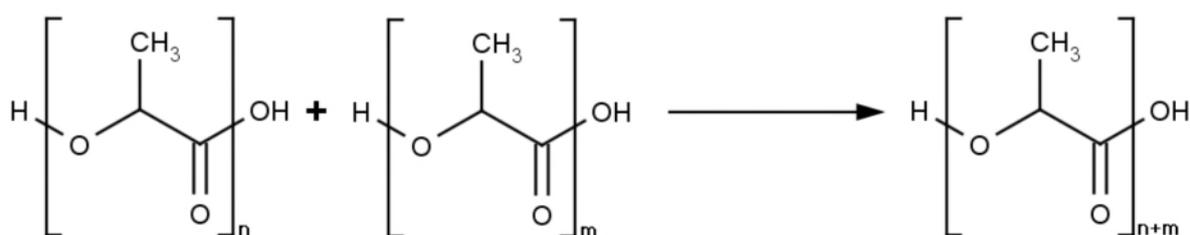


Figure 4 : Réaction de polycondensation de l'acide lactique.

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

I.4.4.2. Polymérisation par ouverture de cycle (POC)

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

- ✓ La première étape consiste à la formation de l'acide intermédiaire à partir du l'acide lactique en présence d'un catalyseur organoleptique (Octanoate d'étain $\text{Sn}(\text{O}2\text{Cr})_2$).

Un mélange de D-lactide, L-lactide et mésolactide est obtenue puisque l'acide lactique est une molécule chirale. Par distillation ou recristallisation des lactides peuvent être purifiée. En effet, les propriétés des polymères dépendant de la stéréostructure.

- ✓ La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (Octanoate d'étain). Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2h à 5h). Par ailleurs, cette polymérisation présente l'avantage de travailler en absence du solvant [31]. La (figure 5) montre les différentes voies de synthèse de PLA.

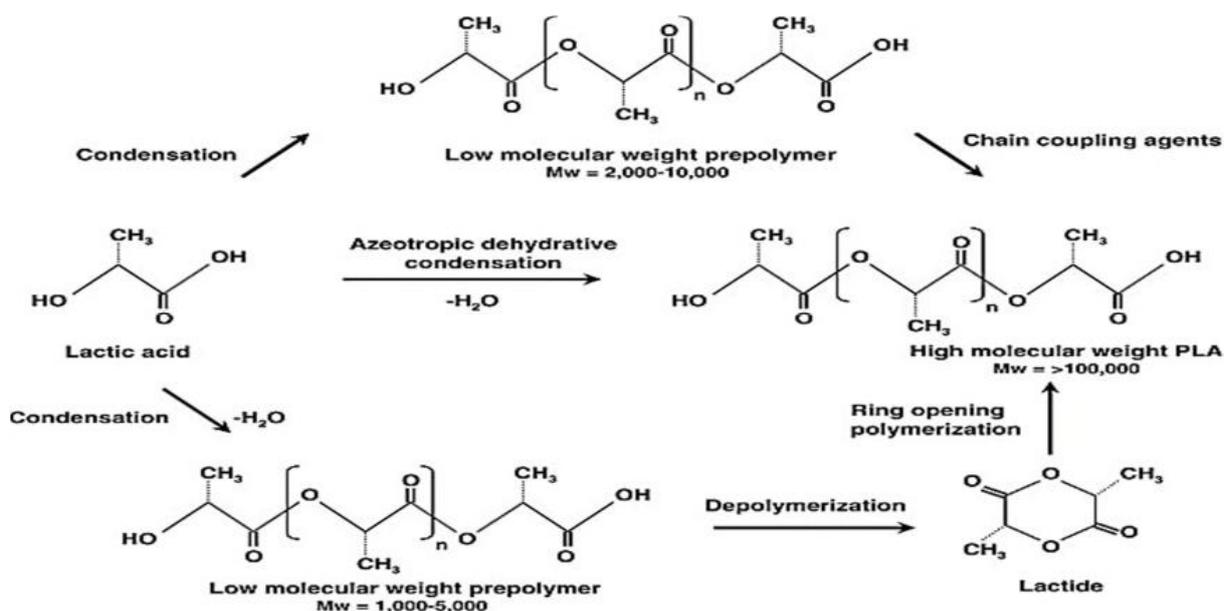


Figure 5 : Les différentes voies de synthèse de PLA.

I.4.5. Propriétés du PLA

I.4.5.1. Propriétés physique et mécanique du PLA

Les propriétés du PLA sont dépendantes de la masse moléculaire, la stéréochimie et la teneur en D-L'acide lactique. En effet, un D-PLA ou L-PLA homopolymère peut développer une structure cristalline alors qu'un polymère atactique dont le teneur en L-acide lactique est inférieure à 93% reste amorphe [32].

A température ambiante le PLA est un thermoplastique transparent, avec un module d'élasticité de 3500N/mm² (relativement élevé, comparé aux thermoplastique utilisés dans l'emballage comme le PET, le PS et la PP). La densité du LPLA cristallin est 1,290 et celle du LPLA amorphe est 1,248 [33].

Le polymère à base d'acide lactique ne sont pas solubles dans l'alcool (éthanol, méthanol), l'eau. Le PLA amorphe présente un module de traction entre 2,05 et 3,25 GPa. La masse molaire du polymère amorphe a une influence sur la résistance aux chocs et résistance à la flexion qui a été multipliée par 1.5 à 2 quand la masse molaire a été portée de 23 000 à 66000 g/mol [34].

I.4.5.2. Propriétés thermiques

Les poly (acide lactique) énantiomériquement purs sont semi-cristallins avec une température de cristallisations (T_c) d'environ 110 °C, une température de transition vitreuse (T_g) de 60°C et une température de fusion (T_f) de 180°C. Les polymères préparés à partir de méso-lactide ou d'un lactide racémique sont en générale des polymères amorphes qui n'ont pas de température de fusion (T_f). Le PLA est stable thermiquement jusqu'à 300°C. A des températures supérieures, la dégradation de PLA entraine la formation d'espèces volatiles et d'un résidu carboné qui serait composé principalement de carbones insaturés [34].

Tableau 2 : Les propriétés mécaniques et thermiques du PLA [34].

Propriétés	Mesures
Masse Volumique (g/cm ³)	1-24
Température vitreuse(C°)	60-65
Température de Fusion(C°)	138-150
Module de Young (MPa)	20-50
Résistance (MPa)	45
Allongement a la rupture	9

I.4.6.Application du PLA

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

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

I.4.6.1.Applications textiles

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

Des vêtements ont déjà été réalisés en utilisant cette matière en 100% "fibre de maïs" ou en mélange avec du coton, de la laine, ou de la viscosse [35].

I.4.6.2.Applications médicales

L'acide poly lactique est un polymère biodégradable, biocompatible en plus de sa résistance mécanique élevée et ses propriétés de moulage excellentes, ce qui permet son utilisation pour les applications biomédicales et pharmaceutiques. Puisque le PLA est assimilé par le corps humain, il a été utilisé pour des applications importantes dans le système de libération des médicaments [36]. L'aspect intéressant du polymère est que la matière subie une hydrolyse de la liaison ester de la chaîne principale est conduit à la formation d'acide lactique non toxique, qui est ensuite consommé par le métabolisme des glucides dans le corps [37]. Ces propriétés mécaniques et sa capacité d'absorption font du polymère de PLA un

candidat idéal pour les des fils de structures résorbables (chirurgie d’oeil, chirurgie de conjonction, chirurgie de poitrine et d’abdomen), pour des implants osseux ou des tissus mous (fixation orthopédique, attaches, vis et broche), peau artificielle, matériel de préparation chirurgicale [38].

I.4.6.3. Emballage

Au cours de ces dernières années, l’utilisation du PLA en tant que matériau d’emballage a augmenté dans toute l’Europe, Etats-Unis et le Japon [39]. Il est transparent, économiquement acceptable, ce qui est important pour les applications d’emballage. Il offre une bonne durée de conservation, par ce qu’il se dégrade lentement par hydrolyse dans des conditions d’emploi de nombreux emballage. En raison du mécanisme de dégradation, le PLA convient idéalement à plusieurs applications dans les environnements où la récupération n’est pas pratique, comme les films plastique employés en agriculture. Le compostage des articles déjà utilisés du PLA est également une solution fiable.

Les films et les emballages de PLA disponible dans le commerce peuvent fournir de meilleures propriétés mécaniques que le polystyrène (PS) et ils ont des propriétés comparables à celle de polyéthylène téréphtalate (PET) [40].

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



Figure 6 : Types de matériaux en PLA utilisés dans le domaine de l'emballage Alimentaire.

Chapitre 02

Généralités sur les extraits de plantes

Chapitre 02. Généralités sur les extraits de plantes

Introduction

Les substances d'origine naturelle et plus particulièrement les huiles essentielles représentent actuellement une solution alternative de lutte pour la protection des denrées stockées.

Dans cette étude bibliographique : une première partie relative aux aspects bibliographiques, nous présentons les espèces végétales utilisées, thym, l'origan, romarin, et en deuxième partie nous rappelons les connaissances portant sur les huiles essentielles et leurs méthodes d'extraction.

II. Morphologie des plantes

II.1.1. Le thym

Depuis l'antiquité le thym fait partie de la vie quotidienne des humains tant pour ses usages médicaux, cosmétiques ou culinaires. C'est un arbuste odorant qui pousse spontanément dans le Nord de l'Afrique (Maroc, Tunisie, Algérie, et Libye), l'Égypte, l'Espagne ainsi qu'en Sibérie et en Europe Nordique. Cependant, la plupart des espèces se concentrent dans le pourtour du bassin Méditerranéen [41].

Le thym appartient à la famille des lamiacées, environ 215 espèces sont cultivées dans le monde. En Algérie, il est représenté par de nombreuses espèces qui ne se prêtent pas aisément à la détermination. Citons ainsi quelques espèces connues en Algérie : *thymus vulgaris* (figure7) *Thymus fontanesii* Boiss., *Thymus hirtus* [42].



Figure 7 : *Thymus vulgaris*

II.1.2. Propriétés du thym

- Assaisonnement des boissons et des aliments ;
- Désinfectant dermique, Antiseptique et un spasmolytique bronchique dont il est indiqué pour traiter les infections des voies respiratoires supérieures ;
- Les principaux constituants du thym montrent des propriétés vermicides et vermifuges [43].
- Propriétés antifongiques, antivirales, anti inflammatoires, et antibactériennes dont une étude récente a montré que les extraits méthanoliques et hexaniques des parties aériennes de *Thymus* inhibe la croissance de *Mycobacterium tuberculosis* (bactérie qui cause la tuberculose) [44].
- Propriétés antioxydantes [45] en raison de ces propriétés, le thym est utilisé comme un conservateur afin de prolonger la durée de conservation des poissons durant leur stockage [46].

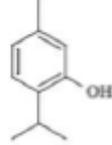
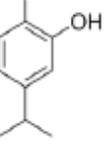
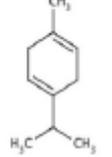
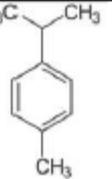
II.1.3.Principes actifs du thym

- **Les acides phénoliques** : acide caféique, acide rosmarinique [47].
- **Les flavonoïdes** : hespéridine, eriotrécine, narirutine, lutéoline [45].
- **Les polyphénols** : tanin [45].

II.1.4. Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physicochimiques des huiles essentielles du thym et ses constituants sont présentées dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Les constituants principaux de l'huile essentielle du thym [48].

	Densité (g/ml)	PM (g/mol)	Solubilité	Structure chimique
Thymol ou acide thymique (C₁₀H₁₄O)	0.9 à 0.95	150.2	Très peu soluble dans l'eau (1/1000), très soluble dans l'alcool	
Carvacrol (C₁₀H₁₄O)	0.9 à 0.95	150.2	/	
γ -terpinène (C₁₀H₁₄)	0.85	136	/	
Cymène (C₁₀H₁₄)	0.85	134	Insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther	

II.2.1. Genre *Origanum* "Zateur"

Le genre *Origanum* (famille *Lamiaceae*) comporte environ 38 espèces qui sont répandues dans la région Méditerranéenne, Euro sibérienne et Irano Sibérienne. Cependant, la plupart des espèces, environ 75%, sont concentrées dans le pourtour méditerranéen, en particulier dans les régions méditerranéenne de l'Est [49]. Le terme origan provient de deux mot grecs "oros" et "genos", c'est-à-dire " éclat des montagnes" [50]. Parmi elles, *Origanum vulgare* ssp *glandulosum* (Desf.), synonyme *Origanum glandulosum* Desf., est une plante spontanée endémique, développant en Afrique du Nord (l'Algérie et la Tunisie) [51].

II.2.2. Propriétés et usage

Action sédatrice, apéritive, antispasmodique, stomachique, carminative, expectorant, antiseptique.

L'origan est recommandé en cas de manque d'appétit, d'aérophagie, de bronchite chronique, de toux d'irritation, d'asthme, d'absence de règles, action antalgique, et

parasiticide; utile contre la pédiculose, les rhumatismes et la cellulite [52].

Les espèces d'*Origanum* sont largement connues comme herbe culinaire, pour assaisonner les produits alimentaires et les boissons alcooliques [51].



a : Tiges dressées de l'origan en mois de Janvier 2008

b1, b2 : Tiges et feuilles de l'origan

C1, C2 : Origan en période de floraison (Juin 2008)

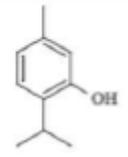
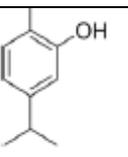
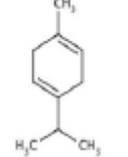
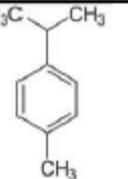
C3 : Origan en période post-floraison (fin Juin- Juillet 2008)

Figure 8 : Les différents stades de développement de l'origan

II.2.3. Propriétés physico-chimiques

- Les principales propriétés physiques de l'huile essentielle de l'origan sont :
 - La solubilité : Soluble dans l'éthanol à 90% : (v/v) à 20 °C ;
 - La couleur : Jaune foncé à brun clair.
- Les principales propriétés physicochimiques de l'huile essentielles de l'origan et ses constituants sont représentées dans le **tableau 4**.

Tableau 4 : Les constituants principaux de l'huile essentielle de l'origan [48].

	Densité (g/ml)	PM (g/mol)	Solubilité	Structure Chimique
Thymol ou acide thymique (C₁₀H₁₄O)	0.9 à 0.95	150.2	Très peu soluble dans l'eau (1/1000), très soluble dans l'alcool	
Carvacrol (C₁₀H₁₄O)	0.9 à 0.95	150.2	/	
γ -terpinène (C₁₀H₁₆)	0.85	136	/	
Cymène (C₁₀H₁₄)	0.85	134	Insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et l'éther	

II.2.4. Activité bactéricide du thymol et du carvacrol

- Ils augmentent la fluidité membranaire et modifient la perméabilité passive en pénétrant dans la bicouche lipidique [54].
- Ils entraînent la désintégration de la membrane externe des bactéries Gram-, en libérant le Lipopolysaccharides (LPS) [55].
- Ils augmentent la perméabilité membranaire, entraînant une fuite de protons H⁺, provoquant la chute de la force promotrice et de la synthèse d'ATP [56].

II.3.1. Le romarin

II.3.2. Habitat et description

Récemment, l'importance des plantes aromatiques est envisagée en raison de leurs applications en médecine populaire et de leur potentiel d'exploitation dans le domaine pharmaceutique et cosmétique. Parmi elle, le romarin (*Rosmarinus officinalis* L.), un membre

de famille des Lamiaceae, est largement cultivé dans le monde entier comme une plante ornementale et aromatique [57].

Le romarin de Tunisie est un petit arbuste qui pousse spontanément dans le sud et le nordouest du pays de 1,5 m de hauteur. Il possède des tiges très feuillées. Les feuilles sont étroites, en forme d'aiguilles, d'un vert sombre à revers gris. La floraison couvre les rameaux de petites fleurs parme à bleu clair tachetées de violet à l'intérieur (Figure 9) [58].



Figure 9: Le *Rosmarinus officinalis* L

II.3.3. Huile essentielle de romarin

La distillation du romarin produit une HE avec une note herbacée et puissante. L'HE de romarin avait une couleur jaune pâle et une forte odeur caractéristique [58].

II.3.4. Principaux composition chimique

Les recherches bibliographiques sur les études effectuées sur cette plante ont montré que la chimie de l'espèce de romarin est largement étudiée en Tunisie et dans le monde entier mentionnant ici quelques études sur la composition de l'HE de *Rosmarinus officinalis* L.

Zouali et al. (2010), ont identifié 25 composants représentant 93,6-97,5% du total de l'huile de romarin cueilli dans la région de Korbos, dont le 1,8-Cinéole (40 %), Camphre (17.9%), α -pinène (10.3%), Camphène (6.3%) [59]. Cette analyse de composition est cohérente avec ceux trouvés par d'autres chercheurs sur des échantillons méditerranéens de *Rosmarinus officinalis* L [60,61,62,63,64].

Cependant l'HE de romarin de l'Italie et de la Turquie était riche principalement en α - pinène puis le camphre, le 1,8-cinéole et le verbanone [61,65]. Alors que le verbanone était le composé majoritaire de l'HE de romarin de Portugal [66].

II.4 .Les huiles essentielles

II.4.1 .Définition

Le terme "essentiel" dérive de "l'essence", qui signifie l'odeur ou le goût. La flaveur et l'odeur spécifique de beaucoup de plantes sont reliées aux propriétés de ces

substances [67]. La fragrance de la plante est portée dans la "Quinta essentia", ou dans une fraction d'huile essentielle [68].

Les huiles essentielles sont des composés complexes, naturels et volatiles, caractérisés par une odeur forte et qui sont synthétisés par des plantes aromatiques en tant que métabolites secondaires [69].

La norme AFNOR NF T 75-006 a donné la définition suivante d'une *huile essentielle* : « Produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des *Citrus*, soit par distillation sèche. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques pour les deux premiers modes d'obtention ».

Cette définition est restrictive puisqu'elle ne cite pas les produits obtenus par extraction à l'aide de solvants ou ceux obtenus par tout autre procédé (gaz sous pression, enfleurage) [70].

II.4.2. Propriétés physiques des huiles essentielles

Malgré leurs constitutions différentes, les huiles essentielles possèdent en commun un certain nombre de propriétés physiques :

- ✓ Ce sont généralement des liquides à la température ordinaire.
- ✓ Leur volatilité les oppose aux « huiles fixes »; à cette volatilité des huiles essentielles sont liés leur caractère odorant et la possibilité de les obtenir par entraînement à la vapeur d'eau.
- ✓ Elles sont généralement incolores ou jaune pâle quand elles viennent d'être préparées. Il existe cependant quelques exceptions (ex. huiles essentielles à azulène, décoloration bleue),
- ✓ Leur densité est le plus souvent, inférieure à 1; seules trois huiles essentielles officinales ont une densité supérieure à celle de l'eau : ce sont les huiles essentielles de Cannelle, de Giroflier et de Sassafras,
- ✓ Elles possèdent un indice de réfraction souvent élevé et sont douées de pouvoir rotatoire.
- ✓ Peu solubles dans l'eau, elles lui communiquent cependant leur odeur (eaux distillées aromatiques). Elles sont solubles dans les alcools de titres élevés, dans les huiles fixes et dans la plupart des solvants organiques,

- ✓ Elles sont très altérables, sensibles à l'oxydation (mais ne rancissent pas). Elles ont tendance à se polymériser en donnant lieu à la formation de produits résineux. Elles sont donc de conservation limitée [71].

II.4.3. Méthodes d'extraction des huiles essentielles

La distillation par la vapeur ou, hydrodistillation est le procédé le plus fréquemment appliqué pour extraire les huiles essentielles. Cependant, une distillation peut affecter la composition d'huile essentielle extraite, à cause de l'isomérisation, la saponification et d'autres réactions qui peuvent se produire durant la distillation. D'autres méthodes employées pour extraire les huiles essentielles peuvent également engendrer la modification de la composition. Par conséquent, dans la littérature, les différences trouvées dans la composition de certaines huiles essentielles, sont souvent dues en partie aux méthodes d'extraction [36].

II.4.3.1. Extraction des huiles essentielles par entraînement à la vapeur d'eau

L'hydrodistillation simple consiste à immerger directement le matériel végétal à traiter dans un alambic rempli d'eau qui est portée à ébullition. Les vapeurs hétérogènes sont condensées sur une surface froide. Les huiles essentielles se séparent par différence de densité (décantation), la phase huileuse ainsi récupérée est séchée avec du sulfate de sodium anhydre puis conservée à 4°C jusqu'à utilisation (figure 10). Dans beaucoup de cas l'appareil utilisé est de type Clévenger (figure11) [70, 72,75]

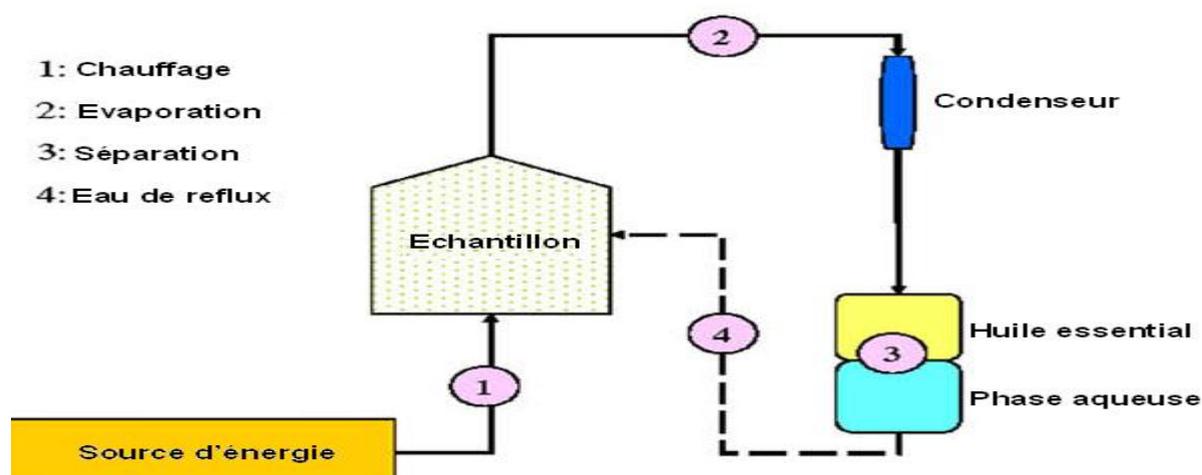


Figure 10: Méthode d'extraction des huiles essentielles par hydrodistillation [73].

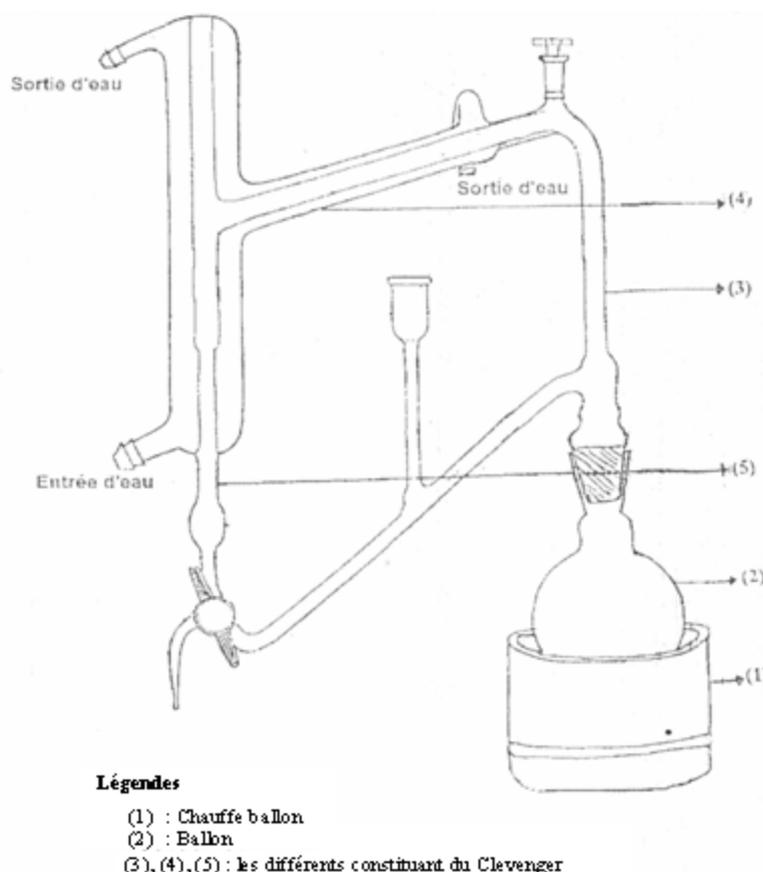


Figure 11: Schéma de Clévenger [74].

- ❖ Dans la distillation à vapeur saturée, le végétal n'est pas en contact avec l'eau : la vapeur d'eau est injectée au travers de la masse végétale disposée sur des plaques perforées.
- Pour raccourcir le temps de traitement, limiter l'altération des constituants de l'huile essentielle et économiser l'énergie, il est possible de travailler en surpression modérée (1 à 3 bar). La conséquence de la surpression étant une augmentation de la température, la qualité du produit peut en souffrir [70].
- ❖ L'hydrodiffusion consiste à pulser de la vapeur d'eau à très faible pression (0,02-0,15 bars) à travers la masse végétale, du haut vers le bas. La composition des produits obtenus est qualitativement différente de celle des produits obtenus par les méthodes classiques. Le procédé permet un gain de temps et d'énergie [70].

II.4.3.2. Extraction par les solvants

L'extraction proprement dite est généralement précédée d'une division de la drogue. Les solvants les plus utilisés –sous réserve de législations restrictives particulières- seront les

hydrocarbures aliphatiques (éther de pétrole, hexane, propane ou butane liquide), les solvants halogénés (dérivés chlorés, et fluorés du méthane et de l'éthane) et l'éthanol, ce dernier étant surtout utilisé pour l'obtention d'absolues et de résinoïdes lavés. En fin d'opération, le solvant qui imbibe la masse végétale est récupéré par injection de vapeur d'eau dans celle-ci [70].

II.4.3.3. Extraction par des gaz supercritiques

Les techniques habituellement adaptées, telles l'entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction par solvant, souffrent de plusieurs limitations dans l'extraction et la préservation de la composition des arômes naturels. Il peut se produire une dégradation de composés thermolabiles, hydrolyse et solubilisation dans de l'eau et une contamination par solvants. L'extraction par des gaz supercritiques CO₂ est proposée comme technique alternative [76, 77], selon le principe suivant:

Au-delà du point critique, un fluide peut avoir la densité d'un liquide et la viscosité d'un gaz, d'où une bonne diffusibilité dans les solides et un bon pouvoir solvant. L'intérêt s'est porté initialement sur le dioxyde de carbone (produit naturel inerte chimiquement, ininflammable, strictement non toxique, facile à éliminer totalement, sélectif, aisément disponible, peu réactif chimiquement et peu coûteux). Le point critique se situe à P= 74 bars et T= 32 °C [78].

Les avantages de cette technique sont nombreux : capacité à fournir des extraits de composition très proche de celle des produits naturels, possibilité de faire varier la sélectivité, la viscosité, etc. en jouant sur la température et la pression (extraction et fractionnement simultanés), absence d'hydrolyse et de réarrangements. Ces avantages expliquent le développement actuel du procédé, et ce malgré la lourdeur de l'investissement [70].

II.4.3.4. La distillation sèche

Dans cette technique, la matière végétale n'est pas en contact avec l'eau. La vapeur d'eau est injectée au travers de la masse végétale disposée sur des plaques perforées. En général, elle est pratiquée à la pression atmosphérique et à 100°C, température d'ébullition d'eau. Son avantage est que les altérations des huiles essentielles sont minimisées [79].

II.4.3.5. L'extraction sans solvant assisté par micro-onde

L'extraction sans solvant assistée par micro-ondes consiste à placer le matériel végétal dans un réacteur micro-ondes sans ajout de solvant organique ou d'eau. Le chauffage de l'eau contenue dans la plante permet la séparation des glandes

renfermant l'huile essentielle. Cette étape libère l'huile essentielle qui est ensuite entraînée par la vapeur d'eau produite par la matière végétale. Un système de refroidissement à l'extérieur du four micro-ondes permet la condensation du distillat, composé d'huile essentielle et d'eau, par la suite facilement séparable par simple décantation [81].

Chapitre 03

**Etude des propriétés
PLA/Extraits de plantes**

Chapitre 03. Etude des propriétés PLA/Extraits de plantes

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux travaux de recherche traitant les propriétés des emballages alimentaires à base de PLA et extrait de plante. Pour ce faire, les deux travaux suivants ont été étudiés :

1. Thèse : Application des huiles essentielles dans le domaine des emballages alimentaires présentée par MARWA YAHYAOUI
2. Mémoire de fin d'étude : effets des huiles essentielles et des extraits éthanoliques du thym sur les propriétés physicochimiques et biologiques du PLA présentée par Maouche Naoual et Baziz nouara.

Partie I. Matériels et Méthodes

III.1. Etude des huiles essentielles et des extraits organiques de *romarin* et de *thym*

III.1 Extraction et analyse des HEs et des extraites organiques

III.1.1 Extraction des HEs

III.1.1.2 Extraction des HEs par Hydrodistillation

L'exploitation du potentiel chimique d'une plante passe dans une première étape par l'extraction de ses substances spécifiques. Ces substances correspondent, généralement à des composés rares et à forte valeur ajoutée, mais présentes à des teneurs centésimales (0,1 à 0,3%).

Par conséquent le choix de la technique d'extraction influe directement sur le rendement d'extraction et sur la qualité des substances obtenues.

L'hydrodistillation est l'une des techniques conventionnelles d'extraction des HEs. Sa durée varie selon le matériel utilisé et la matière première à traiter. Un chauffage prolongé pourrait engendrer une destruction des molécules « fragiles ».

Les HEs ont été extraites par hydrodistillation à l'aide d'un appareil du type « Clevenger ». Le principe est le suivant : la matière végétale sèche est immergée dans l'eau dans un ballon et portée à ébullition. Les molécules odorantes et volatiles sont alors entraînées par la vapeur d'eau. Ces vapeurs hétérogènes, au contact du froid, se condensent et deviennent liquide. Le liquide en question est formé d'un mélange d'eau et d'huile parfumée. Celle-ci se sépare de l'hydrolat par simple différence de densité. L'HE ainsi obtenue est collectée dans un flacon hermétique à 4°C.

Pour chaque expérience, 100 à 300g de la matière végétale sèche des plantes est introduite

dans un ballon de 5L contenant 3 L d'eau distillée. L'ensemble a été soumis à l'hydrodistillation pendant 3 heures, la durée d'extraction optimale fixée suite à l'étude de la cinétique du rendement d'extraction en fonction du temps. Les huiles essentielles (HEs) des plantes ainsi obtenues sont collectées puis séchées sur le sulfate de sodium anhydre et stockées à 4°C. La biomasse utilisée pour l'extraction est composée de tiges et feuilles séchées sous l'abri de la lumière et à la température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse. Le rendement en HE est exprimé en pourcentage et il est défini comme suit :

Equation 1 : Rendement en Huile

$$HE(\%) = \frac{M'}{M} * 100$$

Avec :

M' : la masse d'HE obtenue après l'extraction

M : la masse de la matière végétale utilisée

Les HEs de romarin RN et TC de thym respectivement.

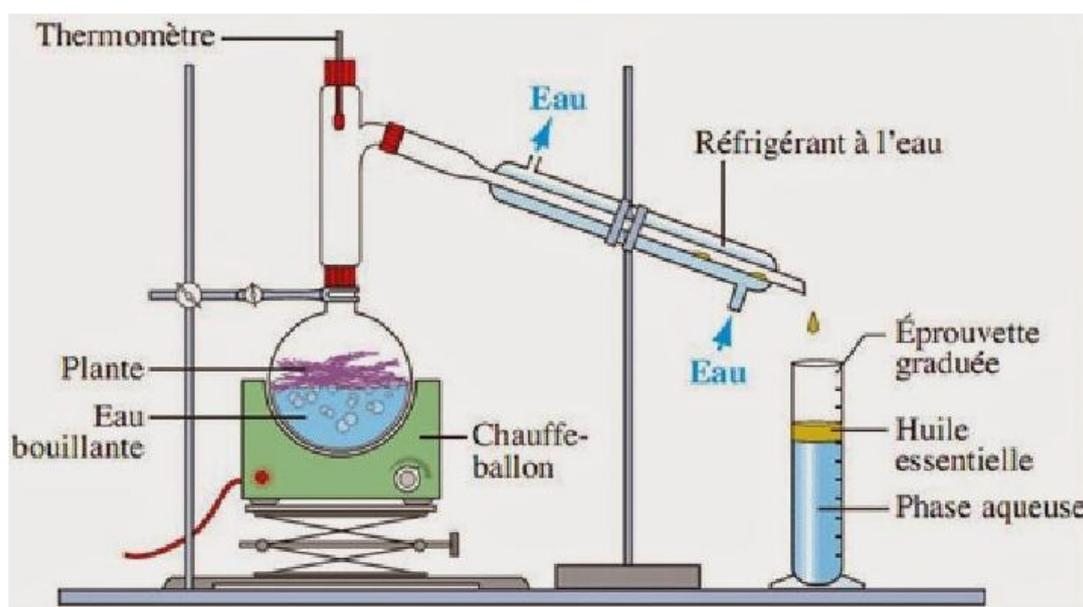


Figure 12 : Dispositif d'extraction du type Clevenger [62].

III.1.2 Extraction des extraits Organiques

III.1.2.1 Matières végétales

Les parties aériennes des plantes de romarin et le thym sont récoltées et séchées dans un endroit aéré à l'ombre jusqu'à stabilisation de son poids (environ 10 jours).

III.1.2.2 Préparation des extraits par des solvants organiques

Les extraits sont obtenus par macération à froid avec des solvants organiques (éthanol). Pour se faire, une quantité de 10g de poudre de la partie aérienne de romarin, de et de thym et subi

une macération dans 100 mL du solvant sous agitation à l'obscurité pendant 24 heures et à température ambiante. Après filtration, l'extrait est concentré sous vide à 35°C à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le rendement d'extraction, est exprimé en pourcentage et il désigne la masse de l'extrait obtenu après évaporation du solvant, par rapport à la masse de la matière végétale utilisée.

Les extraits éthanoliques de romarin et de thym sont désignés par R_EtoH et T_EtOH, respectivement.

III.2 Etude des biofilms à base des huiles essentielles et des extraits organiques

III.2.1 Produits :

- Acide polylactique (PLA) (Nature works ® PLA polymer 3051D Glass transition temperature fusion 55-65°C)
- Les HEs de RN, TC a des concentrations de 0.5, 2.
- Les extraits organiques R_EtOH , T_Et OH à des concentrations de (0,5 ; 2).
- Amidon de maïs (S, 27% amylase, Sigma-Aldrich)
- Glycerol (99.5%, Sigma-Aldrich)
- Tween 80 (Sigma)

III.2.2 Fabrication des films par casting

III.2.2.1 Films à base de PLA incorporés avec les HEs et les extraits organiques

Les films sont fabriqués selon la procédure décrite par Kamper et Fennema, (1985) [82] optimisée au sein du laboratoire de Procédé de Bioraffinerie. Différentes concentrations (0,5 ; 2) des HEs et des extraits ont été mélangées avec une solution de PLA dans 20 mL de Chloroforme sous agitation magnétique pendant 2 h. Les solutions filmogènes ainsi obtenues sont ensuite coulées en boîtes de Pétri ou sur plaque de verre munies de cales et séchées pendant 24h et à une température ambiante (Figure 13). Les films sont démoulés puis stockés dans un dessiccateur à 23 ± 1 °C et 50 ± 5 % en HR.

Un film de control (sans extrait) a été élaboré et considéré comme un échantillon témoin.

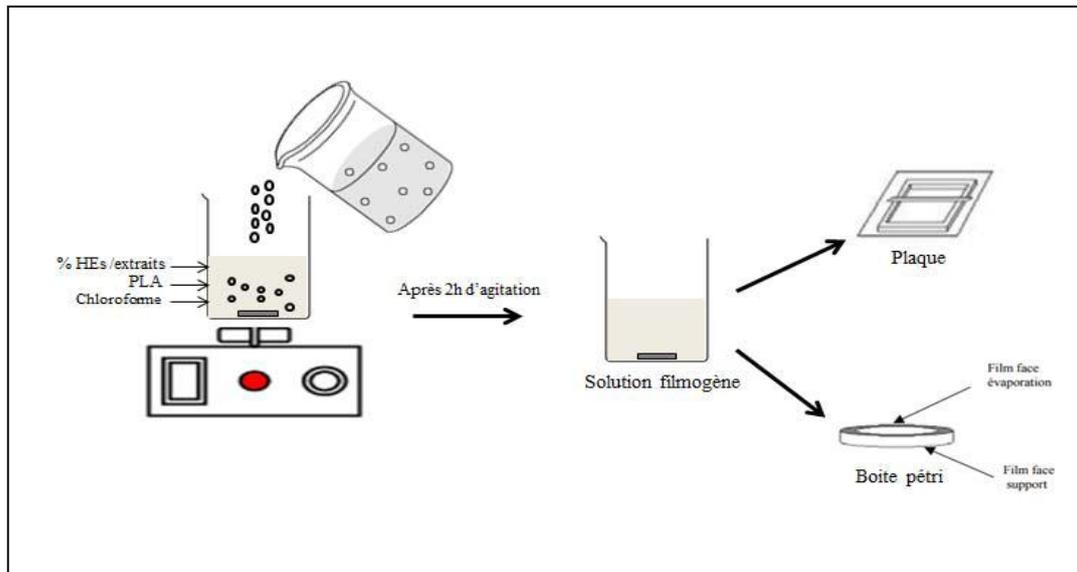


Figure 13 : Procédé de fabrication de film à base de PLA

III.3 Souches bactériennes et fongiques étudiées

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

- **Espèces fongiques**

1. Penicillium sp. ;
2. Botritis cinerea.

- **Souches à Gram négatif**

1. Escherichia coli;
2. Salmonelles sp.

III.3.1. Techniques de caractérisation

III.3.2. Test d'activité antibactérienne

III.3.3 Préparation des précultures

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

L'ensemencement est effectué par écouvillonnage, il consiste à mettre en contact un écouvillon stérile dans la suspension bactérienne et fongique puis le frotter à trois reprises sur

toute la surface gélosée de façon à former des stries serrées, en tournant la boîte à environ 60 ° après chaque application pour obtenir une distribution égale de l'inoculum. Pour chaque souche testée, 10 boîtes de Pétri sont écouvillonnées, (2 boîtes pour chaque concentration plus 2 boîtes pour le témoin).

III.3.4 Méthode de diffusion

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

Finalement, les boîtes de pétri sont incubées à l'étuve pendant 24 heures à 37°C pour les bactéries et 48 heures à 25°C pour les champignons.

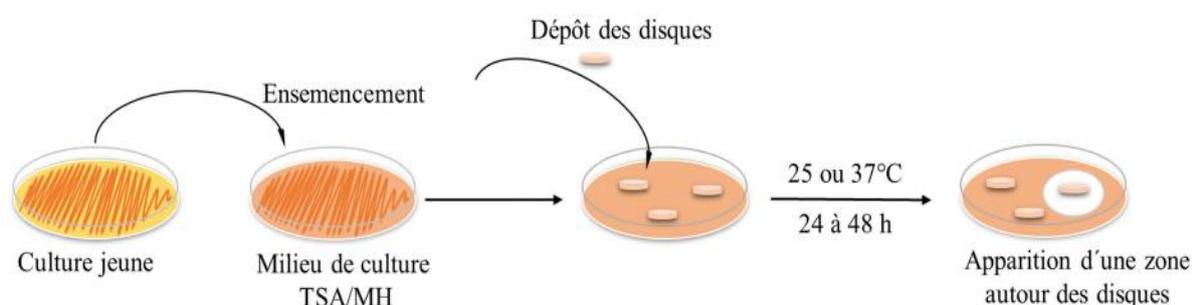


Figure 14 : Mise en évidence de l'activité antimicrobienne des Film préparés

III.3.4.1. La lecture

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

III.3.4.2. Analyse spectrale infrarouge à transformation de Fourier –IRTF

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

Cette partie est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus sur les différentes études

Partie II. RESULTATS ET DISCUSSION

III.4. Extraction et analyse des HEs

III.4.1 Etude de la cinétique d'extraction et de rendement en HEs

La durée d'extraction est un facteur très significatif dans le processus d'extraction, qui dépend principalement de la tension de vapeur des composés aromatiques [83]. Afin de pouvoir fixer la durée d'extraction optimale, le suivi de la cinétique du rendement d'extraction par hydrodistillation des HEs de romarin en fonction du temps est réalisée et les résultats sont représentés dans la figure 15.

Les résultats relatifs aux rendements d'extraction des HEs de la partie aérienne de romarin (RN), est présenté dans le tableau 5. Les HEs obtenues sont de couleur jaunes-pâles et d'odeur fortement herbacée.

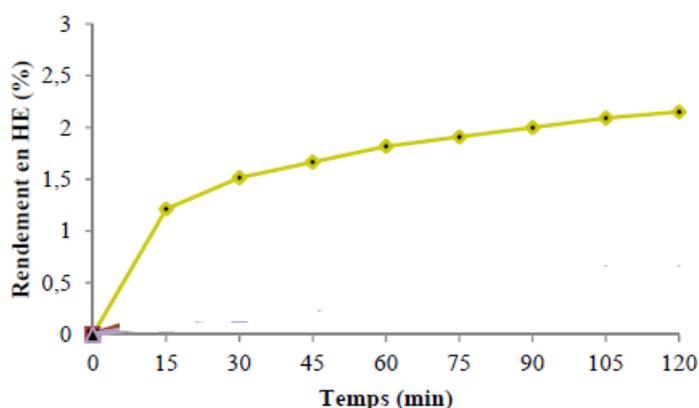


Figure 15 : Courbe du rendement des HEs en fonction du temps d'extraction

Le rendement en HE est exprimé en pourcentage massique (%), il est le rapport entre la masse d'huile obtenue et la masse de matière végétale sèche [84].

Selon l'allure de la courbe, l'extraction passe par trois étapes :

- Une première étape d'extraction (0-45 min), correspondant à une étape d'extraction rapide de la matrice végétale. L'extraction commence lorsque l'eau atteint le point d'ébullition.
- Une deuxième étape d'extraction, qui correspond à l'épuisement de la matrice végétale (45-75).
- Une troisième étape, qui se traduit par un palier de stabilité et qui correspond au rendement maximum possible.

Les résultats enregistrés montrent que le rendement d'extraction atteint son maximum après

deux heures du début d'ébullition de l'eau à un pourcentage de 2,15, des HEs de RN, (Tableau 5). Ce qui correspond à l'épuisement total de la matière première et à la fin de la réaction. L'étude a montré que la cinétique d'extraction de l'HE de *Rosmarinus officinalis L* par la méthode d'hydrodistillation de Clevenger se fait également en trois étapes et que le rendement en huile est similaire à celui trouvé dans cette étude est de l'ordre de 2.3% [85]. Tandis d'autres travaux rapportent des rendements en HE de romarin plus faible et de l'ordre de 0,44% [86] et de 1% [87].

Tableau 5 : Variation du rendement d'extraction des HEs

Hes	Rendement (%)
RN	2.15

III.4.2. Analyse des HEs par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) :

Les spectres IR à transformée de Fourier et les identifications de bandes importantes de différentes HEs de RN et TC sont représentés sur la figure 16.

Les spectres de RN, TC ont montré une large bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} qui est associé à la vibration d'élongation de la fonction d'alcool (-OH). Cette bande est attribué aux composés phénoliques présentent dans ces HEs tels que le Bornéol présent dans RN et le Carvacrol présent dans TC.

En outre, comme il est montré dans la figure 16, il y a présence d'une bande vers 1745cm^{-1} caractéristique du groupe carbonyle (C=O). Cette bande est attribuée au composé Camphre qui est présent dans les HEs de RN.

Les spectres de RN ont montré un signal vers 1079 cm^{-1} , 1098 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} , respectivement caractéristique du vibreur d'éther (C-O) indiquant la présence de composé Eucalyptol.

La spectroscopie IR a réussi à identifier les composés bioactifs contenus dans les HEs de RN,TC .

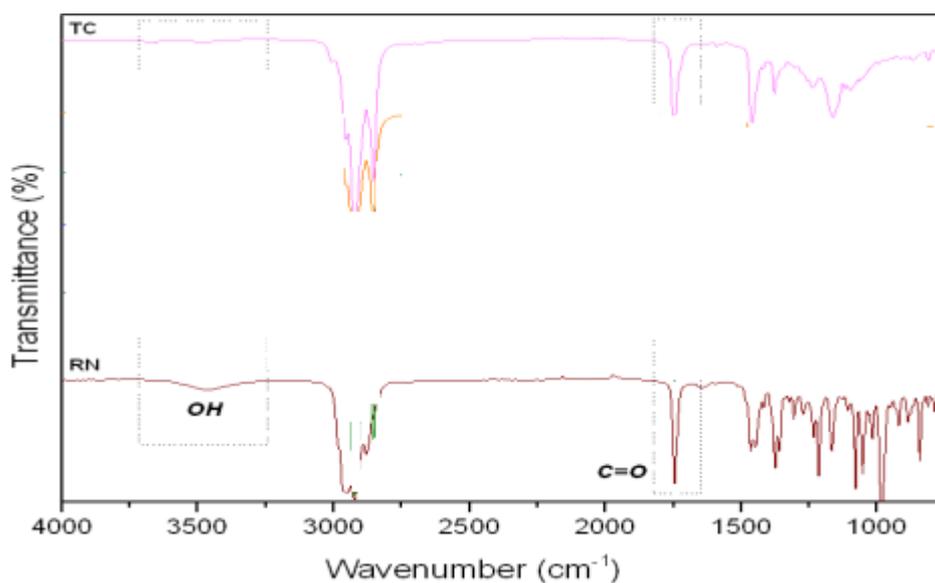


Figure 16 : Les spectres Infrarouges des HEs

III.5. Préparation des extraits organiques à partir de la partie aérienne de romarin et de thym

III.5.1 Préparation des extraits et calcul du rendement

La préparation des extraits à partir de romarin, de thym est réalisée par macération à froid, une opération d'extraction qui consiste à placer en contact la partie aérienne et le solvant à une température ambiante afin de récupérer les molécules actives de la plante. La partie aérienne cueillie, séchée puis broyée est soumise à des macérations successives avec des solvants organiques à polarité croissante (éthanol). Les extraits éthanoliques de romarin, de thym sont désignés par R_EtOH et T_EtOH, respectivement.

C'est une approche d'extraction séquentielle qui vise à fractionner grossièrement les métabolites actifs des extraits de la plante selon leur degré de solubilité. Les résultats obtenus, exprimés en pourcentage de la masse de la fraction obtenus par rapport à la masse de la matière végétale utilisée, sont regroupés dans la figure 17.

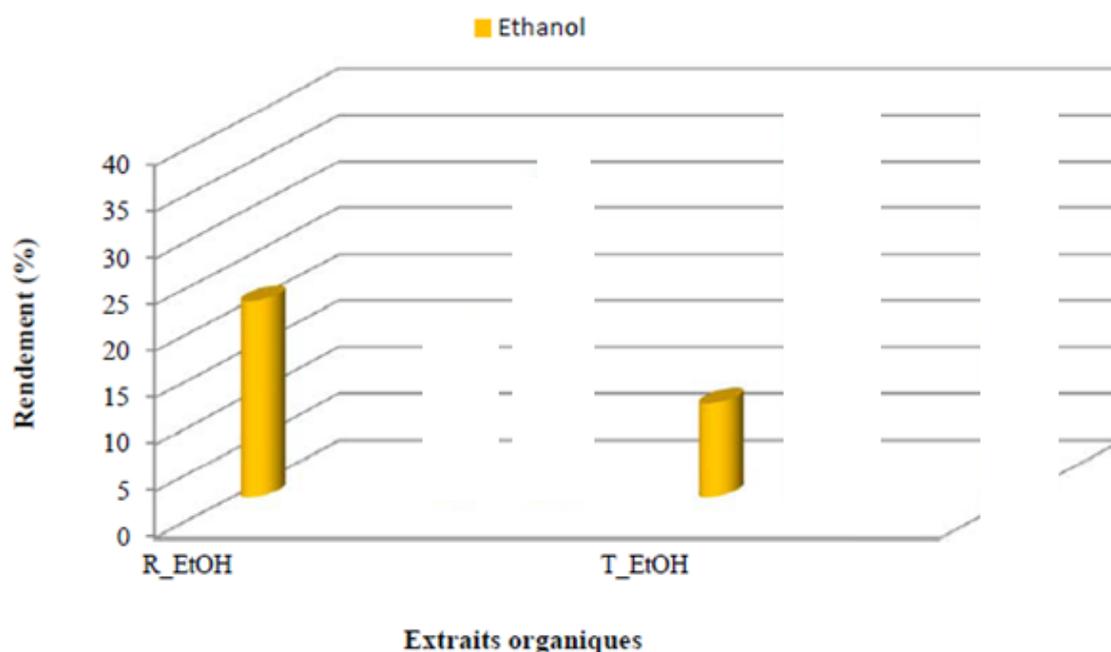


Figure 17 : Rendements en extraits obtenus en fonction de la nature du solvant d'extraction

D'après ces résultats, on note que les rendements d'extraction de la partie aérienne des plantes de romarin, de thym obtenu varient entre 10% et 25%. Les plus faibles rendements sont observés pour les extraits éthanoliques de Thym, et de Romarin avec un taux de rendement de l'ordre de 10%, et 21 % respectivement.

Ces variations des rendements d'extraction pourraient être attribuées à la différence entre l'abondance des composés polaires et non polaires.

III.5.2. Activité antibactérienne et antifongique des extraits du thym et de romarin

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



E. coli

P. aeruginosa

Salmonella sp.

Figure 18 : Mise en évidence de l'activité antimicrobienne de l'extrait éthanolique du Thym

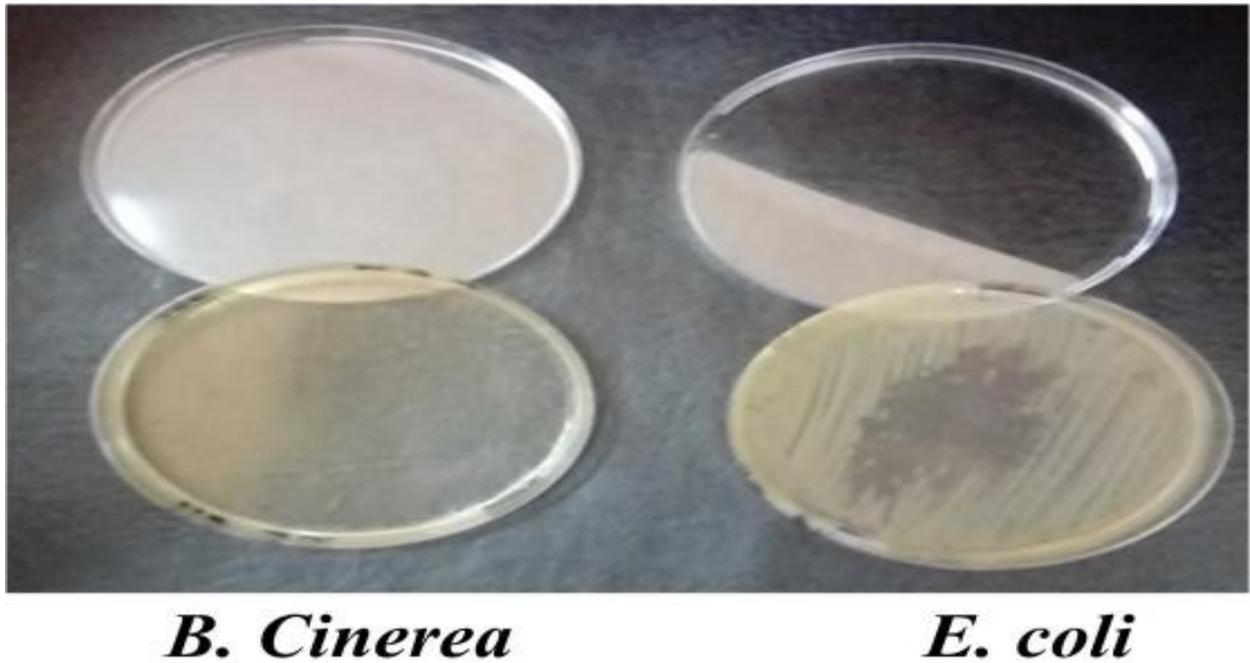


Figure 19 : Mise en évidence de l'activité antimicrobienne de l'huile essentielle du Thym

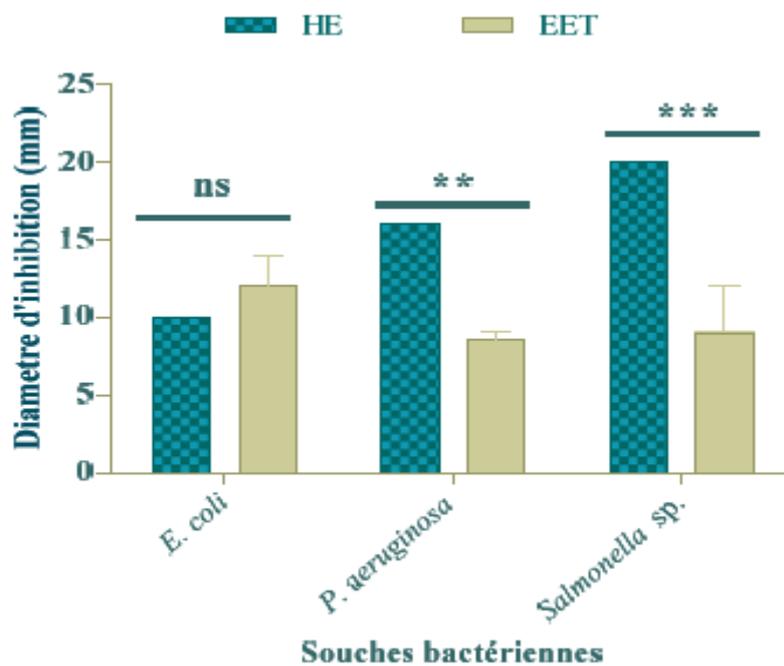


Figure 20 : Valeur des diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne par les extraits du thym

HE : Huile Essentielle ; **EET** : Extrait Ethanolique

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

L'étude de l'activité antimicrobienne des extraits du thym, repose sur le calcul des diamètres

de zones d'inhibition de la croissance. Les résultats des essais antimicrobiens *vis-à-vis* les espèces, *Botrytis cinerea*, *Escherichia coli* ; *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella sp.* révèlent une variation des valeurs d'inhibition par les extraits testés.

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

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

- Souche sensible : la dimension du diamètre de la zone d'inhibition est égale ou supérieure à 10mm ;
- Souche limite (intermédiaire) : la dimension du diamètre de la zone d'inhibition inférieure à 10mm ;
- Souche résistante : absence de zone d'inhibition [90].

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

Et aussi d'après la figure 25 l'inhibition des extraits organiques des plantes contre la croissance fongique de l'*A.niger* (FGI%) après 7 jours d'incubation. La croissance fongicide de l'*A.niger* en présence des extraits à différents pourcentages sont montrés dans la figure 25. Constatons des résultats, l'activité antifongique varie en fonction de la concentration d'extrait incorporée et le solvant d'extraction. En effet, les extraits éthaolique de romarin et de thym ont montré une excellente activité antifongique. L'excellente activité fongicide observée chez les extraits éthanoliques est peut-être reliée à la teneur en polyphénols importante détectée pour ces extraits. Cette suggestion a été confirmée par une étude antérieure réalisé où ils ont reporté que l'action de l'extrait de plante contre les champignons fongicides est relatifs à la présence des métabolites secondaires notamment les composés polyphénoliques. Cette action consiste à une rupture cellulaire du champignon entraînant ainsi la mort de la cellule . Ce mécanisme d'action est en accord avec une étude reporté , où ils ont indiqué qu'une diminution de la taille, des parois cellulaires irrégulières, des membranes cellulaires rompues, une rupture de la barrière de perméabilité de la membrane cellulaire, un périplasme peu clair

et un cytoplasme dense sans caractéristiques différenciées ont été observé lors de contact des extraits de plante avec le champignon fongicide.

De même, l'activité antifongique diminue avec la concentration de l'extrait incorporée.

Les extraits organiques de romarin et de thym ont montré une excellente activité antifongique à une concentration de 2% et elle diminue avec la concentration d'extraits incorporés. Contrairement à l'extrait éthanolique de thym qui atteint son maximum d'inhibition à 4%.

Au vue de ces résultats, 2% des extraits organiques des plantes étudiées a été suffisant pour stopper la croissance d'*A.niger*. Les extraits éthanoliques ont montré une activité antifongique bien prometteuse grâce à leurs richesse en polyphénols qui ont interagit avec les cellules par plusieurs mécanismes.

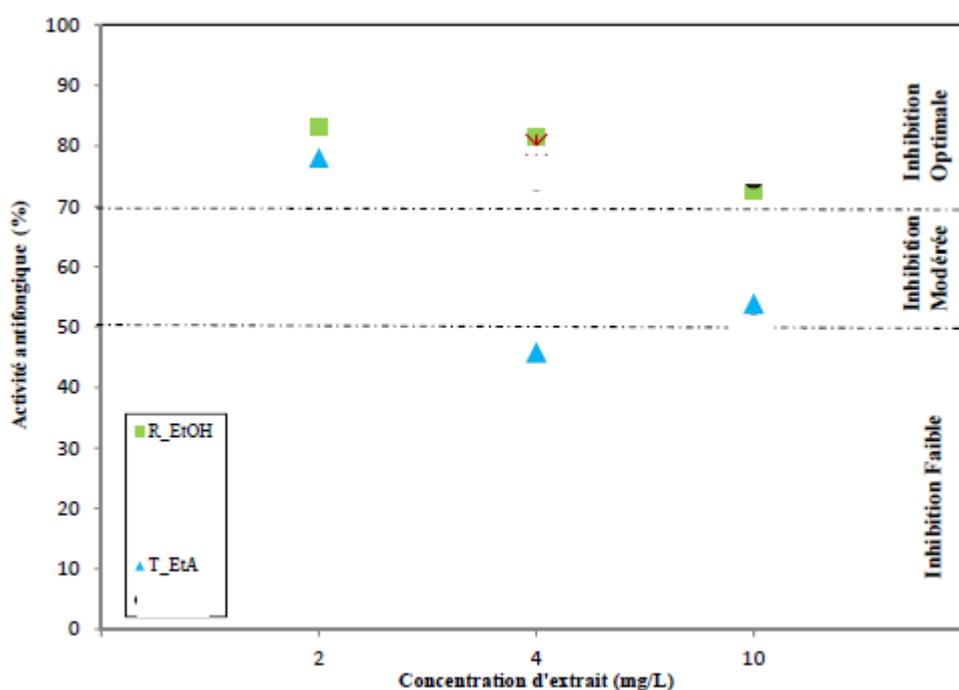


Figure 25: Activité antifongique des extraits de thym et de romarin

III.5.2.1. Test d'activité antibactérienne des films

Les essais de pouvoir antimicrobien ont été réalisés par la méthode de diffusion sur agar.

C'est un test préliminaire et qualitatif, recommandé par la pharmacopée française afin d'avoir une idée sur le potentiel inhibiteur.

La méthode de diffusion des disques nous a permis de vérifier le pouvoir antibactérien des films PLA /EET, PLA/HE et PLA/Poudre *vis-à-vis* les espèces microbiennes choisies (Figure 21).



Figure 21: Quelques résultats du test d'inhibitions de la croissance bactérienne par les films

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

Dans cette investigations, les films PLA /HE, PLA/Poudre et PLA /EET de différents concentrations 3%, 6% et 9% n'ont montré aucun effet inhibiteur sur la croissance des souches bactériennes (*Escherichia coli*, *Pseudomonas* sp. et *Salmonella* sp.) ainsi que sur les sur la souche fongique (*Botrytis cinerea*). Une étude, menée par [91], a montré que la structure chimique des constituants des huiles essentielles influence directement sur l'activité antibactérienne et que la réduction de l'activité se produit généralement entre les molécules actives et les composés non oxygénés, qui réduisent leur solubilité et donc leur efficacité [92]. Nos résultats ne concordent pas avec ceux trouvés dans le test d'activité des extrait seul sur les microorganismes et les résultats trouvés par [93] ; [94] et [95], qui rapportent l'efficacité des extraits de plantes seuls ou mélangé avec du PLA. Cela est peut être expliqué par la nature de l'extrait, la variété de la plante, les protocoles d'extraction ou la région de la récolte qui influencent de manière significative les activités biologiques des extraits. En plus la nature chimique du PLA peut être à l'origine de l'inactivation de nos extraits qui se sont avérés très actifs *vis-à-vis* toutes les espèces microbiennes testées.

III.5.2.2. Caractérisation spectrale par IR-TF

-PLA

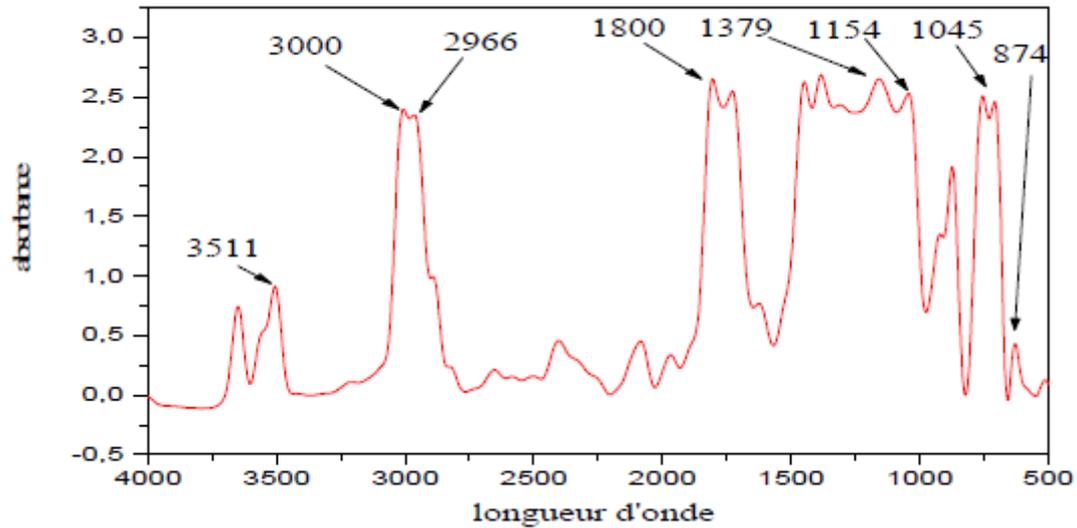


Figure 22 : Spectre IRTF du PLA vierge.

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

- Deux pics centrés à 3000 et 2966 cm^{-1} attribués aux vibrations d'élongations des groupements $-\text{CH}$;
- Une large bande centrée à 1800 cm^{-1} , correspond à l'absorption des liaisons carbonyles des esters présent dans le PLA ;
- Une large bande d'absorption centrée à 1379 cm^{-1} (zone dite de l'empreinte digitale du polymère), attribuée aux vibrations de déformation asymétrique et symétrique des liaisons $-\text{CH}$;
- Une série des bandes à 1154, 1045 correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O ;
- Un pic à 874 est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-C [96].

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

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

Les figures 23 et 24. Présentent l'analyse spectrale des films à base de PLA

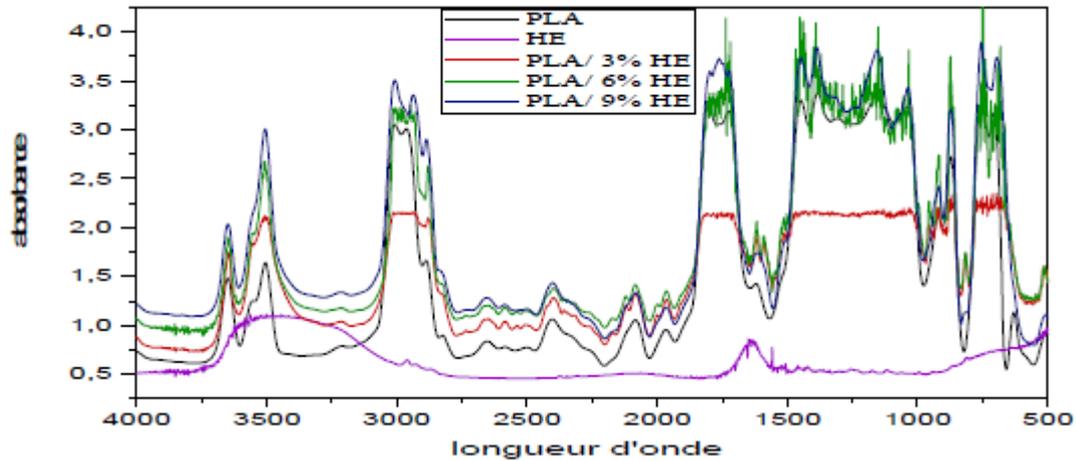


Figure 23 : spectre IR-TF du PLA vierge, PLA+ 3% HE, PLA+6% HE et PLA+9%HE.

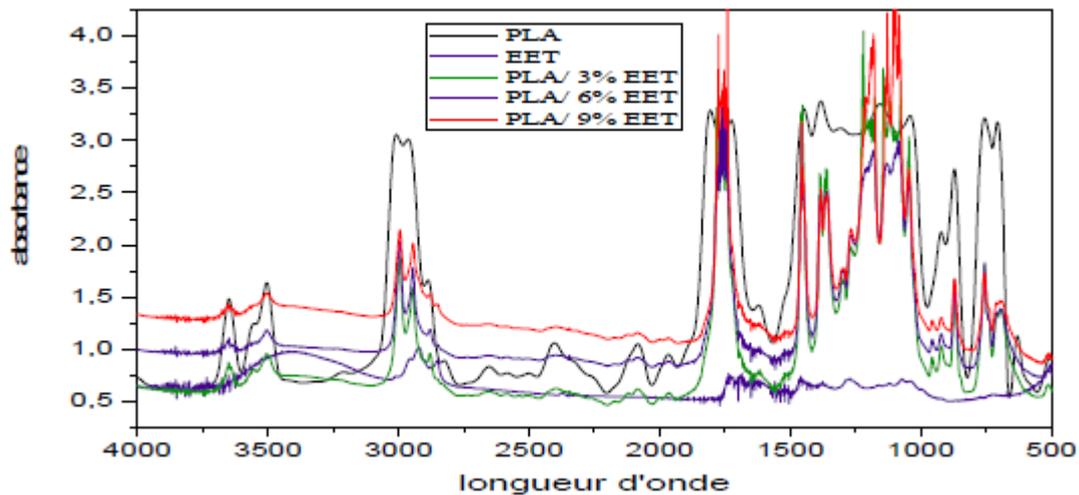


Figure 24 : spectre IR-TF du PLA vierge, PLA+ 3%EET, PLA+6%EET et PLA+9%EET.

Le spectre IR-TF obtenu, nous permet de voir que certaines bandes d'absorptions sont affectées par l'ajout de l'huile essentielle et/ou d'extrait du thym, soit 3%, 6% ou 9% en charge. D'après les spectres, on remarque l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption située entre 2820 et 2900 cm^{-1} et qui est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-H qui est dû à l'augmentation de la quantité du thym ajoutée. En effet, dans la région des carbonyles caractéristique au PLA, le pic situé à 1735 cm^{-1} , se trouve décalé vers les hautes fréquences à 1750 cm^{-1} ceci peut se traduire par l'établissement d'une liaison hydrogène susceptible d'être formée entre le carbonyle et les groupements esters du thym (9% HE et 9%EET). L'analyse de la région située entre 750 et 1000 cm^{-1} ont permis également de détecter au niveau du mélange une légère augmentation des pics correspondant à un développement d'un nouvel état physique qui est installé au sein du mélange. Ces résultats sont confirmés par les travaux Adomaviciute et al [97].

Conclusion générale

Conclusion générale

Le PLA offre de grandes possibilités dans une large gamme d'applications de produits d'emballage alimentaire et rivalise avec le polystyrène et le polyéthylène. Ainsi, l'objectif principal de cette étude était de développer un emballage biodégradable actif pour la libération des agents antimicrobiens afin de contrôler en permanence le processus de détérioration dans les aliments. Le PLA en tant que des polymères biodégradables industriellement produit et les agents bioactifs naturels autorisés tels que les huiles essentielles et les extraits organiques des plantes de romarin, de myrte, de thym et du pistachier lentisque ont été choisis en raison de leurs activités antimicrobiennes et antibactériennes connues permettant leurs applications dans les industries alimentaires.

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

Et on a découvert que le profil chimique des HEs varie qualitativement et quantitativement. Cette variation dépend de la nature de l'huile essentielle et de la méthode d'extraction. Nous avons démontré que les huiles essentielles sont riches en composés bioactifs, Et le PLA n'a révélé aucune activité antibactérienne et antifongique malgré le fait que les huiles essentielles et les extraits éthanœiques de thym présentent une forte activité.

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

Perspectives

Perspectives

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

Bibliographie

Les références bibliographiques

- [1] Robertson, G. L. (2009). Food packaging and shelf life: a practical guide. CRC Press.
- [2] Cyrek, P. (2015). Opakowanie jako źródło informacji o produktach żywnościowych. Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego. Problemy Zarządzania, Finansów i Marketingu, (Marketing przyszłości. Trendy. Strategie. Instrumenty. Komunikacja marketingowa przedsiębiorstwa z otoczeniem).
- [3] Jerzyk E, Kaniewska-Sęba A. Opakowanie i marka jako atrybuty produktu [Packaging and a brand as product attributes], In: Pilarczyk B, Mruk H, editors. Kompendium wiedzy o marketingu [A compendium of knowledge about marketing], Warsaw: Wydawnictwo Naukowe PWN; 2007.
- [4] Trinetta, V. (2016). Definition and Function of Food Packaging. Reference Module in Food Science.
- [5] Ciechomski, W. (2008). Opakowanie jako instrument promocji. LogForum, 4(4).
- [6] MICHEL FONTANILLE, YVES GNANOU, Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours), 2e et 3e cycles. Dunod, Paris, 4-8, 2005.
- [7] "Différents types de matières plastiques" Rapport, Disponible sur : [http:// : cap-sciences.net/upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [8] " Aucun titre de diapositive " Disponible sur : [http://:www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymères).
- [9] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Ed. Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites ;(A3 040).
- [10] A; SAEEDI Mojtaba*1, Poostforush Mohammad2 and Jiriyaie Salman1, Thermal degradation mechanism of HDPE Nanocomposites containing NanoCaCO₃, Research Journal of Engineering Sciences, Vol. 3(6), 15-28, June (2014).
- [11] CARREGA Marc, Aide-mémoire, Matières plastiques, 2^{ème} édition, ©Dunod, Paris, 54-62, 2005, 2009.
- [12] : Documentation d'université de Biskra.
- [13] A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnol Adv, 26,246–265, 2008.
- [14] A. Seyni. Thèse de doctorat «Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériau composite a charge dégradable produits par co-broyage» Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [15] El Hadji Boubacar Ly. Thèse de doctorat «Nouveaux matériaux composites

thermoformables a base de fibre de cellulose ». INP Grenoble. 2008.

[16] Biopolymère et bioplastique. Fiche Technique Agro-Industrie.

[17] Aimesther Ojito Betancourt «Analyse, extraction et récupération de Poly-3-Hydroxybutyrate présent dans la biomasse », Université de Québec, Montréal. 2008.

[18] Club Bio-Plastique «Les bioplastiques d'origine végétale des produits renouvelables et biodégradables ». 2007.

[19] Nina Quelenis «Les bioplastiques, caractéristiques et réglementation » Fiche Technique. 2008.

[20] Holy Rabetalika ; Michel Paquot ; Philippe Du Bois «Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique», Service des matériaux polymères et composites, Université De Mons Hainant ;Belgique 2006.

[21] S. Lee, characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly (butylene succinate adipate), Korea-Australia Rheology journal, 7, 71-772,2005.

[22] POSS Molecules, [www.read.com /products/polymeric/poss.html](http://www.read.com/products/polymeric/poss.html).

[23] Hybrid Plastics, www.Hybridplastics.com

[24] A. Morgan, W. Gilman, characterization of polymer-layered silicate (caly) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction, A comparative study journal of applied polymer science, 87.1329-1338, 2003.

[25] D.Garlotta, A literature review of poly (lactic acid), Journal of polymer and the environment, p 63-84.

[26]R.J. Crawford, *Rotational Molding of Plastics second edition*. 1996: Reasearch Studies Press LTD, J. Wiley&Sons Inc,1996

[27] K. Madhavan, N.ampootheri, N. NimishaRajendran, J. Rojan Pappy, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, BioresourceTechnology, 101, 8493-8501, 2010.

[28] B.Linnemann.S, Harwoko.T, Gries, polylactidefibers (PLA),Chemicalfibers international, 53, 426-433.

[29] D. Wyart, les polymères biodegradables, Technique de l'ingénieur AM3 579 1-21.

[30]B. Gumpta, N. Revaagde, J. Hilborn, poly (lactic acid) fiber: An overview progress in polymer science, 32, 455-482, 2007.

[31] L.Averous, polylactic acid: synthesis, properties and applications, In B. N. G. A, Edition, monomers, polymers and composites from renewable resources, Elsevier limited publication 21, 433-450, 2008.

- [32] A.Sodergard, M.Stolt, proprieties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, progress in polymer science, 27, 1123-1163, 2002.
- [33] H.Tsuji, Ikada. Y, characterization from the melt of poly (lactide) with different optical purities and their blends, macromolecular chemistry and physics, 197, 3483-3499, 1996.
- [34] H.Askanian, étude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement bio composites, Thèse docteur, université BLAISE PASCAL, pagination multiple, 2011.
- [35] E.Vink, R. Ra'bago, D. Glassner, B. Springs, R.P. O'Conner, J. Kolstad, R. Gruber, the sustainability if nature works TM polylactide fibers: an update of future, Macromolecular bioscience; Initiated by yhe 1st international conference on bio-based polymer, 2003.
- [36] N. Keklik, M. Demirci, V. Puri, Inactivation of *Listeria monocytogenes* on unpackaged and vacuum-packaged chicken frankfurters using pulsed UV-light, *Journal of Food Science* 74, M431-M439, 2009.
- [37] B.Gumpta, N. Revaagde, Atthoff, J. Hilborn, preparation of poly (lactic acid), Influence of draw ratio on fiber properties, *Journal of applied polymer science*. 100, 1239-1246, 2005
- [38] F. Mano, Y. Wang, Role of thermal history on the thermal history on the thermal behavior of poly (L-lactic acid) studies by dsc and optical microscopy, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 80, 171-175, 2005.
- [39] R. Auras, B. Harte, S. Selk, An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular science*. 4, 835-865, 2004.
- [40] R. Datta, M. Henry, lactic acid: recent advances in products, processes and technology, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 81, 1129-1129, 2006.
- [41] Morales R., 1997. Synopsis of the genus *Thymus* L. in the Mediterranean area. *Lagascalia*, 19, 249-262
- [42] A.Bazyloko, H. Strzelecka, A HPTLC densitometric determination of luteolin in *Thymus vulgaris* and its extracts. *Fitoterapia*, **78**, 391-395, 2007
- [43] J.A. Martins, M.C. Cramez, M.J. Oliveira and R.J. Crawford, *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, **45**, 945, 2003
- [44] A. Jiménez-Arellanes A, R. Martinez R, R. Garcia, R. León-Díaz, J. Aluna-Herrera, G. Molina –Salinas, S. Said-Fernández, *Thymus vulgaris* as a potential source of antituberculosis compounds, *Pharmacologyonline*, **3**, 569-574, 2006
- [45] M.Cowan, Plant products as antimicrobial agents. *Clinical microbiology reviews*, **12**, 564-570, 1999
- [46] H. Takeuchi, Z. Lu, T. Fujita, New monoterpenes glycoside from the aerial parts of Thyme (*Thymus vulgaris* L.), *Bioscience, biotechnology and biochemistry*, **68**, 113-134, 2004

- [47] S. Selmi , S. Sadok, The effect of natural antioxidant (Thymus vulgaris Linnaeus) on flesh quality of tuna (*Thunnus Linnaeus*) during chilled storage, *Pan-American Journal of aquatic sciences*, **3**, 36-45, 2008
- [48] H. Takeuchi , Z. Lu, T. Fujita, New monoterpenes glycoside from the aerial parts of Thyme (*Thymus vulgaris* L.). *Bioscience, biotechnology and biochemistry*, **68**, 1113-1134, 2004
- [49] Şahin, F., Güllüce, M., Daferera, D., Sökmen, A., Sökmen, M., Polissiou, M. Agar, G. et Özer, H. (2004). Biological activities of the essential oils and methanol extract of *Origanum vulgare* ssp. *vulgare* in the Eastern Anatolia region of Turkey. *Food Control*.
- [50] Kintzios, S.E. (2002). *Oregano: The genera Origanum and Lippia* Taylor & Francis, London and New Yor, 267p.
- [51] Bendahou, M., Muselli, A., Grignon-Dubois, M., Benyoucef, M., Desjobert, J-M., Bernardini, A-F. et Costa. J. (2008). Antimicrobial activity and chemical composition of *Origanum glandulosum* Desf. essential oil and extract obtained by microwave extraction: Comparison with hydrodistillation. *Food Chemistry*. **106**: 132–139.
- [52] Dellile, L. (2007). *Les plantes médicinales d'Algérie*. Berti, Alger, 240p.
- [53] Carson C.F, Hammer K.A, Riley T.V. (2006). Melaleuca alternifolia (Tea Tree) Oil: a Review of Antimicrobial and Other Medicinal Properties. *Clinical microbiology reviews*. **19** (1) : 50 – 62.
- [54] Lambert R.J, Skandamis P.N, Coote P.J et Nychas G.J. (2001). A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of Applied Microbiology*. **91** (3) : 453-62.
- [55] Hammer M.U, Brauser A.M, Olak C, Brezesinski G, Goldmann T, Gutschmann T et Andrä J. (2010). Lipopolysaccharide interaction is decisive for the activity of the antimicrobial peptide NK-2 against *Escherichia coli* and *Proteus mirabilis*. *Biochem*. **427** : 477-488.
- [56] Ultee A, Bennik M.H.J et Moezelaar R. (2002). The phenolic hydroxyl Group of carvacrol is essential for action against the Food-Borne pathogen *Bacillus cereus*. *Applied and environmental microbiology*. **68** (4) : 1561 – 1568.
- [57] Boussaada, O., Ammar, S., Saidana, D., Chriaa, J., Chraif, I., Daami, M., & Mighri, Z. (2008). Chemical composition and antimicrobial activity of volatile components from capitula and aerial parts of *Rhaponticum acaule* DC growing wild in Tunisia. *Microbiological Research*, 163(1), 87-95
- [58] Kadri, A., Zarai, Z., Chobba, I. B., Békir, A., Gharsallah, N., Damak, M., & Gdoura, R.

(2011). Chemical constituents and antioxidant properties of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil cultivated from the South-Western of Tunisia. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(29), 6502-6508.

[59] Zaouali, Y., Bouzaine, T., & Boussaid, M. (2010). Essential oils composition in two *Rosmarinus officinalis* L. varieties and incidence for antimicrobial and antioxidant activities. *Food and Chemical Toxicology*, 48(11), 3144-3152.

[60] Lawrence, B.M., 1997. Progress in essential oils: rosemary oil. *Perfum Flavor* 22 (5),71

[61] Pintore, G., Usai, M., Bradesi, P., Juliano, C., Boatto, G., Tomi, F., & Casanova, J. (2002). Chemical composition and antimicrobial activity of *Rosmarinus officinalis* L. oils from Sardinia and Corsica. *Flavour and Fragrance journal*, 17(1), 15-19.

[62] Rašković, A., Milanović, I., Pavlović, N., Čebović, T., Vukmirović, S., & Mikov, M. (2014). Antioxidant activity of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil and its hepatoprotective potential. *BMC complementary and alternative medicine*, 14(1), 225.

[63] Ayadi, S., Jerribi, C., & Abderrabba, M. (2015). Extraction et étude des huiles essentielles de *Rosmarinus officinalis* cueillie dans trois régions différentes de la Tunisie

[64] Abd El-latif Gharib, F., & A.Teixeira da Silva. J(2012). Composition, total phenolic content and antioxidant activity of the essential oils of four lamiaceae herbs. *Medicinal and Aromatic plants Science and Biotechnology*, 7(1),9-27.

[65] Celiktaş, O. Y., Kocabas, E. H., Bedir, E., Sukan, F. V., Ozek, T., & Baser, K. H. C. (2007). Antimicrobial activities of methanol extracts and essential oils of *Rosmarinus officinalis*, depending on location and seasonal variations. *Food Chemistry*, 100(2), 553-559.

[66] Mata, A. T., Proença, C., Ferreira, A. R., Serralheiro, M. L. M., Nogueira, J. M. F., & Araújo, M. E. M. (2007). Antioxidant and antiacetylcholinesterase activities of five plants used as Portuguese food spices. *Food chemistry*, 103(3), 778-786.

[67] Calsamiglia, S. Busquet, M. Cardozo, P. W. Castillejos, L. et Ferret.A. (2007). Invited Review : Essential Oils as Modifiers of Rumen Microbial Fermentation. *Journal of Dairy Science*. **90 (6):** 2580–2595.

[68] Cowan, M.M. (1999). Plant products as antimicrobial agents. *Clinical microbiology reviews*. **12 (4):** 564–582.

[69] Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D. et Idaomar, M. (2008). Biological effects of essential oils – A review. *Food and Chemical Toxicology*. **46:** 446–475.

[70] Bruneton, J. (1999). Terpènes et stéroïdes. In *Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes médicinales*. 3ème éd. Tec & Doc, Paris, pp. 461 -769.

[71] Paris, M. et Hurabielle, M. (1981). *Abrégé de matière médicale (pharmacognosie)* :

Généralités – Monographie. 3ème ed. Tome 1. Masson, Paris, 365 p.

[72] Scheffer, J.J.C. (1996). Various Methods for the Isolation of Essential Oils. *Phytotherapy Research*. **10**: S6-S7.

[73] Bousbia, N., Vian, M.A., Ferhat, M.A., Petitcolas, E., Meklati, B.Y. et Chemat, F. (2009). Comparison of two isolation methods for essential oil from rosemary leaves: Hydrodistillation and microwave hydrodiffusion and gravity. *Food Chemistry*. **114**: 355–362.

[74] Laouer, H. (2004). *Inventaire de la flore médicinale utilisée dans les régions de sétif, de Béjaia, de M'sila et de Djelfa. Composition et activité antimicrobienne des huiles essentielles d'Ammoides pusilla (Brot) Breistr. et de Magydaris pastinacea (Lamk) Paol*. Thèse de Doctorat. Université de Sétif. 119 p.

[75] Bendahou, M., Muselli, A., Grignon-Dubois, M., Benyoucef, M., Desjobert, J-M., Bernardini, A-F. et Costa. J. (2008). Antimicrobial activity and chemical composition of *Origanum glandulosum* Desf. essential oil and extract obtained by microwave extraction: Comparison with hydrodistillation. *Food Chemistry*. **106**: 132–139.

[76] Reverchon, E., Della Porta, G. et Senatore, F. (1995). Supercritical CO₂ Extraction and Fractionation of *Lavender* Essential Oil and Waxes. *Journal Agriculture Food Chemistry*. **43** : 1654-1658.

[77] Reverchon, E. et De Marco, I. (2006). Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *J. of Supercritical Fluids*. **38**: 146–166.

[78] Pourmortazavi, S.M. et Hajimirsadeghi, S.S. (2007). Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. *Journal of Chromatography A*. **1163**: 2–24.

[79] M. T. Tena and M. Valcarcel, Supercritical Fluid Extraction of Natural Antioxidants from Rosemary: Comparison with Liquid Solvent Sonication, *Anal. Chem.*, 69, 521-526. 1997

[80] Dorman HJD et Deans SG, Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. *Journal of Applied Microbiology*. **88**, 308–316, 2000

[81] D. Grigonis, P.R. Venskutonis, B. Sivik, M. Sandahl and C.S. Eskilsson, Comparison of different extraction techniques for isolation of antioxidants from sweet grass (*Hierochloë odorata*), *The Journal of Supercritical Fluids*, 33 (3) (2005) 223-233.

[82] Kamper, S. L., & Fennema, O. (1985). Use of an edible film to maintain water vapor gradients in foods. *Journal of Food Science*, 50(2), 382-384.

[83] Lagunez Rivera, L. (2006). Etude de l'extraction de métabolites secondaires de différentes matières végétales en réacteur chauffé par induction thermomagnétique directe

(Doctoral dissertation), 24.

[84] Akrou, A., Chemli, R., Chreif, I., & Hammami, M. (2004). Etude des huiles essentielles de quelques plantes pastorales de la région de Matmata (Tunisie). Cahiers Options Méditerranéennes, 62, 289-292.

[85] Conde-Hernández, L. A., Espinosa-Victoria, J. R., Trejo, A., & Guerrero-Beltrán, J. Á. (2017). CO₂-supercritical extraction, hydrodistillation and steam distillation of essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*). Journal of Food Engineering, 200, 81-86.

[86] Boutekedjiret, C., Bentahar, F., Belabbes, R., & Bessiere, J. M. (2003). Extraction of rosemary essential oil by steam distillation and hydrodistillation. Flavour and Fragrance Journal, 18(6), 481-484

[87] Rasooli, I., Fakoor, M. H., Yadegarinia, D., Gachkar, L., Allameh, A., & Rezaei, M. B. (2008). Antimycotoxigenic characteristics of *Rosmarinus officinalis* and *Trachyspermum copticum* L. essential oils. International journal of food microbiology, 122(1-2), 135-139.

[88] Pereira, P., Cebola, M. J., Oliveira, M. C., & Bernardo-Gil, M. G. (2016). Supercritical fluid extraction vs conventional extraction of myrtle leaves and berries: comparison of antioxidant activity and identification of bioactive compounds. The Journal of Supercritical Fluids, 113, 1- 9.

[89] Bampouli, A., Kyriakopoulou, K., Papaefstathiou, G., Louli, V., Krokida, M., & Magoulas, K. (2014). Comparison of different extraction methods of *Pistacia lentiscus* var. chia leaves:

Yield, antioxidant activity and essential oil chemical composition. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 1(3), 81-91.

[90] A. Shakeel ,L'Industrie du Parfum dans la Civilisation Islamique, Afaq Magazine, 25/26, 153-167, (Article en Arabe) 1999

[91] A. HARRAR, Activité antioxydante et antimicrobienne d'extraits de *Rhamnus L* , Diplôme de Magister Biochimie et physiologie expérimentale, Université Frhat Abbes- sétif, 8-31, 2012

[92] Fiche d'information sur la salmonella conseil des viandes du canada 305-955 croissant Green Valley, ottawa ONK2C 3V4, www .cmc-cvc.com

[93] O. YuyueQina, L. Wenhui, D. Liub, Y. Minglong , L. Lin, Development of active packaging film made from poly (lactic acid) incorporated essential, journal home page,

[94] S.Jahani, G. Kavooosi, A. Shakiba, Chemical and Biological Properties of *Trachyspermum mammi* Encapsulated in Gelatin Nanofilms. Int J Infect ,1.e 14820, 2014

[95] J-W Rhim, J, S.I. Hong, Ha, C.S, Tensile, water vapor barrier and antimicrobial

properties of PLA/nanoclay composite films. Food Science and Technology 42, 612–617,2009

[96] M.P. Arrieta, J. López, S. Ferrándiz, M.A. Peltzer, Polym, Test, 32, 760–768,2013

[97] P.R. Salgado, M.E. López-Caballero, M.C. Gómez-Guillén, A.N. Mauri, M.P.Montero, Food Hydrocoll.33, 74–84, 2013

Résumé

Les emballages alimentaire occupe aujourd'hui une place très importante dans les procédés de transformation et conditionnement et conservation aussi présentant de meilleures qualité organoleptiques et nutritionnelles, mais les problèmes environnementaux sont de plus en plus préoccupants a cause de ces bioplastiques qui nécessite des années pour se décomposer , et pour protéger l'environnement des nouveaux films actifs biodégradables ce sont développer comme le PLA l'acide poly lactique qui est connu en raison de sa large application dans le secteur de l'emballage alimentaire mais certains inconvénients limitent encore leur application commercial dans les emballages alimentaires. Donc l'incorporation des huiles essentielles et extraits de plantes comme une alternative pour améliorer la qualité de ces emballages alimentaires , l'objectif de ce travail est l'effet des huiles essentielles et des extraits éthanoliques du thym et du romarin sur les propriétés du PLA d'après cela Nous nous sommes tout particulièrement intéressé aux travaux de recherche portant sur l'étude de l'activité antibactérienne des films PLA/EET et PLA/HE en vue de leur utilisation dans le domaine l'emballage alimentaire.

Le profil chimique des huiles essentielles varie qualitativement et quantitativement. Cette variation dépend de la nature de l'huile essentielle et de la méthode d'extraction. Nous avons remarqué que les huiles essentielles sont riches en composés bioactifs, Et le PLA n'a révélé aucune activité antibactérienne malgré le fait que les huiles essentielles et les extraits éthanoliques de thym présentent une forte activité.