



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole Nationale d'Agronomie et des Industries Alimentaires

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Spécialité : Procédés Biotechnologiques et Alimentaires

Ecole doctorale : Sciences et Ingénierie des Ressources Procédés, Produits, Environnement

Présentée par

Rawaa AL MAHDI

Mise au Point et Caractérisation de Films Comestibles à Base de Polysaccharides et de Matières Grasses

Soutenue publiquement le 07 mars 2006 devant la commission d'examen :

M Stéphane DESOBRY, professeur à l'ENSAIA, Nancy	Directeur de thèse
Mme Nathalie GONTARD, professeur à l'Université de Montpellier II	Rapporteur
Mme Camille MICHON, professeur à l'ENSIA, Paris	Rapporteur
Mme Andrée VOILLEY, professeur à l'ESBANA, Dijon	Président du jury
M Denis LOURDIN, chargé de recherche à l'INRA, Nantes	Examineur
M Laurent BRACHAIS, maître de conférence à l'ENSBANA, Dijon	Examineur

- *à la mémoire de mes parents qui m'ont donné la foi de croire en mes rêves et à qui je dédie le fruit de ce travail,*
- *à tous les membres de ma famille qui ont été très généreux par leur soutien et tout leur amour,*
- *à mes enfants, Jalal et Yazan, qui ont vu le jour au cours de cette aventure et avec qui je continuerai le chemin...*
- *à mon mari, Oussama qui m'a accompagnée pour la réalisation de ce projet qui représente l'aboutissement d'un des nos ambitions communes...*

AVANT-PROPOS

Ce travail a été mené en collaboration entre deux laboratoires dont les thématiques de recherche sont complémentaires :

- Laboratoire de Science et Génie Alimentaires (LSGA) de l'Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires (ENSAIA) de l'Institut National Polytechnique de la Lorraine (INPL) à Nancy.
- Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Sensorielle de l'Aliment et des Produits de Santé (IMSAPS) de l'École Nationale Supérieure de Biologie Appliquée à la Nutrition et à l'Alimentation (ENSBANA) de l'université de Bourgogne à Dijon.

Je tiens à remercier Monsieur Stéphane Desobry, Professeur à l'ENSAIA et directeur de LSGA pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et pour avoir accepté d'être le directeur de cette thèse. Je lui adresse toute ma gratitude pour son soutien scientifique et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de cette étude, ainsi pour ses encouragements et sa bonne humeur permanente.

Je remercie très sincèrement Monsieur Laurent Brachais, Maître de Conférences à l'ENSBANA et co-directeur de cette thèse, pour le temps qu'il m'a consacré, son aide et ses conseils scientifiques.

Je remercie également les membres de la commission d'examen qui ont accepté de lire et de juger mon travail malgré leurs nombreuses charges :

- Madame Nathalie Gontard, Professeur à l'Université de Montpellier II à Montpellier et Madame Camille Michon, Professeur à l'ENSIA à Paris, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.
- Madame Andrée Voilley, Professeur à l'ENSBANA et directrice du laboratoire IMSAPS à Dijon de m'avoir accueillie au sein de son équipe et d'avoir accepté d'être le Président du jury.
- Monsieur Denis Lourdin, Chargé de Recherche à l'INRA à Nantes, d'avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.

Mes sincères remerciements vont également à madame Anne Laplace-Chassard et Angèle Colas pour leur disponibilité et toute l'aide qu'elles m'ont apportées tout au long de cette étude. Merci à madame Marie-Noëlle Maucourt pour sa bonne humeur et sa disponibilité permanente. Merci également à Carole et Fanny pour leur gentillesse et sympathie.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire LSGA qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette étude, dans une ambiance toujours amicale et stimulante. Je remercie aussi tous les jeunes chercheurs du laboratoire, venus de France ou d'ailleurs, avec qui j'ai eu l'occasion de partager de bons moments inoubliables. Merci à Ghazlène, Sandrine, Reine, Dora Angélica, Claire, Kassem, Atmane, Elmira, Laetitia, Mireille, Olivier, Valérie, Virginie, Albarin, Ali, Lynn, Charbel, Suzanna, Lili, Carine, Elie et à tous les stagiaires que j'ai rencontrés tout au long de cette étude...j'espère que nous arriverons toujours à nous retrouver quelque soit notre destinée.

Mes remerciements seraient incomplets si je n'y associais pas l'équipe de madame Andrée Voilley du laboratoire IMSAPS et tout particulièrement Madame Anne-marie Sauvre, Maître de Conférences à l'ENSBANA, et Madame Alexandra Da Silva-Orneck, secrétaire du laboratoire, pour leur soutien et disponibilité.

Liste des publications et des communications scientifiques

Publications dans des revues à comité de lecture :

- **Rawaa Al Mahdi**, Ali Nasirpour, Sylvie Banon, Joël Scher, Stéphane Desobry. Morphological and mechanical properties of dried skimmed milk and wheat flour mixtures during storage. Powder Technology (in press)
- **Rawaa Al Mahdi**, Frédéric Debeaufort, Laurent Brachais, Odile Chambin, Andrée Voilley. HPMC-based edible films; 1-Plasticiser and Relative humidity effect on water vapor permeability. Food Chemistry (acceptée).

Communication avec actes :

- **Rawaa Al Mahdi**, Martine Le Meste, Andrée Voilley. Propriétés barrières à la vapeur d'eau de films comestibles à base de polysaccharides. Forum des jeunes chercheurs, 12 et 13 juin 2003, Dijon, (communication orale).
- **Rawaa Al Mahdi**, Laurent Brachais, Stéphane Desobry. (2005). Films comestibles a base de polysaccharides : Influence de la composition et de l'humidité relative sur les propriétés barrières a la vapeur d'eau. Séminaire annuel de l'école doctorale RP2E (Nancy) avec article dans Acte du séminaire, ISBN 2-9518564-3-1.
- **Rawaa Al Mahdi**, Sthéphane Desobry (2006). Polysaccharides and biopackaging: characterization of films based on cellulose derivatives. Food sefty: challenge and prospects, from 31 mars to 02 april 2006, Tunisie, (communication orale).

Table des Matières

Table des Matières	6
Liste des tableaux	11
Liste des équations	13
Nomenclature.....	15
Introduction Générale.....	19

Première Partie : Synthèse Bibliographique

I. Polymères Biodégradables	24
I.1. Matériaux biodégradables issus de la pétrochimie.....	24
I.2. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables	25
I.2.1. Les polymères d'origine bactérienne	25
I.2.2. Les polymères synthétiques non issus de la pétrochimie.....	26
I.2.3. Les polymères naturels ou les biopolymères	26
II. Emballages Comestibles	29
II.1. Qualités requises et fonctions des films et enrobages comestibles.....	29
II.2. Application des films et enrobages comestibles.....	31
II.3. Composition des films et enrobages comestibles	35
II.4. Structure des films et enrobages comestibles	35
II.4.1. Films et enrobages à structure homogène.....	35
II.4.2. Films et enrobages comestibles à structure hétérogène (films composites).....	47
II.5. Techniques de fabrication et d'application des films et enrobages comestibles...	49
II.5.1. La voie humide	49
II.5.2. La voie sèche	50
III. Transferts de matière au travers des films et enrobages comestibles.....	53
III.1. Théorie du transfert de matières.....	53
III.1.1. Le coefficient de diffusion	54
III.1.2. La sorption et le coefficient de solubilité	56
III.1.3. Le coefficient de perméabilité.....	57
III.2. Performances barrière à la vapeur d'eau des films et enrobages comestibles....	59
III.2.1. Films et enrobages comestibles à une structure homogène.....	59
III.2.2. Films et enrobages comestibles à une structure composite.....	63
III.3. Performances barrière aux gaz des films et enrobages comestibles	66

III.4. Paramètres extrinsèques influençant les propriétés barrières des films et enrobages comestibles	69
III.4.1. Influence de la température	69
III.4.2. Influence de la concentration et du gradient d'humidité relative	71
III.4.3. Influence des couches limites	74
III.5. Paramètres intrinsèques influençant les propriétés barrières des films et enrobages comestibles	74
III.5.1. Influence de l'épaisseur	74
III.5.2. Influence de la concentration en plastifiant	75
III.5.3. Influence de la répartition de la matière grasse dans les films hétérogènes	76
III.5.4. Influence de la concentration, de la longueur des chaînes d'acides gras et de leur insaturation, de la forme cristalline et de la teneur en solide des lipides	77
III.5.5. Influence des conditions de séchage des films ou enrobages comestibles	79
III.5.6. Influence de la structure et la stabilité de l'émulsion	79
III.5.7. Influence de l'orientation du film	80
III.6. Performances mécaniques des films et enrobages comestibles	80

Deuxième Partie : Matériels et Méthodes

I. Matériels	85
I.1. L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)	86
I.2. Le glycérol (propane-1,2,3-triol)	86
I.3. Les matières grasses	87
I.3.1. Huile de lin	87
I.3.2. Huile de palme	87
I.3.3. Cire de paraffine (cire microcristalline)	87
I.4. Les solutions salines sursaturées	87
II. Méthodes	89
II.1. Formulation et préparation des films d'HPMC	89
II.1.1. Préparation des films homogènes	91
II.1.2. Préparation des films plastifiés	91
II.1.3. Préparation des films émulsionnés	91
II.2. Caractérisation des films d'HPMC	92
II.2.1. Epaisseur des films (e)	92
II.2.2. Densité de surface des films (DS)	92
II.2.3. Couleur des films	92
II.2.4. Observations microscopiques des films d'HPMC	93
II.3. Propriétés d'hydratation des films d'HPMC (Isotherme de sorption)	94
II.4. Perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC	94
II.5. Perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC	96

Troisième Partie : Résultats et Discussion

II.6. Propriétés mécaniques des films d'HPMC	98
II.7. Analyses statistiques des résultats	99
I. Etude et caractérisation des films à base d'HPMC	101
I.1. Formation des films d'HPMC	101
I.2. Microstructure des films d'HPMC	101
I.3. Caractérisations physiques des films d'HPMC	103
I.4. Propriétés d'hydratation des films d'HPMC	105
I.5. Propriétés barrières à la vapeur d'eau des films d'HPMC	109
I.5.1. Hypothèse relative à l'hydratation progressive des films d'HPMC	113
I.5.2. Effet de l'hydratation des films sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau	115
I.6. Propriétés barrières à l'oxygène des films homogènes d'HPMC	117
I.7. Propriétés mécaniques des films d'HPMC	120
II. Etude et caractérisation des films composites d'HPMC	124
II.1. Microstructure des films émulsionnés d'HPMC	124
II.2. Caractérisations physiques des films émulsionnés d'HPMC	126
II.3. Propriétés mécaniques des films émulsionnés d'HPMC	129
II.4. Propriétés barrières à la vapeur d'eau des films émulsionnés d'HPMC	130
II.4.1. Influence de l'humidité relative sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films émulsionnés à base d'HPMC	131
II.4.2. Influence de la nature de la matière grasse dispersée dans le réseau des films émulsionnés d'HPMC	131
II.5. Propriétés barrières à l'oxygène des films émulsionnés d'HPMC	133
Conclusion et Perspectives.....	137
Références Bibliographiques.....	140

Liste des figures

Figure 1 : Fonctions sélectives des films et enrobages comestibles (d'après Debeaufort et <i>al.</i> , 1998).....	30
Figure 2 : Représentation schématique de la préservation d'un aliment avec ou sans enrobage comestible « actif », lorsque le premier mode de détérioration de l'aliment résulte de la déshydratation ou la reprise d'humidité (a), de la pénétration d'oxygène ou de la respiration (b), d'un développement microbien ou d'une oxydation à la surface (c) (d'après Cuq et <i>al.</i> , 1995b).....	32
Figure 3 : Structure chimique de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC).	42
Figure 4 : Représentation schématique des différents types de structure macroscopique des films comestibles hétérogènes.....	48
Figure 5 : Représentation schématique des étapes de fabrication de films par voie sèche (d'après Guilbert et Cuq 1998).....	51
Figure 6 : Représentation schématique d'activation des chaînes voisines au cours de la diffusion des molécules d'un pénétrant au travers de polymère (d'après DiBenedetto, 1963 dans Miller et Krochta, 1997).	54
Figure 7 : Représentation schématique des mécanismes de la perméation au travers d'une membrane.....	55
Figure 8 : Effet de l'humidité sur la perméabilité à la vapeur d'eau de films à base de protéines de lactosérum (PLS) plastifiés avec du glycérol (Gly.) ou du sorbitol (Sor.) (McHugh et <i>al.</i> , 1994).....	72
Figure 9 : Flux de vapeur d'eau au travers de films à base de gluten de blé exposés à un différentiel d'humidité relative constant en fonction de l'activité de l'eau des films et de la température (Gontard et <i>al.</i> , 1993).	73
Figure 10 : Représentation schématique du mécanisme de formation des films et enrobages comestibles (d'après Peroval, 2002).	89
Figure 11 : Schéma représentatif de la cellule de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau.	96
Figure 12 : Micrographes de surface (a), de tranche (b) et (c) des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) sans glycérol et de tranche des films plastifiés avec 30% de glycérol (d), avec un grossissement 800X (a, b et d) et 8000X (c).	102
Figure 13 : Isotherme de sorption de la vapeur d'eau de la poudre et du film d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) déterminé à 20°C.	106

- Figure 14 : Isotherme de sorption de la vapeur d'eau des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à différentes teneurs en glycérol mesuré à 20°C..... 107
- Figure 15 : Isotherme de sorption d'eau des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) non plastifiés (a) et plastifiés avec 30% de glycérol (b) à 20 et 30°C..... 109
- Figure 16 : Profil schématique de la concentration d'eau au sein des films d'HPMC avec deux gradients d'humidité relative (22-100) et (75-100). L'amplitude des ondulations représente le degré de gonflement de la matrice (d'après Donhowe et Fennema 1992a). 112
- Figure 17: Perméabilité à la vapeur d'eau des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) avec ou sans plastifiant aux différentes humidités relatives moyennes à 30°C. 113
- Figure 18 : Perméabilité à la vapeur d'eau mesurée à 30°C des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) sans glycérol (a), avec 15% (b) et 30% (c) de glycérol en fonction de la teneur en eau moyenne aux différents gradients d'humidité relative. Les nombres (X_1 - X_2) présentés sur les figures correspondent respectivement à X_1 (HR face peu hydraté), X_2 (HR face hydraté). 116
- Figure 19 : Perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC sans et avec glycérol en fonction de l'humidité relative (HR) mesurée à 30°C..... 118
- Figure 20 : Courbes Force-Déformation des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) préconditionnés à 56% d'humidité relative et à 30°C en fonction de la teneur en glycérol..... 121
- Figure 21 : Micrographes de la surface (colonne gauche) et de la tranche (colonne droite) des films émulsionnés d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) avec de l'huile de lin (a, b), avec de l'huile de palme (c, d) et avec de la cire de paraffine (e, f), avec grossissement de x400 (d), x800 (a, b, c, f), x4000 (e). 125
- Figure 22 : Influence de l'humidité relative sur la perméabilité à l'oxygène des films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à 30°C. 134

Liste des tableaux

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques de différents types de polymères.	27
Tableau 2 : Exemples d'applications des films et enrobages comestibles (d'après Guilbert et Cuq, 1996).	34
Tableau 3 : Protéines potentiellement filmogènes ou barrières (d'après Krochta et DeMulder-Johnston, 1997).	37
Tableau 4 : Polyosides potentiellement filmogènes ou barrières (d'après Krochta et DeMulder-Johnston, 1997).	39
Tableau 5 : Substances hydrophobes potentiellement filmogènes ou barrière (d'après Krochta et DeMulder-Johnston, 1997).	44
Tableau 6 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de polyosides.	60
Tableau 7 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de protéines	61
Tableau 8 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de substances hydrophobes.	63
Tableau 9 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films composites multicouches.	64
Tableau 10 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films composites en émulsion.	66
Tableau 11 : Perméabilité à l'oxygène des films comestibles comparée à celle des films synthétiques.	68
Tableau 12 : Influence de la teneur en plastifiant, le polyéthylène glycol 400 (PEG400) sur la perméabilité à la vapeur d'eau, PVE (D'après Debeaufort et <i>al.</i> , 1994a).	76
Tableau 13 : Propriétés mécaniques des films et enrobages comestibles comparés à celles des films synthétiques.	82
Tableau 14: Caractéristiques physico-chimiques de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) (d'après le fournisseur Dow).	86
Tableau 15 : Valeurs d' A_w de diverses solutions sursaturées en sel à 20 et 30°C (d'après Greenspan, 1977).	88
Tableau 16 : Différentes formulations des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC).	90
Tableau 17 : Couleur et opacité des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à différentes teneurs en glycérol.	103
Tableau 18 : Epaisseur, densité de surface et masse volumique des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à différentes teneurs en glycérol (20°C, 50% d'RH).	104

Tableau 19 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) aux différentes concentrations en glycérol et différents gradients d'humidité relative (mesurée à 30°C).....	110
Tableau 20 : Résistance mécanique (Rm), module élastique (ME) et pourcentage d'allongement (E) à la rupture des films d'HPMC, avec ou sans glycérol, préconditionnés à 56% d'humidité relative et à 30°C.....	122
Tableau 21 : Comparaison des propriétés fonctionnelles entre les films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) et de polyéthylène basse densité (PEBD). .	123
Tableau 22 : Composition de l'huile de lin et de l'huile de palme en acides gras.....	126
Tableau 23 : Couleur des films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) en fonction de la nature de la phase dispersée..	127
Tableau 24 : Epaisseur, densité de surface et masse volumique des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) en fonction de leur composition en matière grasse (20°C, 50%d'RH).....	128
Tableau 25 : Résistance mécanique (Rm), module élastique (ME) et pourcentage d'allongement (E) à la rupture des films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) préconditionnés à 56% d'humidité relative et à 30°C comparés à ceux des films d'HPMC homogènes.....	129
Tableau 26 : Perméabilité à la vapeur d'eau de films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) mesurée à 30°C et à deux gradients d'humidité relative (0-43%) et (0-56%).....	131
Tableau 27 : Flux de vapeur d'eau au travers de films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) pour des gradients d'humidité relative de 0-43 et 0-56% et à 30°C comparés aux films d'HPMC homogènes.	132

Liste des équations

$J = \frac{\partial q}{A \cdot \partial t}$	Équation 1	55
$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$	Équation 2	56
$J = D \frac{(c_1 - c_2)}{e}$	Équation 3	56
$\frac{(\partial c)}{(\partial t)} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$	Équation 4	56
$c = kC$	Équation 5	56
$c = S \times p$	Équation 6	57
$J = -D \frac{\partial (S \times p)}{\partial x} = -D \times S \frac{\partial p}{\partial x}$	Équation 7	57
et donc, $J = D \times S \frac{(p_1 - p_2)}{e}$	Équation 8	57
$P = S \times D$	Équation 9	57
$J = P \frac{\partial p}{\partial x}$	Équation 10	58
$J = P \frac{(p_1 - p_2)}{e}$	Équation 11	58
$P = \frac{e}{A(p_1 - p_2)} \times \frac{\partial q}{\partial t}$	Équation 12	58
$P = P_0 \exp(-E_{a,P}/RT)$	Équation 13	69
$D = D_0 \exp(-E_{a,D}/RT)$	Équation 14	69
$S = S_0 \exp(-\Delta H_S/RT)$	Équation 15	70
$E_{a,P} = E_{a,D} + \Delta H_S$	Équation 16	70
$Mv = DS/e$	Équation 17	92
$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$	Équation 18	92
$OP = \frac{(L_{*n})}{L_{*b}} \times 100$	Équation 19	93
$CTVE = \frac{\delta q}{\delta t \times A}$	Équation 20	95

$$perméance = \frac{CTVE}{p_1 - p_2} \quad \text{Équation 21} \dots\dots\dots 95$$

$$perméabilité = perméance \times e \quad \text{Équation 22} \dots\dots\dots 95$$

$$P = \frac{\delta q \times e}{A \times \delta t \times (p_1 - p_2)} \quad \text{Équation 23} \dots\dots\dots 95$$

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = -\alpha \times K_{O_2} \times A \times (p_{O_2} - p_{O_{2e}}) \quad \text{Équation 24} \dots\dots\dots 97$$

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial p_{O_2}} = p_i \times V \quad \text{Équation 25} \dots\dots\dots 97$$

$$\partial [O_2] = p_i \times V \times \partial p_{O_2} \quad \text{Équation 26} \dots\dots\dots 97$$

$$\frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} = -\frac{\alpha}{p_i \times V} \times K_{O_2} \times A \times (p_{O_2} - p_{O_{2e}}) \quad \text{Équation 27} \dots\dots\dots 97$$

$$p_{O_2} - p_{O_{2e}} = (p_{O_{2i}} - p_{O_{2e}}) \times e^{-\frac{\alpha \times K_{O_2} \times A}{p_i \times V} t} \quad \text{Équation 28} \dots\dots\dots 97$$

$$[O_2] - [O_{2e}] = [O_{2i}] - [O_{2e}] \times e^{-\frac{\alpha \times K_{O_2} \times A}{p_i \times V} t} \quad \text{Équation 29} \dots\dots\dots 98$$

$$[O_2] - 21 = a e^{-bt} \quad \text{Équation 30} \dots\dots\dots 98$$

$$b = \frac{\alpha \times K_{O_2} \times A}{p_i \times V} \quad \text{Équation 31} \dots\dots\dots 98$$

$$p_{O_2} = K_{O_2} \times e \quad \text{Équation 32} \dots\dots\dots 98$$

$$R_m = \frac{F_{\max}}{s} \quad \text{Équation 33} \dots\dots\dots 99$$

$$ME = \frac{a}{s} \times L \quad \text{Équation 34} \dots\dots\dots 99$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \times 100 \quad \text{Équation 35} \dots\dots\dots 99$$

Nomenclature

A	Surface de la membrane exposée au transfert.
A_w	Activité de l'eau.
a^*	Indice chromatique (du vert au bleu).
b^*	Indice chromatique (du jaune au rouge).
C	Concentration du pénétrant dans la phase en contact avec la membrane.
c	Concentration du pénétrant dans la membrane.
$c_1 ; c_2$	Concentrations du pénétrant de part et d'autre de la membrane.
Cas-Na	Caséinate de sodium.
CMC	Cellulose microcristalline.
CH ₄	Méthane.
CO ₂	Dioxyde de carbone.
D	Coefficient de diffusion.
D ₀	Valeurs de référence (pré-exponentiels) de diffusion.
DS	Densité de surface
e	Epaisseur du film.
EC	Ethylcellulose.
$E_{a,p} ; E_{a,D}$	Energies apparentes d'activation des phénomènes de perméation et de diffusion.
EVOH	Ethyl Vinyl Alcool
F _{max} .	Force maximale à la rupture.
FDA	Food and Drug Administration.
G	Grammage (densité de surface).
GB	Gluten de blé.
Gly.	Glycerol.
HEC	Hydroxyéthylcellulose.
HPC	Hydroxypropylcellulose.
HPMC	Hydroxypropylméthylcellulose.
HR	Humidité Relative.
IPS	Isolat de protéines de soja.
J	Flux du pénétrant dans la membrane.
k	Coefficient de partage du pénétrant entre la phase et la membrane.
K _{O2}	Perméance du film à l'oxygène.

L	Longueur initiale de l'échantillon.
L^*	Luminance du blanc au noir.
L_b^*	Luminosité du film déposé sur une référence blanche.
L_n^*	Luminosité du film déposé sur une référence noire.
MC	Méthylcellulose.
ME	Module d'élasticité longitudinale ou module d'Young.
MS	Matière sèche.
m_t	Masse totale.
M_v	Masse volumique.
O ₂	Oxygène.
OH ⁻	Groupements hydroxyles.
p_{O_2}	Pression partielle d'oxygène dans la cellule de perméabilité.
OP	Opacité des films.
P	Coefficient de perméabilité.
P_0	Valeurs de référence (pré-exponentiels) de perméabilité.
$p_1 ; p_2$	Pressions partielles du pénétrant de part et d'autre de la membrane.
PEBD	Polyéthylène basse densité.
PEHD	Polyéthylène haute densité.
PET	Polyéthylène terephthalate.
PHA	Polyhydroxyalkanoates.
P_{H_2O}	Perméabilité à la vapeur d'eau.
PLA	Poly acide lactique.
PLS	Protéines de lactosérum.
P_{O_2}	Perméabilité à l'oxygène.
p_{O_2e}	Pression partielle d'oxygène environnant.
PS	Protéine de soja.
p_t	Pression totale.
PVC	Polychlorure de Vinyle.
q	Quantité du pénétrant en masse ou en volume.
R	Constante des gaz parfaits.
R_m	Résistance mécanique à la rupture.
rpm	Rotation par minute.
S	Coefficient de solubilité.

S_0	Valeurs de référence (pré-exponentiels) de sorption.
Sor.	Sorbitol.
T	Température.
t	Temps.
V	Volume de la cellule de perméabilité.
x	Coordonnées d'épaisseur du film.

Nomenclature grecque

β -cas.	Bêta caséinate.
β -Lg	Bêta lactoglobuline.
ε	Pourcentage de la déformation du film au point de rupture.
ΔH_S	Enthalpie de sorption ou la chaleur de solubilisation.
Δa^* ; Δb^* ; ΔL^*	Valeurs d'écart de couleur entre le film et la couleur de référence blanche.
ΔE^*_{ab}	Degré d'écart de la couleur entre le film et la référence blanche.
Δl	Allongement de l'échantillon.
$[O_2]$	Concentration volumique d'oxygène diffusé par le film.
$[O_{2e}]$	Concentration volumique d'oxygène environnant.

Unités de mesure

CPs	Centipoise.
MPa	Méga pascal.
Pa	Pascal.
s	Seconde.
μm	Micromètre.

Introduction Générale

Introduction Générale

La conservation d'une denrée alimentaire consiste à maintenir le plus longtemps possible ses qualités hygiéniques, nutritionnelles et organoleptiques en agissant sur les divers mécanismes d'altération pour en ralentir ou en supprimer les effets (Multon, 1998). Par exemple, une limitation du flux d'oxygène arrivant au contact de l'aliment (*e.g.* lipides, vitamines, *etc.*) permet de limiter l'oxydation. De même, une limitation de l'apport d'humidité par l'air ambiant permet de garder à un aliment sec (*e.g.* gâteaux sec, biscottes, *etc.*) toutes ses qualités de texture et une limitation de la perte en eau d'un aliment humide (*e.g.* légumes et fruits, fromage, *etc.*) évitera son dessèchement et donc une perte en quantité et en qualité. Pour prolonger la durée de conservation des aliments, des protections sont donc nécessaires. Des procédés de conservation physiques et/ou chimiques (salage, séchage, appertisation, ionisation, adjonction d'agents anti-microbiens, anti-oxydants) sont donc appliqués par la suite. L'emballage préserve au mieux l'aliment des agressions microbiennes, physiques et chimiques intervenant de l'environnement.

L'emballage joue un rôle multiple :

- Soit de protection passive, lorsqu'il est indépendant de la technologie de préparation et de conservation de l'aliment. Ce sont les emballages traditionnels et inertes vis-à-vis de l'aliment. Ils sont essentiellement des barrières physiques contre les chocs mécaniques, les transferts de matière (liquides, gaz, petites molécules), d'énergie (lumière, chaleur), et des microorganismes présents dans l'atmosphère.
- Soit de protection simultanée passive et active, lorsqu'il fait une partie intégrante du procédé de préparation et de conservation de l'aliment ou lorsqu'il est conçu pour être lui-même l'agent essentiel de la conservation du produit. Ce sont les emballages « actifs » et/ou les emballages comestibles qui réagissent aux modifications du milieu extérieur et interagissent avec l'aliment (Guilbert et Cuq, 1998 ; Multon, 1998 ; Gontard, 2000).

Du point de vue économique, les industries françaises de l'emballage constituent le 8^{ème} secteur industriel et emploient près de 105 000 personnes dans un millier d'entreprises de 20 salariés et plus. En 2003, la France a réalisé un chiffre d'affaires d'un peu plus de 18 milliards d'euros dans le secteur de fabrication d'emballages. Cependant, le plastique occupe le premier rang des matériaux d'emballage en Europe (38%). Les prix des matières plastiques sont en

augmentation continue depuis janvier 2004 (16 à 70%) selon les résines primaires. Cette augmentation est due à plusieurs facteurs : hausse durable du prix du pétrole, instabilité géopolitique qui pèse sur le pétrole et forte demande du continent asiatique qui n'est pas compensée par une augmentation de l'offre.

La production et l'utilisation d'emballages à base de macromolécules d'origine pétrochimique en quantités continuellement croissantes se sont traduites par l'accumulation de plastique dans notre environnement, source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes. Cette exploitation intensive durant ces dernières décennies pose aujourd'hui des problèmes importants à l'environnement.

Afin de réduire le volume de déchets de matériaux d'emballage synthétiques, le recyclage et la réutilisation prennent une ampleur particulière dans le contexte environnemental actuel. Les démarches de recyclage sont insuffisantes pour répondre à cette pollution. Le retraitement des matières plastiques synthétiques pose certains problèmes. D'une part, le recyclage par combustion pour la production de l'énergie se heurte à la nécessité du retraitement des fumées, en particulier pour les plastiques contenant des halogènes ou du soufre, et à la réduction des émissions de dioxyde de carbone issues de matières carbonées fossiles. D'autre part, le recyclage pour la fabrication de nouveaux matériaux se heurte quant à lui aux problèmes du tri et du nettoyage des matières rejetées.

La prise de conscience par nos sociétés industrialisées de cette pollution et des coûts de retraitement de tous les déchets plastiques ont conduit à la mise en place de cadres législatifs contraignants et de programmes de prévention et de valorisation des déchets d'emballages encadrées par des dispositions réglementaires. La directive européenne du 11 janvier 2004, modifiant le précédent texte relatif aux emballages et aux déchets d'emballages, fixe de nouveaux objectifs ambitieux à atteindre en 2008. Le comité technique de recyclage des emballages plastiques (COTREP) permet à tous les acteurs de la chaîne de l'emballage d'opter pour une démarche industrielle dite « l'écoconception ». Les fabricants renforcent ainsi leur politique d'allègement des produits pour optimiser l'utilisation des matières premières et limiter les consommations d'énergie. Ils s'engagent également à développer des matériaux biodégradables ou 100% recyclables pour une protection renforcée de l'environnement. L'étude des emballages biodégradables, d'origine végétale ou microbienne, possédant des propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau et aux gaz (O_2 , CO_2)

proches des performances des emballages plastiques, est une des voies à développer afin de limiter cette pollution tant visuelle que chimique.

Dans ce contexte de développement accru de la production des emballages biodégradables, les emballages ou les enrobages comestibles prennent une importance croissante face aux nouveaux modes de consommation. En effet, les industries agroalimentaires développent de plus en plus de produits composés de plusieurs composants ayant des teneurs en eau et des activités de l'eau différentes : petit-déjeuner composé de céréales et de fruits séchés, crème glacée dans un biscuit, pâtisserie ou biscuit avec une garniture de fruits ou de morceaux de fruits.

Un emballage comestible est une couche mince de matériaux filmogènes comestibles formée directement sur les aliments (enrobages) ou pré formée (films) et placée sur la surface d'un aliment ou entre les différents compartiments d'un aliment hétérogène. Cette couche a pour but de :

- limiter le transfert de matières (vapeur d'eau, gaz, arômes, lipides, *etc.*),
- porter des additifs alimentaires ayant une fonction technologique (antioxydants, antimicrobiens, arômes, *etc.*),
- améliorer l'intégrité mécanique et la manipulation d'un aliment fragile.

Les films comestibles, possédant des propriétés mécaniques intéressantes, pourraient remplacer les emballages synthétiques (Krochta et Mulder-Johnston, 1997).

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, dont l'objectif est d'optimiser les conditions de fabrication des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) qui est retenu pour ses excellentes propriétés filmogènes et sa qualité en tant qu'additif alimentaire (E 646). Dans la première partie de mise au point, nous avons déterminé la concentration optimale en HPMC et la composition du solvant. Nous avons également mis au point le procédé de fabrication des films. Ensuite, nous avons étudié l'effet de l'humidité relative et de la concentration en glycérol sur les propriétés fonctionnelles des films.

Il est connu que l'hygroscopie des bioemballages à base de dérivés cellulosiques est responsable de leur faible barrière à la vapeur d'eau. Pour diminuer cette sensibilité à l'eau, des composés hydrophobes peuvent être appliqués soit par enduction sur un film préformé

(film bicouche) soit par incorporation direct dans la solution filmogène sous forme d'émulsion avant formation du film (films émulsionnés).

Pour cela dans la deuxième partie de ce travail, nous avons préparé des films émulsionnés composés de l'HPMC (phase continue) et de lipides (phase dispersée). Nous avons choisi trois substances hydrophobes dont l'état physique à température ambiante est différent : la cire de paraffine (solide), l'huile de palme (semi-solide) et l'huile de lin (liquide). Ainsi nous avons étudié l'effet de l'état physique et de la nature de la phase dispersée sur la structure et les propriétés fonctionnelles des films émulsionnés. Egalement, nous avons étudié l'effet de l'humidité relative sur leurs propriétés fonctionnelles notamment les propriétés mécaniques et les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène.

Ce travail a été organisé en trois parties. Dans le premier chapitre de la synthèse bibliographique, les polymères biodégradables et leur origine sont abordés. Cette synthèse est ensuite centrée, dans le deuxième chapitre, sur la qualité, les fonctions, l'application, la composition, la structure et les techniques d'obtention des films et enrobages comestibles. Le troisième chapitre est focalisé sur la théorie des transferts de matières et les paramètres externes et intrinsèques influençant les propriétés barrières des films et enrobages comestibles.

Dans la deuxième partie, sont donnés les matériels et les méthodes utilisés pour atteindre nos objectifs.

Les résultats et la discussion sont présentés dans la troisième partie qui est subdivisée en deux. La première concerne la formulation, la caractérisation des films homogènes à base d'HPMC, puis l'évaluation de leurs propriétés fonctionnelles en fonction de l'humidité relative et la concentration en glycérol. Dans la deuxième partie, la formulation et la structure des films émulsionnés ont été également étudiées. L'influence de l'état physique de la phase dispersée dans la matrice d'HPMC sur les performances barrière et mécanique des films émulsionnés a été étudiée.

Enfin, une conclusion générale présente la synthèse de ces travaux suivie par les perspectives à prendre en compte dans les recherches ultérieures.

Première Partie :

Synthèse Bibliographique

I. Polymères Biodégradables

Un polymère est un enchaînement de motifs simples appelés monomères qui peuvent être identiques ou non. Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation (dp). La biodégradabilité d'un matériel se définit par sa capacité intrinsèque à être dégradé par une attaque microbienne. Cette attaque entraîne une simplification progressive de sa structure et sa conversion finale en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse.

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus des ressources renouvelables.

I.1. Matériaux biodégradables issus de la pétrochimie

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des matériaux polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des polymères conventionnels et les propriétés d'être dégradés par les micro-organismes.

On classe dans cette catégorie, les matériaux « biofragmentables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique tels que le polyéthylène avec un composé naturel biodégradable qui peut être l'amidon ou la cellulose. Des pro-dégradants (catalyseurs) peuvent être ajoutés pour provoquer la rupture chimique des chaînes, permettant aux micro-organismes de consommer l'amidon en laissant un polymère biofragmenté.

Plus récemment, une nouvelle catégorie de polymères dits oxo-dégradables est proposée sur le marché. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant, tel que le dithio isocyanate de fer, de nickel, de manganèse ou le stéarate de nickel pour favoriser la dégradation. Par ailleurs, les additifs utilisés contiennent souvent des métaux lourds et/ou des constituants toxiques (dithio isocyanate) qui ne répondent pas aux normes ni aux labels sur la biodégradabilité des matériaux. Ces matériaux sont appelés « matériaux fragmentables ».

Une troisième catégorie concerne les matériaux obtenus à partir de polymères biodégradables de synthèse, notamment de polymères aliphatiques tels que la polycaprolactone et de

copolyesters, ou de polymères vinyliques. La plupart de ces matériaux répondent aux normes sur la biodégradabilité et certains ont obtenu le label « biodégradable ».

I.2. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères et peuvent être d'origine agricole ou microbienne. En fait, les biopolymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques ou par voie chimique à partir de monomères naturels ou identiques à ceux-ci.

On distingue trois grandes familles de composés : les polymères d'origine bactérienne, les polymères synthétiques non issus de la pétrochimie et les polymères naturels.

I.2.1. Les polymères d'origine bactérienne

Ces polymères sont issus de la fermentation bactérienne (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « *in situ* » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées dans des conditions de fermentation. Les matières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon.

Les constituants de cette famille de biopolymère sont thermoplastiques. Leurs propriétés mécaniques varient d'une structure cassante et rigide à une structure flexible suivant la taille des groupements alkyles (Chandra et *al.*, 1998). Leur composition, leur masse moléculaire et le rendement de production dépendent de la source de carbone et de nutriments. Parmi ces constituants, le polyhydroxylalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV) qui est un co-polymère de 3-HP et 3-HV.

Les polyhydroxyalkanoates (PHA) sont produits par *Alcaligenes eutrophus* ou *Pseudomonas oleovorans*. Ces bactéries, coques, aérobies, chimio-organotrophes, produisent le monomère en état de stress. Ce stress peut être créé par un excès en sucre et par un manque en l'un des nutriments essentiels suivants : azote, sulfate, phosphate, fer, magnésium ou potassium. Dans la cellule, l'accumulation de PHA apparaît sous forme d'inclusions ou de granules dans le cytoplasme (Timm et *al.*, 1990).

Les polymères à base de PHA ont d'excellentes propriétés filmogènes. Ils sont non hydrosolubles et sont facilement industrialisables du fait d'un procédé de fabrication similaire

au polyéthylène ou polypropylène. Actuellement, la seule limite à leur utilisation est leur coût de production à cause de l'étape de purification après réaction dans le fermenteur. Le caractère hydrophobe des films de PHA, comparés aux films polyosidiques ou protéiques, donne de bonnes propriétés barrière à l'eau.

La biodégradation de ces polymères s'effectue par décrochage successif du groupement monomère terminal de la chaîne. Les enzymes entrant en jeu sont des estérases provenant de bactérie *Pseudomonas*.

1.2.2. Les polymères synthétiques non issus de la pétrochimie

Ce sont des polymères obtenus par voie fermentaire. Leur mode de fabrication consiste en une polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Ces polymères s'appellent synthétiques ou chimio-synthétiques. Le plus connu est le poly acide lactique (PLA) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Il est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables (l'amidon par exemple).

Les films à base de PLA ont de bonnes propriétés mécaniques et thermoplastiques. Ils sont hautement cristallins. Leur température de fusion est de l'ordre de 190°C et celle de transition vitreuse est comprise entre 55 et 60°C. Généralement, les forces à la rupture et l'allongement sont respectivement de 50 MPa et 2%. Cependant, l'association PLA-caprolactone réduit les forces à la rupture à 20 MPa et améliore l'allongement d'un facteur 100 en donnant des films très flexibles (Viljanmaa et *al.*, 2002).

1.2.3. Les polymères naturels ou les biopolymères

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides (glucides) comme l'amidon (pomme de terre, maïs, blé, *etc.*), la cellulose (paroi cellulaire végétales), la lignine (bois) ou le chitosan (chitine des crustacées). Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issues des oléagineux (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), ou des tissus animaux (collagène, gélatine, caséine). Dans le tableau 1 sont présentées les principales caractéristiques des polymères biodégradables et celles des polymères synthétiques.

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques de différents types de polymères.

	Polymères synthétiques	Polymères biofractionables	Polymères biodégradables
Exemple	Polyéthylène, Polypropylène, Polystyrène, <i>etc.</i>	mélanges de polymères synthétiques et naturels : PE+amidon, PE+cellulose, <i>etc.</i>	polymères naturels à base de cellulose, à base d'amidon, <i>etc.</i>
Biodégradabilité	Pas du tout ou très mauvaise	Seuls les polymères naturels sont attaqués par les micro-organismes	Excellente
Photo-dégradabilité	Addition de pro-dégradants favorise une faible attaque chimique	Addition de pro-dégradants provoque la rupture chimique des chaînes permettant l'attaque des polymères naturels par les micro-organismes	Peut contribuer à la biodégradabilité
Prix	Très bon marché pour les produits courants	Moyen	Très cher actuellement
Propriétés physiques et mécaniques	Très bonnes et très variables	Variables	Bonnes et variables selon les applications
Pendant la combustion	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques ne devraient pas être produits
Compostabilité	Nulle	Faiblement compostables	Majoritairement compostables
Dans les décharges	Stables, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Moins stables, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Instables. Des polluants et des effluents toxiques ne devraient pas être produits
Recyclage	Bon	Mauvais	Plutôt mauvais
Matière première	Non renouvelable	Seule une infime partie est renouvelable	Renouvelable

source : Slej-ka, 1999. ORBIT Events

Bien que leur utilité et leurs performances soient plus limitées que celles des polymères conventionnels, les polymères biodégradables commencent à conquérir avec succès certains marchés. Les secteurs visés (médicaux, agricoles, emballage) concernent particulièrement les objets à usage unique, à courte et moyenne durée de conservation.

Dans le domaine de l'emballage alimentaire, ils ont l'aspect de polystyrène expansé et contiennent en général de l'amidon et de la cellulose. Ils sont également utilisés dans les

barquettes destinées à la volaille, aux fruits et légumes, aux pots de yaourt en PLA. Ils sont aussi des films et filets pour fruits et légumes, des films pour sandwicherie, boulangerie, pâtisseries et sucreries, *etc.* La restauration est un secteur sur lequel se positionnent les matériaux biodégradables grâce à des produits comme les assiettes et couverts pour pique-nique ou encore des plateaux jetables pour la restauration aéronautique.

Les emballages biodégradables peuvent être également utilisés dans la fabrication des aliments précuits. Ils permettront de séparer les ingrédients qui ne doivent pas se mélanger (*e.g.* entre la crème pâtissière et le gâteau). Actuellement, sur le marché, l'entreprise québécoise « BioEnvelop » commercialise des films biodégradables à base de protéines laitières (lactosérum) sous forme de couche mince déposée entre la pâte de quiche et sa garniture. Cette couche mince de lactosérum imperméabilise le fond de la tarte et prévient le détrempage de la pâte par la garniture. Elle assure également une protection de la quiche contre les bactéries. De plus, cette pellicule légèrement colorée peut remplacer les œufs qui servent normalement à la dorure de ces plats. L'objectif est de pouvoir au moins doubler la durée de conservation, ce qui permet à l'entreprise de diminuer ses pertes et ses retours et de servir un plus grand territoire. Ce produit est testé par plusieurs fabricants alimentaires au Canada, aux États-Unis, au Royaume-Uni et en France.

L'emploi de ces polymères en contact direct avec les aliments donne naissance aux emballages dits « comestibles ». Une étude détaillée sur les emballages et enrobages comestibles sera abordée dans le chapitre II.

II. Emballages Comestibles

Les films et les enrobages comestibles sont utilisés traditionnellement pour améliorer l'apparence et la conservation des produits alimentaires. Les exemples les plus courants sont :

- le pelliculage des fruits avec des cires naturelles pratiqué en Chine depuis le XII^{ème} siècle,
- les enrobages de chocolat sur les produits de confiserie ou de pâtisserie,
- l'enrobage de viande avec des matières grasses,
- l'emballage d'aliments divers dans un film lipoprotéique obtenu à partir du lait de soja (yuba, fukuk) pour améliorer leur aspect ou leur présentation et prolonger leur durée de conservation.

Un emballage comestible est un film, un enrobage ou une couche mince protectrice qui possède des propriétés sélectives (vis-à-vis des transferts) ou bien actives. Il fait partie intégrante de l'aliment et est consommé tel quel (Guilbert et Gontard, 1992). Ces emballages se présentent principalement sous deux aspects :

1. structures indépendantes de l'aliment : films, sachets, enveloppes (peau de saucisson), barquettes (destinées à contenir des fruits ou de la viande),
2. produits directement appliqués à l'aliment : enrobage tel que le sucre autour de l'amande dans les dragée, le chocolat autour du biscuit dans la « barre chocolatée » ou la cire de paraffine autour de certains fruits.

II.1. Qualités requises et fonctions des films et enrobages comestibles

Plusieurs qualités sont requises pour l'utilisation des emballages comestibles. De part leur qualification, ces emballages sont comestibles et peuvent être ingérés. De ce fait, ils ne doivent présenter aucune toxicité, ils nécessitent de présenter une stabilité biochimique, micro-biologique et physico-chimique supérieures à celle du produit destiné à être protégé. De plus, ils doivent avoir des propriétés sensorielles favorables ou neutres vis-à-vis de l'aliment concerné. Une résistance mécanique et une efficacité barrière élevée sont également recherchées. Enfin, étant constitué de polymères naturels (protéines, polysaccharides, lipides), d'ingrédients et d'additifs alimentaires, ils ne sont donc pas ou très peu polluants et sont facilement dégradés. Par ailleurs, des technologies d'application ou de fabrication simples à

mettre en œuvre ainsi que des matières primaires de faible coût sont souhaitables (Debeaufort, 1994). Enfin, d'autres propriétés fonctionnelles sont également demandées (barrière au transfert de matières, thermosoudables, pliables, imprimables, *etc.*).

Les fonctions des emballages comestibles sont variées et présentées sur la figure 1. Ils peuvent être utilisés pour leurs propriétés barrières, c'est à dire leur sélectivité ou capacité à ralentir les transferts et migrations de diverses substances (eau, gaz, lipides, arômes, pigments, *etc.*), entre l'aliment et son environnement ou entre divers constituants d'un aliment hétérogène dans le but de prolonger la durée de conservation des produits alimentaires.

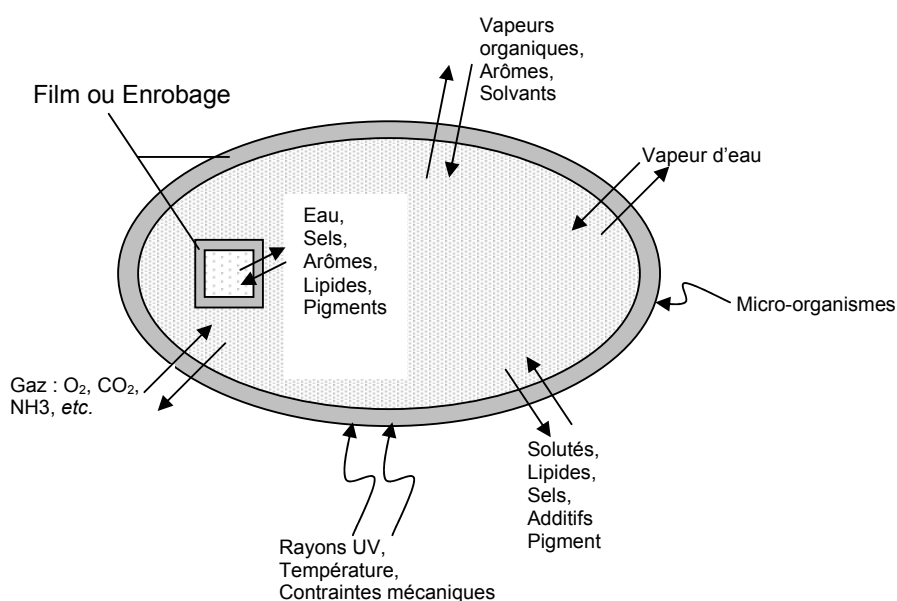


Figure 1 : Fonctions sélectives des films et enrobages comestibles (d'après Debeaufort et *al.*, 1998).

Ces emballages peuvent également présenter un rôle actif dans le sens où ils peuvent améliorer les qualités organoleptiques, biochimiques, hygiéniques, micro-biologiques et/ou physico-chimiques des aliments ainsi emballés. Ce rôle consiste à servir de support pour des substances actives (médicaments, vitamines, antioxydants, antimicrobiens, *etc.*), des agents de surface (colorants, agents brillants, *etc.*), des arômes, ou encore à renforcer la structure de produits fragiles (Debeaufort, 1994).

II.2. Application des films et enrobages comestibles

De nombreuses applications des films et enrobages comestibles mettent à profit leurs propriétés barrières spécifiques (Krochta, 1992). La figure 2 présente leurs différentes fonctions (Cuq et *al.*, 1995b). Par exemple, des films ou des enrobages avec de « bonnes » propriétés barrières à la vapeur d'eau peuvent être utilisés pour limiter la dessiccation superficielle d'aliments humides ou congelés, pour limiter la reprise en eau d'aliments secs ou pour limiter les transferts d'eau entre deux compartiments à différentes activités en eau dans un aliment composite (Figure 2a) (Kamper et Fennema, 1985 ; Kester et Fennema, 1989b ; Fennema et *al.*, 1993 ; Baker et *al.*, 1994). Les propriétés barrières aux gaz des films et enrobages comestibles peuvent être mises à profit pour protéger des aliments sensibles à l'oxydation ou pour ralentir la respiration de fruits et légumes frais (Figure 2b) (Baldwin, 1994 ; Wong et *al.*, 1994 ; Guilbert et *al.*, 1996 ; Barron et *al.*, 2000). Les propriétés barrières aux composés de nature apolaire des films et enrobages à base d'hydrocolloïdes (protéines et polysaccharides) peuvent être exploitées pour limiter les transferts d'arôme ou de matières grasses au cours des opérations de transformation ou pour limiter leur diffusion à l'intérieur d'un aliment ou entre l'aliment et son environnement (Torres et Karel, 1985 ; Guilbert, 1986 ; Cuppett, 1994 ; Debeaufort et *al.*, 1995 ; Redl et *al.*, 1996).

La solubilité dans l'eau ou dans les matières grasses des films et enrobages comestibles est un caractère important. Pour certaines applications, il peut être intéressant de disposer de films solubles dans l'eau ou dans l'huile pour la préparation de l'aliment. Des sachets et des capsules comestibles peuvent être utilisés pour le conditionnement de portions prédosées d'ingrédients ou d'additifs destinés à être dispersés dans des mélanges alimentaires (*e.g.* des agents émulsifiants pour la préparation de pâtes pâtisseries ou boulangères) ou encore de préparations déshydratées à dissolution instantanée (*e.g.* des sachets individuels de boissons ou de potages). Des agents de flaveur, des composés antimicrobiens, des antioxydants ou des substances colorantes peuvent être incorporés dans des films appliqués à la surface des aliments afin d'obtenir un effet fonctionnel localisé (Figure 2c). Certaines de ces applications des films et enrobages comestibles relèvent du concept de « couches superficielles actives » introduit par Cuq et *al.* (1995b).

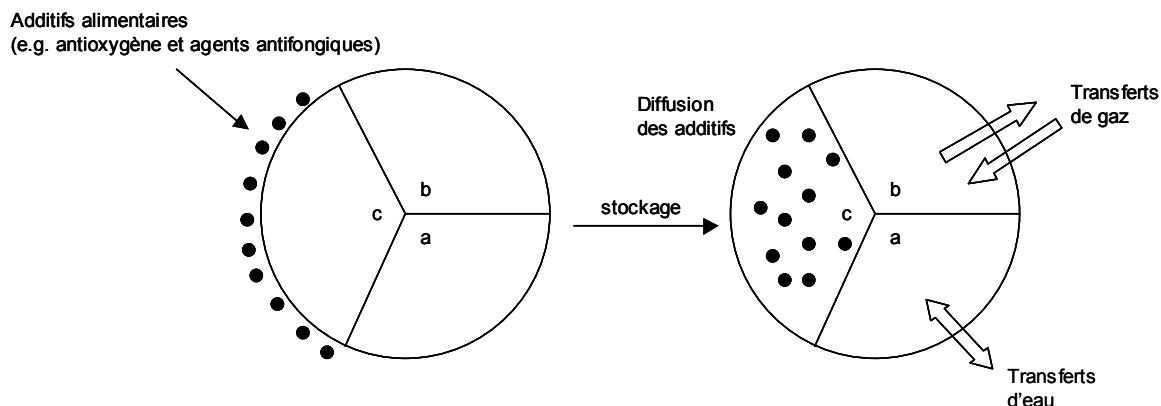
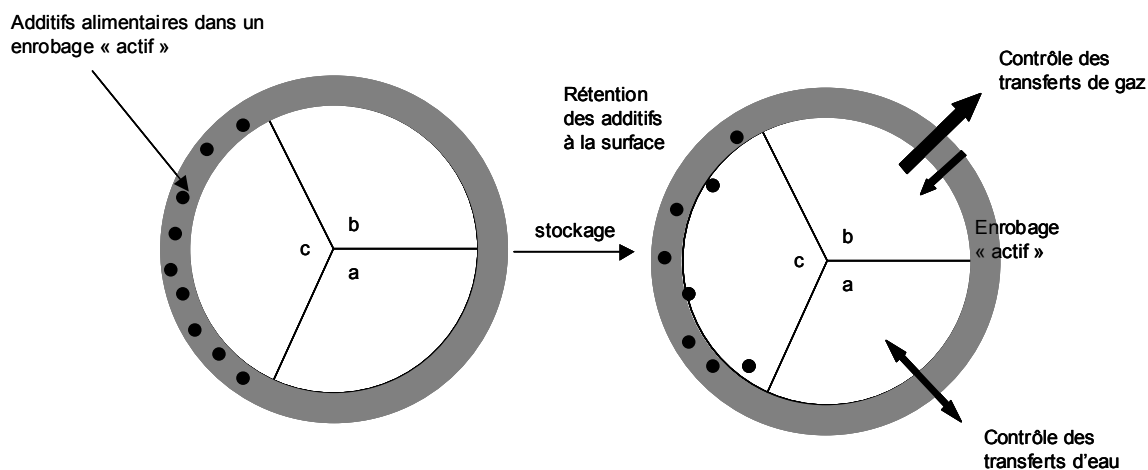
Sans film ou enrobage comestible :Avec film ou enrobage comestible :

Figure 2 : Représentation schématique de la préservation d'un aliment avec ou sans enrobage comestible « actif », lorsque le premier mode de détérioration de l'aliment résulte de la déshydratation ou la reprise d'humidité (a), de la pénétration d'oxygène ou de la respiration (b), d'un développement microbien ou d'une oxydation à la surface (c) (d'après Cuq et *al.*, 1995b).

Les films et enrobages comestibles peuvent être considérés comme un des « facteurs de conservation ». Les « couches superficielles actives » contribuent directement à la préservation des aliments, par exemple en contrôlant les échanges gazeux (vapeur d'eau, oxygène, dioxyde de carbone, éthylène, *etc.*) ou en modifiant et contrôlant les conditions à la surface des aliments (pH, rétention d'agents fonctionnels, libération contrôlée d'additifs, *etc.*). Les films et enrobages comestibles peuvent être considérés également comme un paramètre

complémentaire et parfois irremplaçable dans la maîtrise de la qualité et de la stabilité de nombreux aliments frais, transformés ou congelés. Bien que de nombreuses fonctions des films et enrobages comestibles soient identiques à celles des emballages synthétiques conventionnels, leur utilisation implique généralement la présence d'un sur-emballage non comestible, notamment pour des raisons d'hygiène. La présence de films et d'enrobages comestibles peut être mise à profit pour mettre en œuvre un sur-emballage avec des matériaux conventionnels moins performants et moins coûteux.

Dans le tableau 2 sont présentées les propriétés fonctionnelles, les qualités requises et les applications potentielles des films et enrobages comestibles.

Tableau 2 : Exemples d'applications des films et enrobages comestibles (d'après Guilbert et Cuq, 1996).

Propriétés fonctionnelles	Qualités requises	Applications
Fournir une protection contre l'humidité et/ou l'oxygène.	Bonne aptitude à l'enrobage. Faibles perméabilités à l'oxygène et/ou à l'eau.	Aliments frais (poisson, fromage, viande, fruits), à humidité intermédiaire, secs (noix, snacks, fruit secs) ou congelés.
Limiter la dessiccation superficielle.	Film humide (se déshydrate avant l'aliment).	Aliments frais ou congelés.
Retarder la détérioration microbienne de surface.	Incorporation d'un agent antimicrobien.	Aliments humides ou à humidité intermédiaire.
Maintenir les différences d' a_w , contrôler les transferts (solutés pigments, arômes) dans un aliment hétérogène.	Bonnes propriétés barrières à l'eau, aux solutés et/ou aux matières grasses.	Aliments hétérogènes (pâtisseries, biscuits, pizzas, confiseries), mélanges de produits secs pour apéritif, petit déjeuner, potages, aliments surgelés hétérogènes
Empêcher l'absorption de solutés ou d'huile par l'aliment.	Bonnes propriétés barrières aux solutés, aux huiles.	Aliments congelés saumurés (crevettes, crabes), déshydratés par osmose ou frits.
Améliorer les propriétés mécaniques et renforcer la structure de l'aliment.	Bonne adhésion et cohésion.	Cacahouètes, crevettes, produits texturés, pâtisseries, aliments secs, lyophilisés, aliments en croûte et décorés.
Protéger individuellement des petits morceaux d'aliments.	-Surface non collante. -Bonnes propriétés barrières et mécaniques.	Cubes de fromage, fruits secs et à humidité intermédiaire, cubes de glace.
Empêcher l'agglomération de petites pièces.	Surface sèche et non collante.	Cubes de fromages, fruits secs, produits frits, produits congelés.
Améliorer l'aspect de surface.	Lisse, brillant, homogène.	Produits de boulangerie, de confiserie, fruits frais et secs, snacks.
Modifier la couleur, l'arôme ou le goût de l'aliment.	-Support colorants, arômes. -Bonnes propriétés barrières.	Applications multiples.
« Piéger » les arômes durant la fabrication et l'entreposage	Bonnes propriétés barrières.	Fruits à humidité intermédiaire, aliments secs.
Portions pré dosées d'ingrédients destinés à être dispersés dans des produits alimentaires.	Aptitude à former une « capsule » soluble ou dispersible à chaud ou à froid.	-Additifs à finalité nutritionnelle, additifs alimentaires, concentrés de levure ou d'enzymes, arômes, épices, sauces. -Potages déshydratés, boissons instantanées, édulcorants, assaisonnements, préparations aromatiques.

II.3. Composition des films et enrobages comestibles

La composition des films et enrobages comestibles est très variée. Par ailleurs, il n'existe pas de législation particulière sur la composition ou l'emploi des couches barrière. Ces dernières pouvant être consommées au même titre que l'aliment, il suffit qu'elles répondent aux réglementations en vigueur pour les produits alimentaires. Par conséquent, d'après la Direction Générale de la Consommation, de la Concurrence et de la Répression des Fraudes, tous les ingrédients, additifs et auxiliaires technologiques autorisés sont potentiellement utilisables dans la formulation des emballages comestibles (Debeaufort, 1994). Toutefois, le choix des constituants des films et enrobages dépend essentiellement des objectifs recherchés et des contraintes technologiques (procédé de fabrication) et sensorielles du produit.

Un certain nombre d'autres substances est également utilisé soit comme additif dans la formulation de films et enrobages barrière pour optimiser leurs propriétés fonctionnelles, soit comme agent technologique pour faciliter la préparation des solutions, suspensions et émulsions filmogènes ou encore pour faciliter l'adhésion ou limiter l'écoulement de l'enrobage sur le produit support. On peut ainsi citer :

- les émulsifiants et agents texturants pour stabiliser les émulsions et les suspensions,
- les acides ou les bases utilisés pour faciliter la solubilisation des protéines,
- des agents pontants pour augmenter la réticulation des systèmes protéiques (sulfites, aldéhydes),
- des antioxydants (acide ascorbique) ou encore des antimicrobiens,
- des enzymes prouvent favoriser la création de liaisons intra-ou intercaténares, telles que des transglutaminases, ou la solubilisation de biopolymères par une action d'hydrolyse,
- des sels, qui en modifiant la force ionique du milieu, permettent ou non la gélification ou la coacervation de macromolécules chargées comme par exemple les sels de calcium en présence d'alginates ou de pectinates (Gontard, 1991 ; Guilbert et Cuq, 1998).

II.4. Structure des films et enrobages comestibles

II.4.1. Films et enrobages à structure homogène

La formulation d'enrobages ou de films comestibles implique l'utilisation d'au moins un constituant capable de former une matrice ayant une cohésion et une continuité suffisante. Il

s'agit généralement de polymères ou de composés qui dans les conditions de préparation ont la propriété de former des structures continues cristallines ou amorphes. Les matières premières sont généralement classées en trois catégories : les polysides, les protéines et les composés lipidiques (Guilbert, 1986 ; Kester et Fennema, 1986).

II.4.1.1. Les bio-polymères protéiques

Les protéines sont des hétéropolymères complexes dont les monomères sont des acides aminés assemblés par des liaisons peptidiques pour former leur structure primaire. Les liaisons peptidiques formées génèrent des structures secondaire, tertiaire voire quaternaire variables qui confèrent aux protéines de nombreuses propriétés (Guilbert et Graille, 1994). Les protéines les plus utilisées pour élaborer des films et enrobages comestibles sont présentées dans le tableau 3.

La zéine de maïs fait partie des protéines végétales produites industriellement et qui sont les plus utilisées pour former des biomatériaux (Gennadios, 1994 ; Krotcha et De Mulder-Johnston, 1997). Les films à base de zéine de maïs sont obtenus par séchage de dispersions filmogènes hydroalcooliques. Ils sont insolubles dans l'eau, brillants et résistants au transfert de matières grasses mais ne présentent pas de bonnes propriétés organoleptiques pour une utilisation en agroalimentaire. Ils sont utilisés pour améliorer la conservation des aliments frais, pour la rétention d'additifs à la surface des aliments à humidité intermédiaire (Aydin et *al.*, 1991 ; Herald et *al.*, 1996).

Les protéines de soja sont principalement des globulines et permettent la conception de films à partir de la collecte du film lipoprotéique formé à la surface du lait de soja chauffé. Les films composés de protéines de soja ont de bonnes propriétés mécaniques mais sont peu résistants à l'eau. Ils sont également formés à partir d'isolats protéiques de soja dispersés dans un système solvant hydroalcoolique (Gennadios et *al.*, 1994 ; Stuchell et Krochta, 1994).

Tableau 3 : Protéines potentiellement filmogènes ou barrières (d'après Krochta et DeMulder-Johnston, 1997).

Origine	Substance
Animale	Collagène, Gélatine
	Protéines laitières
	Caséines et caséinates de calcium et de sodium
	Protéines du lactosérum
	Ovalbumine
	Protéines myofibrillaires (actine, myosine)
	Elastine de poisson
	Kératine
Végétale	Zéine de maïs
	Gluten de blé, gliadines, glutenines
	Protéines de soja
	Conarachine (protéines d'arachide)
	Protéines de pistaches
	Protéines de coton
	Protéines des pois et de féveroles
	Protéines des végétaux protéoléagineux (colza, tournesol)

Le gluten de blé a été très étudié en raison de sa disponibilité et de son prix de revient très compétitif. C'est un mélange complexe de deux types de protéines : les glutenines et les gliadines. Les films constitués à partir de gluten de blé sont obtenus par étalement en couche mince et séchage d'une solution filmogène hydroalcoolique en milieu acide ou basique en présence d'agents dissociants comme le sulfite (Nisperios-Carriedo, 1994). Ils peuvent également être obtenus à partir de la collecte du gel formé à la surface de solutions protéiques chauffées et par extrusion du gluten en présence d'agents dissociants (Guilbert et Gontard, 1995). A partir du même matériau de base, des films possédant des propriétés fonctionnelles très différentes peuvent être obtenus en jouant sur les conditions de fabrication du film, la nature des solvants et sur la concentration des additifs. Les films de gluten sont transparents, rigides, thermoplastiques et insolubles dans l'eau. Ils sont plus neutres en goût et en couleur que la zéine de maïs mais ils peuvent engendrer des intolérances. Ils ont également de bonnes propriétés barrières aux gaz mais de faibles propriétés barrières à la vapeur d'eau. L'enrobage de fraises par un film à base de gluten permet de réduire la dessiccation lors de la conservation de ces fruits (Grosso et *al.*, 2001).

La fabrication de films à base de **protéines de lait** de vache est l'application la plus étudiée. La solubilité des protéines dans l'eau, leurs propriétés émulsifiantes et nutritionnelles les rendent intéressantes. Les films à base de protéines laitières natives sont parfaitement solubles dans l'eau. Toutefois, un traitement thermique de 70°C pendant 20 min réduit de plus de 90% cette solubilité par la dénaturation des protéines. Lors de la fabrication de ces films, les acides aminés hydrophobes et les cystéines, initialement présents au cœur de la molécule, se retrouvent exposés à la surface de la protéine suite au déploiement lié à la dénaturation thermique de celle-ci. Les films obtenus sont plus hydrophobe ce qui traduit par une amélioration de leur propriétés barrières à la vapeur d'eau (Perez-Gago et *al.*, 2001). Ces protéines permettent l'obtention de films transparents, sans goût et flexibles. Les propriétés des caséines permettent d'améliorer la présentation de nombreux aliments, de fabriquer des sachets solubles et d'assurer la rétention d'additifs à la surface de produits à humidité intermédiaire. Ils peuvent être également utilisés pour encapsuler des graisses polyinsaturées (Avena-Bustillos et *al.*, 1994).

Le collagène, protéine fibreuse, permet d'obtenir des films comestibles (Gennadios, 1994). En effet, l'hydrolyse partielle du collagène donne la gélatine. Celle-ci est soluble dans l'eau ce qui permet d'obtenir des films par refroidissement et séchage d'une solution aqueuse. Ces films sont transparents, flexibles, résistants et imperméables. Ils sont utilisés pour la microencapsulation d'arômes, de vitamines et d'édulcorants et pour protéger contre le rancissement.

L'albumine d'œuf est utilisée pour encapsuler des composés organiques hydrophobes. Elle permet de réduire la perte d'humidité des raisins au sein des mélanges pour petit déjeuner (Guilbert et Cuq, 1998). Des films comestibles essentiellement d'albumine d'oeuf ont un aspect plus clair que ceux formés par le gluten de blé, les protéines de soja ou le zéine de maïs (Gennadios et *al.*, 1996).

Les protéines **myofibrillaires de poisson** (PMF) peuvent être également utilisées comme matrices structurales. Avant la formation des films, les propriétés rhéologiques des solutions filmogènes sont très dépendantes du pH et de la concentration en protéines. Le pH modifie les charges et module les interactions électrostatiques entre protéines, ce qui modifie les liaisons intra et inter-moléculaires. Un pH de 3 et une concentration en protéines de 2% permettent l'obtention de films avec une bonne résistance mécanique et une bonne propriété barrière à la vapeur d'eau (Cuq et *al.*, 1995).

II.4.1.2. Les bio-polymères polyosidiques

Les polyosides utilisés pour la formulation de films et enrobages comestibles sont généralement les mêmes que ceux utilisés comme stabilisants, épaississants et gélifiants. Ces matériaux sont peu résistants à l'eau et leurs propriétés barrières à l'humidité sont médiocres. En raison de leur nature hydrophile, les films à base de polyosides constituent des barrières efficaces aux huiles et matières grasses. Les propriétés barrières à l'eau et à l'oxygène étant souvent opposées, des films à base de polyosides peuvent être utilisés pour limiter l'oxydation de certains aliments ou pour améliorer la conservation de fruits et légumes frais. Dans le tableau 4 sont présentés les polyosides potentiellement filmogènes ou barrières (Krochta et deMildre-Johnston, 1997).

Tableau 4 : Polyosides potentiellement filmogènes ou barrières (d'après Krochta et DeMulder-Johnston, 1997).

Origine	Substance
Animale	Chitine
Microbienne	Xanthanes, pullulanes, gomme gellane, chitosanes
Végétale	Dérivés cellulotiques : Cellulose microcristalline, carboxyméthylcellulose, méthylcellulose, hydroxypropylcellulose, hydroxypropylméthylcellulose.
	Dérivés de l'amidon : Amidons natifs (blé, orge, maïs, pomme de terre, manioc, etc.), Amylose, amylopectines, Amidons modifiés (propylés, hydroxypropylés, etc.), Amidons pré-gélatinisés, Dextrines, maltodextrines, sirops de glucose.
	Pectines, pectinates
	Algues : Alginates, Agar, agarose, Carraghénanes, Furcellaranes
	Gommes Arabique, guar, de Caroube, de Ghatti, Karaya, Adragante, Tragacanth, de Shiraz, de Tara, de Tamarind, de Sterculia

Les alginates sont des extraits d'algues brunes constitués de chaînes linéaires en α -1,6 d'acides polyuroniques. De nombreux films actuellement utilisés sont obtenus par réticulation ou gélification des alginates en présence ou non d'agents de pontage (Ca^{2+}) en solution (Nisperos-Carriedo, 1994), par séchage et par précipitation d'alcool (Wong et al., 1996). Ce type de film permet de lutter contre l'oxydation et la déshydratation superficielle des produits carnés ou des poissons frais.

Les carraghénanes sont extraits de différentes algues rouges dont la principale est *Chondrus crispus*. Elles présentent une structure complexe à base de polysaccharides (Nisperos-Carriedo, 1994). L'enrobage à base de carraghénanes d'un aliment à humidité intermédiaire a permis la réduction significative du développement de microorganismes. Cela peut s'expliquer par la diminution du pH de la surface de 0,5 unité par rapport au pH de la masse de l'aliment (Torres et *al.*, 1985b).

Les pectines, le plus souvent extraites du citron ou de la pomme, se composent de chaînes d'acides galactopyranosyluroniques à des degrés de méthylation différents (Nisperos-Carriedo, 1994).

Les alginates, les carraghénanes et les pectines permettent la fabrication d'emballages transparents et inodores qui présentent cependant de médiocres propriétés mécaniques. Ils permettent d'améliorer l'aspect et de limiter le collant des différents produits alimentaires. Ainsi ils peuvent les protéger contre le rancissement ou la dessiccation par des propriétés barrières à l'oxygène et à l'humidité.

L'amidon est un matériaux très abondant, renouvelable, biodégradable et peu coûteux. Il se trouve sous forme de granulés dans le maïs, le riz et les pommes de terre. En général, l'amidon se compose de deux polymères : 20% (m/m_t) d'amylose et 80% (m/m_t) d'amylopectine. L'amylose est un polymère cristallin dont sa masse molaire est de l'ordre de 500 000 Daltons. Il est constitué d'unités glucose qui sont liées par des liaisons α -1,4. Ce composé est soluble dans l'eau bouillante. L'amylopectine se compose d'unités de glucose unies par des liaisons α -1,6 qui sont à l'origine des ramifications dans la structure de l'amidon. Ces ramifications latérales se répètent toutes les 25 unités glucose en moyenne.

La cristallinité du matériel est due à l'amylose et aux régions linéaires de l'amylopectine, qui s'organisent en hélices engendrées par des liaisons hydrogène intermoléculaires entre fonctions hydroxyles. Les régions ramifiées de l'amylopectine constituent plutôt une structure amorphe (Mathlouthie, 1996).

Les amidons natifs trouvent des applications en agroalimentaire tel que des boîtes à œufs et des films de paillage agricole. Après modification physique, chimique ou enzymatique l'amidon trouve ses principales applications dans différents secteurs : cosmétiques, colles, agroalimentaires (épaississant), bioemballages, *etc.*

Les propriétés filmogènes de l'amidon sont fonction de la masse molaire moyenne, des parts en amylose/amylopectine et donc du ratio cristalline/amorphe (Maynard, 1999). Les films à base d'amidon sont transparents, inodores et sans goût. Ils sont également thermoplastiques et faciles à produire pour de faibles coûts. La résistance mécanique des films d'amidon est intéressante, avec des propriétés barrières aux gaz modérées.

La cellulose est un homopolymère linéaire composé d'unités de D-glucopyranosyle unies par des liaisons glucosidiques β -1,4. Elle est thermostable avec une température de dégradation supérieure à 230°C.

A l'état natif, La cellulose est insoluble dans l'eau du fait d'un grand nombre de liaisons hydrogène intramoléculaires et d'une cristallinité élevée (Nisperos-Carriedo, 1994 ; Baldwan et *al.*, 1995 ; Petersen et *al.*, 1999). Pour améliorer sa solubilité dans l'eau et lui conférer des propriétés filmogènes, la cellulose peut être estérifiée ou éthérifiée au niveau des fonctions hydroxyles libres pour aboutir à certains dérivés cellulosiques comme l'acétate de cellulose (AC), la méthylcellulose (MC) ou l'éthylcellulose (EC), l'hydroxypropylcellulose (HPC), l'hydroxyéthylcellulose (HEC) et l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). La cellulose microcristalline (MMC) est un autre dérivé cellulosique qui est obtenu par l'hydrolyse acide de la cellulose native.

Les poudres cellulosiques sont utilisées comme des agents de filtration, « anti-caking » et enrobages reconstitués pour envelopper les saucisses et les « Hot Dogs » (NOSB, 2001). Globalement, les films à base de cellulose modifiée ont des propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau intéressantes comparées aux films synthétiques.

L'Hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)

L'HPMC est une substance synthétique préparée à partir de la fibre de la pulpe du bois. Elle se présente sous forme de poudre granuleuse ou fibreuse, blanche légèrement jaunâtre ou grisâtre, inodore et insipide. L'HPMC est faiblement hygroscopique et présente une température de dégradation supérieure à 220°C. En chauffant les solutions aqueuses d'HPMC à une température supérieure à 50-60°C, l'HPMC flocule et forme un gel. Ceci est attribué à l'augmentation des interactions hydrophobes provoquées par la diminution des couches d'hydratation aux alentours des chaînes polymériques. Ses solutions aqueuses passent de l'état de solution à l'état de gel ou inversement par le refroidissement et par le chauffage

(FCC, 1996 ; Ach, 1995 ; Budavari, 1996). La figure 3 présente la structure chimique de l'HPMC.

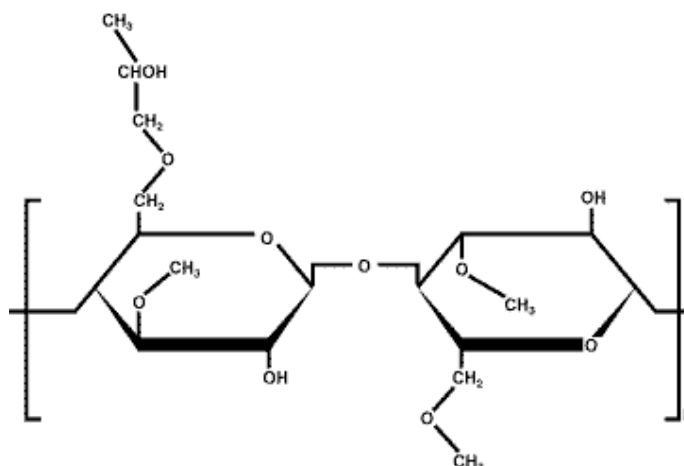
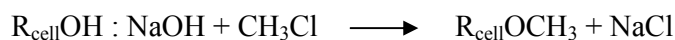


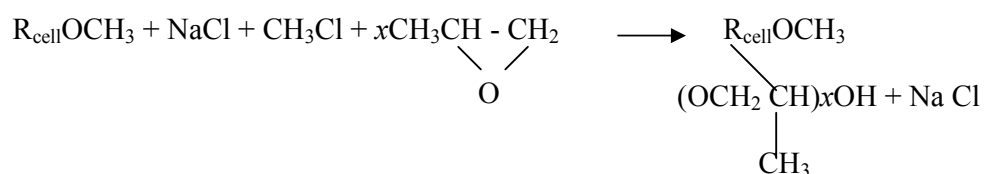
Figure 3 : Structure chimique de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC).

L'HPMC est un éther cellulosique qui est produit à partir de la réaction de la cellulose purifiée avec un des réactifs alcalins (chlorure de méthyle) en présence d'une base (hydroxyde de sodium) et d'un diluant inerte (eau). L'addition de la base en combinaison avec de l'eau active la matrice cellulosique et lance la réaction d'éthérification en cassant la structure cristalline de la cellulose. Ceci permet aux réactifs alcalins d'accéder aux chaînes du polymère cellulosique en donnant une matrice appelée « cellulose alcali » (Krik-Othmer, 1993). La cellulose alcali réagit avec le chlorure de méthyle donnant la méthylcellulose et le chlorure de sodium suivant la formule :



Le chlorure de méthyle et l'hydroxyde de sodium produisent le méthanol et le di-méthyle éther comme sous produits.

La méthylcellulose (MC) réagit avec de l'oxyde de propylène en donnant l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) :



Enfin, l'HPMC obtenu est purifié dans l'eau chaude, séché et broyé.

L'HPMC est un polymère non toxique et n'exige aucune mention particulière sur l'étiquette. Il est inerte et ne présente aucun impact sur l'environnement (EPA, liste 4B). Il se dégrade en conditions aérobies lentement dans l'eau ou dans le sol sans poser des problèmes à l'environnement ou aux milieux aquatiques.

Dans les industries alimentaires, l'HPMC est un additif alimentaire de la famille des agents de texture (E 464) utilisé comme émulsifiant, épaississant, stabilisant, gélifiant, filmogène, agent de suspension et barrière aux lipides. Elle peut être utilisée en contact direct ou indirect avec les aliments pour des usages spécifiques tels que des produits diététiques (FDA ; DGCCRF). Elle n'a aucun impact sur la qualité nutritionnelle de l'aliment car elle est non digestible et n'apporte aucune calorie (Whistler et Daniel, 1990). On le trouve dans les produits alimentaires, boulangeries, pain, glace, sauces, sauces de salade et sauces mixtes (FCC, 1996 ; Ash, 1995). Cet additif est destiné aux produits diététiques car le gel formé de l'HPMC a des propriétés fonctionnelles similaires à celles des lipides y compris la sensation d'onctuosité dans la bouche, la modification de texture, et l'augmentation de la viscosité. L'HPMC est utilisé souvent pour faire des émulsions avec l'huile d'olive, de soja, vitamine A, et huiles aromatiques (Greminger et Savage, 1973). Il forme des émulsions ayant une apparence brillante à une teneur de lipide élevée (Brannen, 2002).

Dans les industries pharmaceutiques, l'HPMC est un des ingrédients de capsules dures destinées aux végétariens pour remplacer les capsules à base de gélatine (Smithers, 2002). Il est utilisé comme un agent porteur et/ou d'enrobage de médicaments, un émulsifiant de pommades (Greminger et Savage, 1973), ou encore un des composants des solutions ophtalmiques (Robert et *al.*, 1988 ; USP, 1995).

Il est largement utilisé dans les produits cosmétiques et produits de soin comme un épaississant et stabilisant de mousse (Dow, 2002).

II.4.1.3. Les substances hydrophobes

L'utilisation de matière grasse pour enrober des produits alimentaires est une pratique ancestrale : enrobages des produits de confiserie par du chocolat, pelliculage des fruits et des légumes par la cire.

Un grand nombre de composés lipidiques tels que huiles et matières grasses, acétoglycérides, cires naturelles ou agents tensioactifs, a été testé pour la réalisation de films ou d'enrobages comestibles (Greener et Fennema, 1992 ; Hernandez, 1994). Ils sont utilisés essentiellement en raison de leurs excellentes propriétés barrières à l'humidité soit en couche protectrice de surface, soit en couche barrière entre deux compartiments d'un aliment hétérogène. Ils peuvent également remplir d'autres fonctions telles que le support d'additifs liposolubles, la protection contre l'abrasion de surface ou l'échaudure des fruits lors du transport ou de l'entreposage, la protection contre la croissance microbienne de surface, *etc.* (Hardenburg, 1967 ; Wills et *al.*, 1977). Cependant, les films à base de lipides et dérivés posent des problèmes de stabilité (vis-à-vis de l'oxydation), de texture (films cassants et fragiles) et organoleptiques (goût de « cire », de « bougie »). Dans le tableau 5 sont présentées les substances hydrophobes potentiellement filmogènes ou barrière (Krochta et DeMulder-Johnston, 1997).

Tableau 5 : Substances hydrophobes potentiellement filmogènes ou barrière (d'après Krochta et DeMulder-Johnston, 1997).

Origine	Substance
Animale	Huiles et graisses natives animales (beurre, saindoux, suif, <i>etc.</i>)
	Huiles et graisses fractionnées, concentrées et/ou reconstituées (acide gras, mono- di- et triglycérides, <i>etc.</i>)
	Cires naturelles : d'abeille, blanc de baleine
Végétale	Huiles et graisses natives végétales (huile d'arachide, de coprah, de palme, de palmiste, <i>etc.</i>)
	Huiles hydrogénées et/ou transestérifiées (margarines, <i>etc.</i>)
	Cires naturelles : de candelilla, de carnauba, de jojoba
	Huiles essentielles de camphre, de menthe, d'agrumes
Cires non naturelles : de paraffine, de polyéthylène oxydé ou non, microcristallines, minérales	

La cire de paraffine est une substance d'origine synthétique à partir de pétrole brut, composée d'hydrocarbures saturés à longues chaînes (Kester et Fennema, 1986 ; Hernandez, 1994). Elle est solide à la température ambiante, de couleur blanche jaunâtre, sans goût et ni

odeur. Elle a de bonnes caractéristiques isolantes. Elle est insoluble dans l'eau et ne pose pas de problèmes pour l'environnement (biodégradable).

La cire de paraffine est un additif alimentaire (E 905) et est utilisée comme agent d'enrobage et anti-agglomérant. Elle se trouve dans les bonbons, les viennoiseries, les apéritifs, les glaçages, les fruits secs et les chewing-gums. Elle est également utilisée dans les industries des cierges et des bougies, dans les produits de décapage et d'entretien et dans les cosmétiques.

La cire de carnauba est un exsudat du palmier *Copernicia cerifera*, fréquemment trouvé au Brésil. Elle est principalement composée d'esters d'acides gras à longues chaînes saturés et d'alcools mono fonctionnels à longues chaînes saturées (Hernandez, 1994).

La cire d'abeille, aussi appelée cire blanche, est sécrétée par les abeilles. Elle est composée principalement d'alcools aliphatiques de C_{24} à C_{33} , d'alcanes de C_{25} à C_{33} et d'acides gras à longues chaînes de C_{24} à C_{34} . Cette cire est très plastique à température ambiante, mais devient cassante à basse température. Elle est soluble dans la plupart des cires et des huiles (Hernandez, 1994).

La cire de candelilla est un exsudat de la plante *Canedilla*, plante surtout cultivée au Mexique et dans le sud du Texas (Etats Unis).

La résine de shellac (ou gomme laque) est une sécrétion de l'insecte *Laccifer Lacca* et est principalement produite en Inde. Cette résine est composée d'un mélange complexe d'acides aleurique et sheloïque (Kester et Fennema, 1986 ; Lindstrom et *al.*, 1992). Elle est soluble dans l'éthanol et les solutions alcalines. Elle est également compatible avec les cires.

Les mono et di-glycérides acétylés ou acétoglycérides sont des esters mono ou di-glycérides d'acides gras (Kester et Fennema, 1986 ; Lindstrom et *al.*, 1992 , Guilbert et Cuq, 1998). Les plus couramment utilisés sont les acéto-palmitines, les stéarines ou les oléines.

Des agents tensioactifs déposés sous forme de couche mince à la surface des aliments ralentissent la vitesse d'évaporation de l'eau. Les alcools gras saturés à 16 et 18 carbones, ainsi que les monoglycérides correspondant, le monostéarate de glycérol et le monopalmitate de glycérol, sont les plus efficaces (Kester et Fennema, 1986 ; Guilbert et Cuq, 1998). Les acides gras et les monoglycérides insaturés sont les moins efficaces.

Le chocolat est utilisé comme matériau d'enrobage ou de couverture de divers aliments (confiseries, barres de céréales, biscuits, pâtisseries, fruits secs, *etc.*). C'est un matériau hétérogène, constitué d'une phase solide (solide de cacao, sucre, éventuellement solides du lait) dispersée dans une phase grasse continue (beurre de cacao).

Des huiles telles que l'huile de paraffine, ou des huiles végétales naturelles ou hydrogénées (huile de palme, huile de maïs, huile de coton, huile de soja, *etc.*) ont également été utilisées pour l'élaboration d'emballages alimentaires (Landmann et *al.*, 1960 ; Kamper et Fennema, 1984a ; Martin-Polo, 1992a,b ; Debeaufort, 1994 ; Quezad-Gallo et *al.*, 2000).

Huile de lin

Le lin est une plante annuelle cultivée dans des conditions climatiques humides, comme par exemple au Royaume-Uni, en Belgique et dans le nord de la France. Sa production au sein de l'Union Européenne était d'environ 634 000 tonnes pour l'année 2001-2002. Certaines variétés de lin sont cultivées pour la production de fibres et d'autres pour la production d'huile avec un rendement de 90%.

L'huile de lin présente une source très importante de lipides essentiels, fibres diététiques (laxatif) et de lignans (antioxydants qui protègent contre les toxines environnementales et diminuent le risque de cancer des seins, du colon, *etc.*) C'est une huile riche en deux acides gras essentiels, l' α -linolénique qui est un acide gras oméga 3 et linoléique qui est un acide gras oméga 6. Ces deux acides gras sont essentiels pour la santé humaine et doivent être apportés par l'alimentation. L'acide α -linolénique (ALA-acide octadécatriénoïque, 18 : 3n-3) subit des désaturations et des élongations dans l'organisme pour donner les acides eicosapentaénoïque (EPA-20 : 5n-3) et docosahexaénoïque (DHA-22 : 6n-3). L'EPA et DHA appartiennent à la famille des « n-3 » (notation des chimistes) ou des « oméga 3 » (notation des physiologistes). La quantité en oméga 3 dans l'huile de lin (> 57%) est deux fois plus importante que celle trouvée dans l'huile de poisson. La composition de l'huile de lin peut varier selon la localisation géographique de la plante ainsi qu'avec les conditions de sa culture.

Huile de palme rouge

L'huile de palme rouge est largement produite en Afrique de l'Ouest et dans certains pays d'Asie, comme la Malaisie. L'huile du palmier rouge est également une source riche en phyto-

nutriments tels que le bêta carotène, l'alpha carotène, la vitamine E, le lycopène et d'autres caroténoïdes. Ces caroténoïdes sont responsables de sa couleur rouge saisissante.

La vitamine E est un des phyto-nutriments les plus importants dans les huiles de table. Elle se compose de huit isomères naturels, d'une famille de quatre tocophérols (alpha, bêta, gamma et delta) et de quatre homologues de tocotrienols (alpha, bêta, gamma et delta). Ces tocotrienols sont des antioxydants beaucoup plus efficaces que les tocophérols. Les caroténoïdes dans l'huile de palmier rouge réduisent également le risque de certains types de cancer.

Le faible taux d'acides gras polyinsaturés confère à l'huile de palme une résistance à l'oxydation (rancissement) et à la polymérisation pendant le traitement thermique. De ce fait, l'huile de palme est utilisée dans les formulations alimentaires comme la margarine, les confiseries et les plats pré-cuisinés. De plus, l'huile de palme est aussi utilisée dans la composition de lessives et de produits cosmétiques.

De même, des matières grasses industrielles comme **la matière grasse laitière** ont été aussi mises à profit. La matière grasse laitière est un mélange de triglycérides (98%) contenant des acides gras ayant différentes longueurs de chaînes et différents degrés de saturation. La plage de température de fusion de cette matière grasse s'étend de 34 à 40°C (Shellhammer et Krochta, 1997a,b).

La présence de nombreuses liaisons hydrogène dans des polymères fortement polaires tels que les protéines et les polysides entraînent une faible résistance au transfert de vapeur d'eau. Par contre, les matériaux hydrophobes non polaires comme les lipides présentent de bonnes barrières au transfert d'eau. Afin d'améliorer la résistance à la vapeur d'eau des films à base d'hydrocolloïdes, des films composites de hydrocolloïdes/hydrocolloïdes ou hydrocolloïdes/hydrophobes ont été développés.

II.4.2. Films et enrobages comestibles à structure hétérogène (films composites)

Des films comestibles à base de plusieurs composants filmogènes ont été mis au point afin de tirer partie des propriétés complémentaires et limiter les inconvénients propres à chacun d'entre eux. Des mélanges de divers hydrocolloïdes tels que méthylcellulose+gluten de blé, amidon+méthylcellulose, protéine de soja+gluten de blé, amidon+caséinates de sodium ou encore blanc d'œuf+amidon ont été proposés (Debeaufort, 1994 ; Parris et Coffin, 1997 ;

Arvanitoyannais et Biliaderis, 1998, 1999 ; Gennadios et *al.*, 1998 ; Biliaderis et *al.*, 1999 ; Were et *al.*, 1999 ; Fishaman et *al.*, 2000 ; Lacroix et *al.*, 2002).

Toutefois, la plupart des films composites étudiés associent plutôt une substance hydrophobe et une matrice structurée à base d'hydrocolloïdes (polysaccharides ou protéines). Les matériaux hydrophobes sont reconnus pour être les plus efficaces à ralentir les transferts de vapeur d'eau, mais ils sont rarement utilisés seuls en monocouche (Callegarin et *al.*, 1997) à cause de leurs propriétés mécaniques et sensorielles assez médiocres.

Il existe essentiellement deux types de barrières à base de lipides (Figure 4) :

1. Les films et enrobages laminés ou multi-couches dans lesquels les lipides forment une couche distincte de celle de l'hydrocolloïde. Le film à base d'hydrocolloïdes sert de support mécanique, mais aussi de barrière aux lipides afin d'éviter leur migration lors de traitements thermiques du produit. Par exemple, Kamper et Fennema (1985) ont appliqué un film bicouche à base de méthylcellulose et de cire d'abeille pour limiter les transferts d'eau entre la pâte et la sauce tomate dans des pizzas congelées.
2. Les films et enrobages émulsionnés dans lesquels les lipides sont dispersés au sein d'un réseau macromoléculaire qui a un caractère hydrophile (protéines et/ou polysaccharides). Une émulsion à base de protéines de lactosérum et de monoglycérides acétylés permet de retarder significativement la perte d'eau et l'oxydation de blocs de saumon au cours de leur stockage (Stuchell et Krochta, 1995).

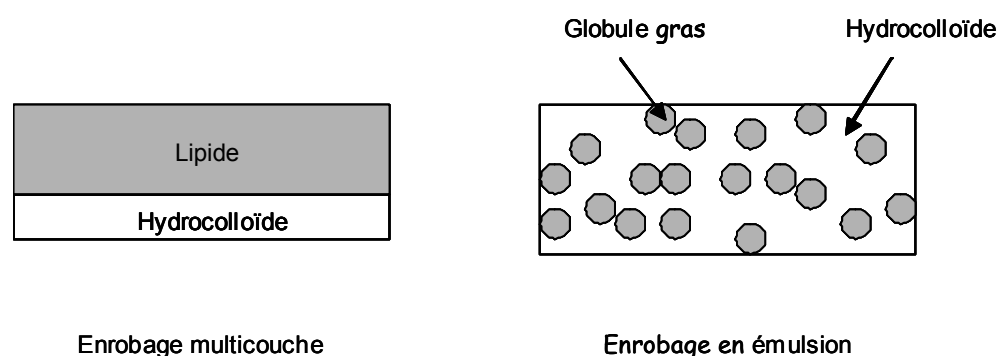


Figure 4 : Représentation schématique des différents types de structure macroscopique des films comestibles hétérogènes.

La formation de films bi-couches implique un procédé de fabrication comprenant plus de deux étapes. Ainsi le lipide, à l'état fusionné, est appliqué au pinceau, pulvérisé ou laminé

pour former une couche distincte à la surface d'une matrice-support sèche (Koelch, 1994). Kamper et Fennema (1984a) ont proposé la fabrication de films bi-couches à partir d'une émulsion déstabilisée par une température de séchage élevée. Lors de la formation des films en émulsion, les lipides sont ajoutés à la dispersion filmogène, et une fois un mélange homogène obtenu, l'émulsion est étalée puis séchée.

II.5. Techniques de fabrication et d'application des films et enrobages comestibles

Plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre pour la fabrication des films et enrobages comestibles : l'extrusion pour les matériaux thermoplastiques, la fusion pour les lipides et l'étalement en couche mince « casting » pour les hydrocolloïdes (Guilbert et Cuq, 1998).

Deux voies technologiques de fabrication de films et d'enrobages comestibles sont possibles : la première est appelée « voie humide » ou « voie solvant » et la deuxième est appelée « voie sèche ».

II.5.1. La voie humide

Pour les films et enrobages comestibles à base d'hydrocolloïdes, les procédés de fabrication utilisés, souvent regroupés sous le terme de « voie humide », incluent :

- **La coacervation simple**, où un hydrocolloïde en dispersion aqueuse est précipité ou subit un changement de phase par : évaporation du solvant, par une modification du pH, par un changement de la température ou encore par modification de la force ionique.
- **La coacervation complexe**, où deux solutions d'hydrocolloïdes de charge opposée sont combinées en provoquant l'interaction et la précipitation du complexe de polymères (*e.g.* l'association de protéines avec des chitosanes).
- **La gélification ou la coagulation thermique**, pour lesquelles le chauffage de la macromolécule entraîne sa dénaturation suivie d'une gélification (*e.g.* l'ovalbumine) ou d'une précipitation, ou encore le refroidissement d'une dispersion chaude d'hydrocolloïde provoque une transition sol-gel (la gélatine).

Les **systèmes du solvant** utilisés pour la préparation des solutions ou des dispersions filmogènes sont généralement à base d'eau et/ou d'éthanol, voire exceptionnellement

d'acétone. La dispersion des molécules dans un milieu solvant réclame parfois l'addition d'agents dissociants (mercaptoéthanol, sulfite de sodium, cystéine, borohydrure de sodium, N-éthylmaléimide). L'ajustement du pH se fait par addition d'acides (acides lactique, chlorhydrique, acétique), de bases (hydroxydes d'ammonium, de sodium, de potassium, ou triéthylamine) ou en contrôlant la force ionique par addition d'électrolytes.

Les propriétés fonctionnelles des films et enrobages formés par « voie solvant » sont dépendantes des conditions de fabrication : concentration en molécules, pH de la solution, choix des additifs, polarité du solvant, vitesse et température du séchage de la solution filmogène (Gontard et *al.*, 1992 ; Greener-Donhowe et Fennema, 1993a ; Gennadios et *al.*, 1993a).

La fabrication des films et enrobages par « voie solvant » implique l'étalement en couche mince de la solution filmogène ou dispersion filmogène sur un support, suivi d'une étape d'élimination du solvant et de décollement. C'est pourquoi, cette voie est également dénommée « casting » ou « coulée continue » (Kaster et Fennema, 1986 ; Greener Donhowe et Fennema, 1994 ; Guilbet et Cuq, 1998). Cette technique est le principal procédé appliqué pour la fabrication des films et enrobages à base de polysides et de protéines. Cette technologie, parfaitement maîtrisée à l'échelle du laboratoire, a été très largement utilisée pour étudier les propriétés filmogènes de nombreuses matières premières lipidiques, protéiques et polysidiques. Cette technique est aussi utilisée pour des productions industrielles.

Lorsqu'un égouttage est nécessaire, il est pratiqué à chaud (pour diminuer la viscosité de l'enrobage) par passage sur un treillis vibrant, par centrifugation ou par ventilation forcée. La prise du produit de couverture ou du film s'obtient soit par séchage, soit par refroidissement. Les techniques d'enrobage requièrent généralement un niveau élevé de savoir faire et d'expérience.

II.5.2. La voie sèche

Le caractère thermoplastique des matériaux filmogènes amorphes ou le caractère fusible des composés cristallins ou semi cristallins a été mis à profit pour la fabrication de films ou d'enrobages par « fusion thermoplastique ». La mise en forme de ces matériaux par des procédés thermiques ou thermomécaniques dans des conditions de faible hydratation est basée sur des transitions de structure des matériaux filmogènes : la fusion des lipides et des sucres, des zones cristallines des polysaccharides, la transition vitreuse des zones amorphes des

protéines et des polysaccharides. Au cours de la transformation par « fusion thermoplastique » le matériau devient malléable et peut être mis en forme dans des conditions de faible hydratation. Guilbert et Cuq (1998) ont schématisé les étapes de fabrication des films par voie sèche dans la figure 5.

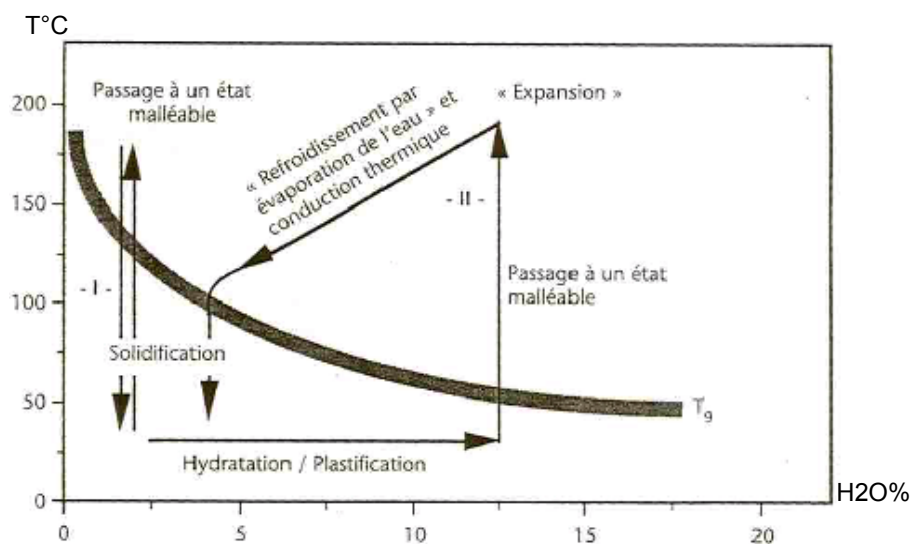


Figure 5 : Représentation schématisée des étapes de fabrication de films par voie sèche (d'après Guilbert et Cuq 1998).

La fusion correspond à la transition solide-liquide des structures cristallines du polymère ; celles-ci passent à l'état désorganisé par une augmentation de la température. Le seuil au delà duquel l'état est désorganisé correspond à la température de fusion du polymère, qui est d'autant plus élevée que les forces intermoléculaires sont importantes. D'autres facteurs tels que la longueur des chaînes, la présence d'impuretés, de diluants ou de plastifiants peuvent influencer le seuil de transition.

La transition vitreuse correspond au passage d'un état vitreux métastable à un état dit caoutchoutique des zones amorphes des polymères. Tout comme la fusion, la transition vitreuse repose sur une augmentation de la température au delà d'un seuil dit : température de transition vitreuse. La transition vitreuse résulte d'une augmentation du désordre dans la matrice, mais également du volume libre et des mouvements dans la matrice. Cette température de transition vitreuse est influencée par la taille et la polarité des groupes latéraux des chaînes polymériques ainsi que par leur masse molaire, la présence de ponts intermoléculaires ou encore de plastifiants.

La mise en forme par « fusion thermoplastique » nécessite des températures supérieures à la température de transition vitreuse ou à la température de fusion ce qui signifie qu'il faut avoir une connaissance précise du comportement des matières premières au cours du chauffage (Gaudin *et al.*, 1999).

La mise en forme est généralement obtenue par les procédés d'extrusion, de calandrage, d'extrusion-soufflage, d'injection ou de thermoformage, classiquement appelés procédés de « fusion thermoplastique ». Ces installations sont généralement adaptées aux matériaux synthétiques pour lesquels les propriétés de mise en forme sont connues et les paramètres de fabrication optimisés.

Pour la transformation des matériaux filmogènes comestibles, il faut prendre en considération les spécificités des polymères d'origine naturelle : leur relative sensibilité thermique, mécanique et chimique et les fortes viscosités développées par les phases malléables ou « fondues » au delà des températures de transition vitreuse et de fusion. Les paramètres du procédé (température, teneur en plastifiants, temps de séjour, *etc.*) doivent donc être optimisés pour ces nouvelles matières premières.

Le choix de la formulation d'un film ou d'un enrobage dépend certes du produit sur lequel il doit être appliqué, en particulier de son adéquation avec ses caractéristiques sensorielles, mais aussi et surtout de son efficacité à ralentir les transferts de matière (eau, gaz, arôme, *etc.*) entre l'aliment et son environnement et entre les différents compartiments au sein même d'un aliment hétérogène. Il est donc nécessaire de pouvoir quantifier avec précision ces transferts sous la forme d'une valeur de perméabilité. Cette dernière est fondamentale pour estimer la durée de conservation optimale des produits emballés ou enrobés. Dans le chapitre III, nous allons explorer les mécanismes de transfert de matières et les facteurs influençant ces mécanismes.

III. Transferts de matière au travers des films et enrobages comestibles

Le transfert de matière dans les emballages alimentaires est contrôlé par le type de matériel employé et l'intégrité de l'emballage. Ces transferts se produisent soit par flux capillaire dans des discontinuités comme les pores, les micro-trous, les fissures au niveau de l'emballage lui-même et dans les zones de jonction et de fermeture, ou encore par les phénomènes de perméabilité ou de diffusion au travers de la membrane.

III.1. Théorie du transfert de matières

Un emballage est une membrane homogène, qui est interposée entre deux phases et exerce un contrôle sélectif du transfert de matière. Ainsi un emballage est défini par sa fonction et non pas par sa composition ou sa forme. En outre, pour l'étude du transfert au travers des emballages, le modèle de membrane le plus souvent adopté est une phase ou une plaque homogène limitée par deux faces parallèles (Meares, 1977 ; Rogers, 1985).

La perméation est définie comme la transmission de molécules de gaz ou de vapeurs au travers d'un matériau dense (Lomax, 1980a ; Rogers, 1985 ; Chao et Rizivi, 1988). Ce phénomène se produit quand une membrane polymérique sépare deux phases homogènes en équilibre thermodynamique ayant chacune une concentration (ou potentiel chimique) différente. Les molécules du pénétrant de la région qui a la pression partielle (p_1) la plus élevée, s'absorbent par affinité chimique ou par solubilité sur la surface amont du matériau. Ensuite, le pénétrant diffuse au travers de la membrane polymérique sous l'action d'un différentiel de concentrations (Δc) ou de pressions (Δp). Enfin, les molécules du pénétrant se désorbent par évaporation à la surface aval du matériau à la pression (p_2), avec p_2 inférieure à p_1 .

Le transfert de matière au travers des emballages comestibles est décrit par trois coefficients : le coefficient de diffusion (D), le coefficient de solubilité (S) et le coefficient de perméabilité (P)

III.1.1. Le coefficient de diffusion

La diffusion du pénétrant peut être décrite comme une succession de « pas » ou de « sauts » durant lesquels la molécule passe d'une position à une autre en franchissant des barrières énergétiques. La figure 6 illustre le processus d'activation des chaînes voisines au cours de la diffusion des molécules d'un pénétrant au travers de polymère (d'après DiBenedetto, 1963 dans Miller et Krochta, 1997).

Chaque saut de diffusion implique un réarrangement coopératif entre la molécule et les segments de chaînes polymériques avoisinant. La formation d'un espace vide dans la structure du polymère n'est pas nécessaire entre deux positions successives du pénétrant. En effet, le pénétrant et les segments de chaînes l'entourant peuvent partager un volume commun (volume libre) avant et après le saut de diffusion. En outre, le processus de diffusion réclame la mobilisation d'énergie nécessaire pour lutter contre les forces de cohésion du milieu, favoriser le réarrangement moléculaire et ainsi autoriser le mouvement du pénétrant (Rogers, 1985 ; Pascat, 1986).

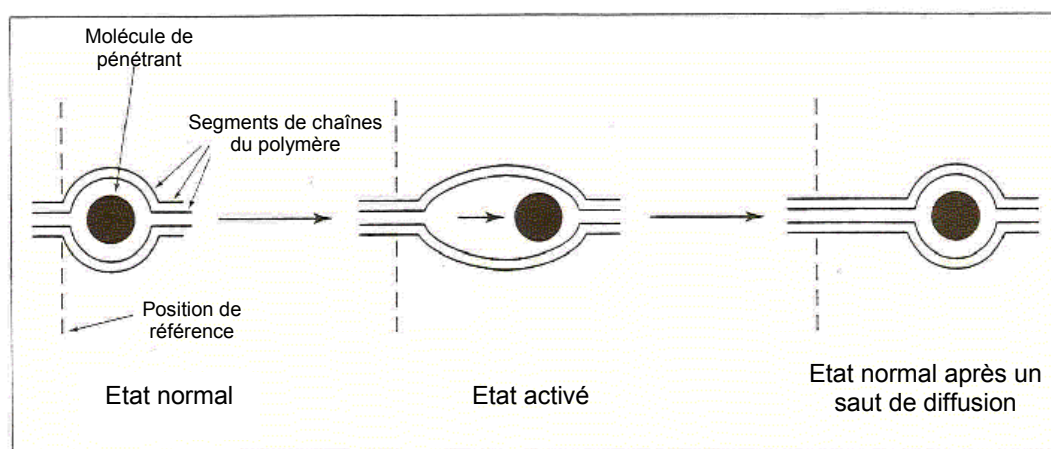


Figure 6 : Représentation schématisée d'activation des chaînes voisines au cours de la diffusion des molécules d'un pénétrant au travers de polymère (d'après DiBenedetto, 1963 dans Miller et Krochta, 1997).

En général, le flux de matière par diffusion, J , d'un pénétrant dans un polymère est défini comme étant la quantité de pénétrant qui est passée au travers d'une membrane, par unité de surface et par unité de temps, est décrit par l'équation suivante :

$$J = \frac{\partial q}{A \cdot \partial t} \quad \text{Équation 1}$$

où q est la quantité de pénétrant exprimée en masse (kg) pour les vapeurs ou en volume (m^3) pour les gaz non condensables ; A (m^2) est la surface de la membrane exposée au transfert et exprimée en m^2 ; t est le temps exprimé en s.

Pour une température donnée et par analogie avec le transfert de chaleur par conduction, le transfert de matière est défini comme le produit du gradient négatif de concentration et d'un coefficient de proportionnalité (D). Ce coefficient (D) est défini comme le coefficient de diffusion ou diffusivité. Le coefficient de diffusion est un paramètre cinétique qui correspond à la vitesse de transfert. Il reflète la facilité avec laquelle une molécule du pénétrant se déplace dans le milieu continu et isotrope et dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques du milieu (degré de plastification, viscosité, densité, cristallinité, *etc.*) et du pénétrant (taille, forme, état physique, *etc.*). La figure 7 illustre les mécanismes de la perméation au travers d'une membrane.

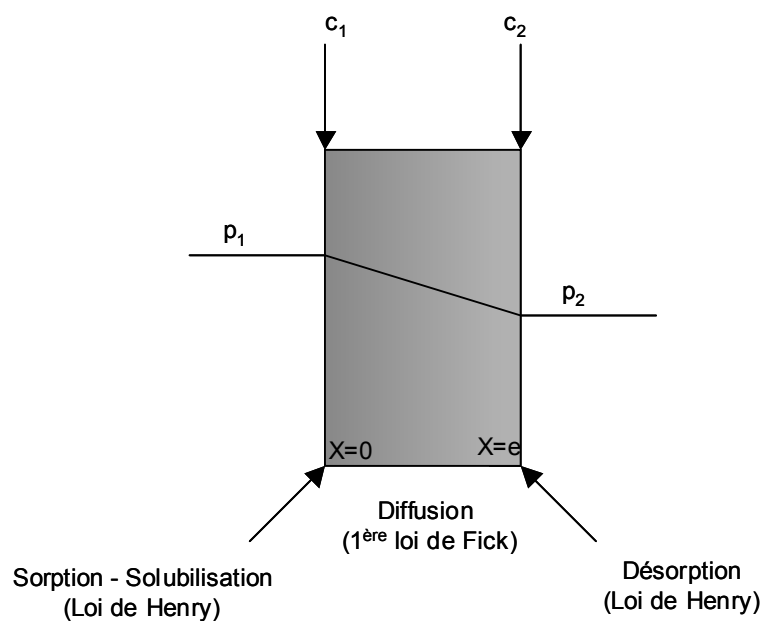


Figure 7 : Représentation schématique des mécanismes de la perméation au travers d'une membrane.

Le flux J est alors décrit par les lois de Fick et exprimé par les relations suivantes :

- A l'état stationnaire, lorsque la concentration de part et d'autre de la membrane est constante au cours du temps, le flux J s'exprime suivant la 1^{ère} loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Équation 2}$$

où D est le coefficient de diffusion du pénétrant dans la membrane, considéré comme unidirectionnel et constant en tout point, et exprimé en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$; c est la concentration du pénétrant dans la membrane ; x est les coordonnées d'épaisseur du film.

L'intégration de la première loi de Fick donne la relation suivante :

$$J = D \frac{(c_1 - c_2)}{e} \quad \text{Équation 3}$$

où c_1 et c_2 sont les concentrations de part et d'autre de la membrane, $c_1 \gg c_2$; e est l'épaisseur de la membrane.

- A l'état transitoire (non stationnaire), quand le différentiel de concentration varie avec le temps, ce qui correspond à une accumulation de matière dans la membrane au cours du temps, la deuxième loi de Fick est applicable :

$$\frac{(\partial c)}{(\partial t)} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Équation 4}$$

où t est le temps exprimé en seconde.

III.1.2. La sorption et le coefficient de solubilité

Le processus de sorption est décrit comme la distribution du pénétrant entre deux ou plusieurs phases. Il comprend les phénomènes d'adsorption, d'absorption, d'incorporation dans des espaces vides, mais aussi de formation d'agrégats nommés « clusters », de « coquilles de solvation », et d'autres phénomènes de mélange (Meares, 1977 ; Rogers, 1985). La sorption représente également la propriété thermodynamique d'équilibre du système polymère-pénétrant.

La distribution du pénétrant entre la phase en contact avec la membrane et la membrane elle-même, est décrite par la fonction de distribution de Nerst selon l'équation :

$$c = kC \quad \text{Équation 5}$$

où c est la concentration du pénétrant dans la membrane ; C la concentration du pénétrant dans la phase en contact avec la membrane ; k est le coefficient de partage du pénétrant entre la phase et la membrane. Ce coefficient de partage dépend de la température et la concentration C .

Pour les gaz et les vapeurs à l'équilibre et pour une température constante, la concentration du pénétrant dans le polymère (c) est reliée à sa pression partielle par la loi de Henry :

$$c = S \times p \quad \text{Équation 6}$$

où p est la pression partielle du pénétrant ; S le coefficient de solubilité.

Le coefficient de solubilité (S) est un paramètre thermodynamique déterminé à l'équilibre. Il correspond également au partage des concentrations du pénétrant entre le polymère et le milieu environnant. Le coefficient de solubilité dépend de la température et peut varier avec la pression partielle (ou la concentration du pénétrant sorbé). Lorsque S est indépendant de la concentration du pénétrant dans le polymère et de sa pression partielle (par exemple, à très faible concentration), la relation entre c et p devient linéaire et S correspond au coefficient de solubilité de la loi de Henry (équation 6).

A l'état stationnaire et lorsque la loi de Henry est respectée, le flux de matière peut être exprimé de la manière suivante :

$$J = -D \frac{\partial(S \times p)}{\partial x} = -D \times S \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{Équation 7}$$

$$\text{et donc, } J = D \times S \frac{(p_1 - p_2)}{e} \quad \text{Équation 8}$$

où p_1 et p_2 sont les pressions partielles du pénétrant de part et d'autre de la membrane ; e est l'épaisseur de la membrane.

III.1.3. Le coefficient de perméabilité

Le coefficient de perméabilité ou perméabilité (P) est défini comme étant le produit des coefficients de diffusion et de solubilité. Il comprend à la fois les propriétés cinétiques et thermodynamiques du système polymère-pénétrant :

$$P = S \times D \quad \text{Équation 9}$$

Lorsque D et S sont indépendants de la concentration, le flux de matière est relié à la perméabilité par la relation suivante :

$$J = P \frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{Équation 10}$$

Par intégration, nous obtenons :

$$J = P \frac{(p_1 - p_2)}{e} \quad \text{Équation 11}$$

en combinant les équations (1) et (11), la perméabilité est déterminée par la relation suivante :

$$P = \frac{e}{A(p_1 - p_2)} \times \frac{\partial q}{\partial t} \quad \text{Équation 12}$$

L'équation 12 est l'expression générale pour déterminer le coefficient de perméabilité à l'état stationnaire.

Les équations qui décrivent les transferts de matière à l'état stationnaire ne sont valables qu'en absence d'interaction chimique entre le pénétrant et le polymère. Cependant, la majorité des systèmes « polymère-pénétrant » étudiés s'éloigne de l'idéal. Ainsi, pour les films hydrophiles, l'eau interagit avec les groupes polaires du polymère causant la plastification et/ou un gonflement de la structure (Rogers, 1985). Un comportement identique a été observé pour des matériaux hydrophobes avec des vapeurs organiques. De ce fait, la perméabilité n'est plus une propriété inhérente du film d'emballage, mais une caractéristique du couple « film-perméant » (Pascat, 1986). Les coefficients de diffusion et de solubilité peuvent varier avec la concentration, la pression partielle ou la température. Par exemple, les isothermes de sorption d'eau des films hydrophiles ne sont pas linéaires et les diffusivités sont fortement dépendantes de la teneur en eau du film (Schwartzberg, 1986). En conséquence, des comportements anormaux tels que l'effet de l'humidité relative sur la perméabilité à la vapeur d'eau sont observés. Par ailleurs, l'utilisation des méthodes normalisées pour la détermination de la perméabilité pose un certain nombre de conditions qui sont :

1. un effet des couches limites négligeable sur le transfert de masse
2. des coefficients de solubilité et de diffusion constants
3. des membranes homogènes sans défauts.

Or, l'étude des emballages comestibles hydrophiles a montré que ces conditions sont très rarement respectées.

III.2. Performances barrière à la vapeur d'eau des films et enrobages comestibles

III.2.1. Films et enrobages comestibles à une structure homogène

L'application la plus classique des films est de ralentir le transfert de vapeur d'eau. Il existe un grand nombre de données sur les transferts de vapeur d'eau en fonction de la nature des films comestibles. Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau sont difficilement comparables en raison de la diversité des conditions de température et surtout de gradient d'humidité relative dans lesquelles sont réalisées ces mesures. En effet, non seulement la différence d'humidité de part et d'autre du film est différente, mais aussi la plage d'humidité relative dans laquelle est située cette différence. Dans le tableau 6 est donnée la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de polyosides.

Les films à base de dérivés de cellulose (méthylcellulose, hydroxypropylcellulose et hydroxypropylméthylcellulose) ont des perméabilités à la vapeur d'eau qui varient de 0,52 à $1,6 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Il est évident que ces valeurs de perméabilités varient en fonction du polymère considéré, de sa masse molaire, de la présence d'un plastifiant et surtout des conditions de mesure. La méthylcellulose, étant le dérivé hydrosoluble le moins hydrophile des dérivés cellulosiques, elle ne semble pas présenter une perméabilité particulièrement basse.

L'amidon et ses dérivés sont d'autres polymères couramment utilisés pour l'élaboration d'emballages synthétiques. Les films d'amylose ont une perméabilité comprise entre 3,3 et $12 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ et celle de films d'amylopectine a été évaluée à $14,3 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures à celles observées pour les films cellulosiques.

Par contre, les films à base d'alginate et de gomme de caroube ont des perméabilités faibles comparativement à celles des films cellulosiques.

La très grande variété qui existe dans la composition chimique des polyosides se ressent au niveau de l'étendue de la gamme de perméabilité à la vapeur d'eau. Mais celle-ci demeure supérieure à celle des matériaux synthétiques hydrophobes.

Tableau 6 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de polyosides.

Composition des films	Conditions de test	P_{H_2O} ($10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	Références
MC (PM 20 000)	30°C, 0-11% HR	0,94	Park et <i>al.</i> , 1993
MC + Gly. (30% m/m)	25°C, 0-52% HR	1,6	Greener–Donhowe et Fennema, 1993b
MC : Gly. = 1 : 0,7 (g/ml))	30°C, 0-11% HR	1,0	Park et <i>al.</i> , 1993
MC : Gly. = 1 : 0,1 (g/ml)	21°C, 85-100% HR	0,92	Park et Chinnan, 1995
HPC (PM 1 000 000)	30°C, 0-11% HR	0,66	Park et <i>al.</i> , 1993
HPC : Gly. = 1 : 0,7 (g/ml))	30°C, 0-11% HR	1,0	Park et <i>al.</i> , 1993
HPC : Gly. = 1 : 0,1 (g/ml)	21°C, 85-100% HR	1,1	Park et Chinnan, 1995
HPMC : PEG = 9 : 1	25°C, 0-85% HR	0,75	Kamper et Fennema, 1984b
HPMC (PM 50 000)	27°C, 0-85% HR	1,05	Hagenmaier et Shaw, 1990
Amylose	25°C, 0-100% HR	3,3	Gennadios et <i>al.</i> , 1994b
Amylose : Gly. (2% m/m)	23°C, 50-85% HR	11,95	Rindlav-Westing et <i>al.</i> , 1998
Amylopectine : Gly. (1,25% m/m)	23°C, 50-85% HR	14,44	Rindlav-Westing et <i>al.</i> , 1998
Alginate : Gly. (30% m/m)	30°C, 0-100% HR	0,33	Parris et <i>al.</i> , 1995
Gomme de Caroube	25°C, 0/84% HR	0,175	Aydinli et Tutas, 2000
Gellane : Gly. (66,7% m/m)	21°C, 0-54% HR	4,2	Yang et Paulson, 2000a

MC : méthylcellulose ; HPC : hydroxypropylcellulose ; HPMC : hydroxypropylméthylcellulose ; Gly. Glycérol ; PM : poids molaire ; PEG : polyéthylène glycol.

Les protéines sont aussi étudiées pour la formulation des films comestibles. Comme pour les polyosides, les performances barrières à la vapeur d'eau des films à base de protéines sont diverses et dépendent fortement de plusieurs facteurs dont la pureté de la protéine, le pH de la solution, les conditions de mesure, la présence d'agent de pontage ou d'un plastifiant. Le tableau 7 montre la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de protéines.

Tableau 7 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de protéines

Composition des films	Conditions de test	P_{H_2O} ($10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	Références
GB + Gly.	26°C, 50-100% HR	12,5	Aydt et <i>al.</i> , 1991
GB + Gly. (20% m/m), pH 2	25°C, 0-100% HR	0,93	Gontard et <i>al.</i> , 1992
GB + Gly. (20% m/m), pH 4	25°C, 0-100% HR	0,57	Gontard et <i>al.</i> , 1992
GB + Gly. (25% m/m)	21°C, 85-100% HR	6,16	Park et Chinnan, 1995
GB + Gly. (22% m/m)	20°C, 0-100% HR	0,85	Irissin-Mangata et <i>al.</i> , 2001
IPS + Gly. (3% m/v), pH 8	25°C, 50-100% HR	33	Gennadios et <i>al.</i> , 1993a
IPS + Gly. (3% m/m), pH 8	25°C, 50-100% HR	19	Brandenburg et <i>al.</i> , 1993
PLT : Gly. = 4 : 1	25°C, 0-65% HR	8,15	Maynes et Krochta, 1994
β -Cas + Gly. = (2,5% m/m)	23°C, 53-76% HR	4,8	Maynes et <i>al.</i> , 2000
Cas-Na : Gly. (1,67 : 1)	20°C, 0-45% HR	0,62	Siew et <i>al.</i> , 1999
Cas-Na : Gly. (2 : 1)	23°C, 55-72% HR	35,9	Banerjee et Chen, 1995
Cas-NA : Gly. (4 : 1)	20°C, 0-90% HR	0,84	Khwalidia et <i>al.</i> , 2004
PLS : Gly. (37% m/m)	25°C, 0-65% HR	13,9	McHugh et <i>al.</i> , 1994
PLS : Gly. (15: 1)	26°C, 0-88% HR	5,26	Shellhammer et Krochta, 1997
Zéine de maïs	30°C, 0-100% HR	1,73	Parris et Coffin, 1997
Zéine de maïs/Gly. (20% m/m)	21°C, 85-100% HR	1,16	Park et Chinnan, 1995
Zéine de maïs/Gly. (15% m/m)	30°C, 0-100% HR	2,8	Jangchud et Chinnan, 1999a
Albumine Gly. (30% m/m), pH 11	25°C, 50-72% HR	24,4	Gennadios et <i>al.</i> , 1996
Gel-bovine/Sor. (25% m/m)	22°C, 0-100% HR	0,5	Sobral et <i>al.</i> , 2001
Gel- porcine/Sor. (25% m/m)	22°C, 0-100% HR	0,7	Sobral et <i>al.</i> , 2001

GB : Gluten de blé ; IPS: Isolat de protéines de soja ; PLT : Protéines laitières totales ; β -Cas : β -caséines ; Cas-Na : Caséinate de sodium ; PLS : Protéines de lactosérum ; Gel : Gélatine, Sor. : sorbitol.

Les films à base de gluten de blé ont des perméabilités qui varient de 0,44 à $47 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. L'amplitude de la gamme de perméabilité résulte de la préparation du film (type de gluten, pH, plastifiant) et des conditions de mesure. En effet, le pH de la solution joue un rôle important dans la préparation, la formation et les performances des films homogènes (Gontard

et *al.*, 1992 ; Gennadios et *al.*, 1993a). Ainsi, la perméabilité à la vapeur d'eau varie de 32 à $47 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ pour des valeurs du pH allant de 13 à 4 (Gennadios et *al.*, 1993b).

Les films à base d'isolats de protéines de soja ont des perméabilités de l'ordre de 10,4 à $30 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, valeurs situées en haut de la gamme de perméabilité des films à base de gluten.

Pour la fabrication des films comestibles, les protéines laitières ont été testées dans leur totalité ou par leur fraction. Ainsi, la perméabilité à la vapeur d'eau de films composés de protéines laitières totales est de $8 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (Maynes et Krochtat, 1994). La β -caséine donne des films 2 fois moins perméables à la vapeur d'eau, alors que les caséines traitées par l'acide lactique ont une perméabilité située autour de $6 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (Chick et Ustunol, 1998 ; Mauer et *al.*, 2000).

Les substances lipidiques ont les propriétés barrières à la vapeur d'eau les plus intéressantes car elles sont très proches de celles du polystyrène, du polychlorure de vinyle ou du polyéthylène basse densité. Cependant, ces films présentent de nombreux inconvénients, tels que la friabilité pour les cires, ou encore des caractéristiques organoleptiques indésirables. C'est pourquoi, de plus en plus de travaux concernent l'association de substances lipidiques et de substances filmogènes protéiques ou polysaccharidiques.

Il est constaté que pour l'étude des films lipidiques, lorsque le film support est hydrophile et de faible épaisseur comparée à celle de lipide, la perméabilité à la vapeur d'eau correspond à celle de la couche lipidique. Des études comparatives ont montré que l'acide stéarique et la tripalmitine sont les moins résistants au transfert de la vapeur d'eau, car ces lipides sont polaires du fait de la présence de groupements carboxyles et carbonyles (Fennema et Kester, 1991 : Fennema et *al.*, 1994). De plus, la structure cristalline de l'acide stéarique laisse supposer la présence de canaux ou de vides entre les cristaux qui favoriseraient le passage de l'eau. L'alcool stéarique est plus efficace contre les transferts de vapeur d'eau que les lipides précédemment cités car l'hydrophilie apportée par la fonction hydroxyle semble moins importante que celle donnée par les fonctions de carbonyle et carboxyle. De plus, la structure cristalline de ce lipide plus compacte que celle de l'acide stéarique, donne des canaux si petits ou si tortueux que l'eau passe difficilement. La cire d'abeilles est la plus résistante au transfert de la vapeur d'eau. La cire d'abeilles est un mélange complexe d'esters d'alcools gras, d'acides et d'hydrocarbures à longues chaînes et d'acides gras libres. Cette composition

chimique, l'inaccessibilité des groupements carbonyle des esters et l'hydrophobie des longues chaînes carbonées sont à l'origine de ces bonnes performances barrières à l'eau. En effet, la perméabilité à la vapeur d'eau au travers d'un enrobage à base de cire d'abeille est plus faible que celle de films des pectines ou de caséines (Kester et Fennema, 1986).

De plus, les films de cire d'abeilles ont une surface lisse sans structure cristalline apparente. Les valeurs de perméabilité reportées dans le tableau 8 confirment la tendance des cires à être les plus imperméables à la vapeur d'eau. Cependant, en comparant les cires entre elles, la cire de candellila apparaît la plus efficace contre les transferts d'eau, suivie de la cire de paraffine. La cire de carnauba présente des perméabilités comprises entre $0,33$ et $1,14 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ et la cire d'abeilles entre $0,58$ et $1,03 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Enfin, quelle que soit la cire considérée, elle est plus résistante au passage de l'eau qu'un film à base d'hydrocolloïde.

Tableau 8 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de substances hydrophobes.

Composition des films	Condition de test	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ($10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	Références
Cire de paraffine	25°C, 0-100% HR	0,22	Lovegren et Feuge, 1954
Cire de carnauba	25°C, 0-100% HR	0,33	Greener ; Denhowe et Fennema, 1993c
Cire de carnauba	27,5°C, 0-100% HR	1,14	Shellhammer et Krochta, 1997
Cire d'abeilles	25°C, 0-100% HR	0,58	Greener ; Denhowe et Fennema, 1993c
Cire d'abeilles	25,9°C, 0-100% HR	1,03	Shellhammer et Krochta, 1997a
Cire de candelilla	25°C, 0-100% HR	0,18	Greener-Denhowe et Fennema, 1993a
Cire de candellila	24,9°C, 0-100% HR	0,14	Shellhammer et Krochta, 1997a
Matière grasse laitière	24,9°C, 0-100% HR	10,27	Shellhammer et Krochta, 1997a
Chocolat noir	20°C, 0-81% HR	12,23	Biquet et Labuza, 1988
Beurre de cacao	27°C, 0-97% HR	25,52	Landmann et <i>al.</i> , 1960

III.2.2. Films et enrobages comestibles à une structure composite

Les lipides et les mélanges conjuguant un lipide et une autre macromolécule ont, en général, des propriétés barrière à la vapeur d'eau supérieures aux polysaccharides et aux protéines. Les lipides sous forme liquide ont une perméabilité plus élevée que les matières grasses solides. Pour l'ensemble des substances comestibles, leur capacité à limiter les transferts d'eau est

toutefois inférieure à celle des emballages synthétiques. Les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films et enrobages composites sont abordées les tableaux 9 et 10.

Les films comestibles bicouches ont des efficacités à la vapeur d'eau voisines de celles des films lipidiques et des emballages plastiques, mais la perméabilité des films émulsionnés est très proche de celle de la base filmogène employée pour leur préparation.

Tableau : 9 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films composites multicouches.

Composition des films	Condition de test	P_{H_2O} (10^{-11} g m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	Références
MC + cire de paraffine	25°C, 22-84% HR	0,2 à 0,4	Martin-Polo et <i>al.</i> , 1992a
MC + huile de paraffine	25°C, 22-84% HR	2,4	Quezada-Gallo, 1999
MC / cire d'abeille	25°C, 0-100% HR	0,058	Greener-Donhowe et Fennema, 1993c
MC / cire de carnauba	25°C, 0-100% HR	0,033	Greener-Donhowe et Fennema, 1993c
MC / cire de candelilla	25°C, 0-100% HR	0,018	Greener-Donhowe et Fennema, 1993c
MC / trioléine	25°C, 22-84% HR	7,6	Quezada-Gallo, 1999
MC / huile de palme hydrogénée	25°C, 22-84% HR	4,9	Quezada-Gallo, 1999
HPMC / acide stéarique	27°C, 0-97% HR	0,12	Hagenmaier et Shaw, 1990
Cire de carnauba + monostéarate de glycérol / gomme laque décirée	25°C, 22-75% HR	4,29	Hugon, 1999
Cire de carnauba + monostéarate de glycérol / gomme laque décirée	25°C, 22-65% HR	0,69	Hugon, 1999

MC : méthylcellulose ; HPMC : hydroxypropylméthylcellulose.

De nombreux auteurs ont étudié des systèmes hétérogènes (Kamper et Fennema, 1984a,b ; Greener-Donhowe et Fennema, 1989 ; Martin-Polo et *al.*, 1992a,b ; Fennema et *al.*, 1994 ; Gontard et *al.*, 1995 ; Weller et *al.*, 1998 ; Debeaufort et *al.*, 2000). Ainsi, Quezada-Gallo, (1999) ont montré que les films bicouches à base de méthylcellulose et d'huile de palme hydrogénée sont plus efficaces contre les transferts d'eau que les films émulsionnés de même composition. La meilleure performance des films bicouches réside dans la continuité de la couche lipidique. De même, Martin-Polo et *al.*, (1992a,b) ; et Debeaufort et *al.*, (1993) ont

montré que la résistance au transfert de la vapeur d'eau des films de méthylcellulose et de cire de paraffine laminée est largement supérieure à celle des films émulsionnés de composition identique. Dans le cas des films laminés, la méthylcellulose est uniquement un support et n'agit pas sur la résistance au transfert des films, qui est comparable à celle de la cire de paraffine. Des résultats concordants ont été obtenus par Guezada-Gallo et *al.*, (2000) pour des films composés de méthylcellulose et d'un mélange de triglycérides ou de méthylcellulose et d'alcanes. De plus, Debeaufort et *al.*, (2000) ont montré que le flux et la perméabilité à la vapeur d'eau de films bicouches de méthylcellulose et de triglycérides (10% glycérol monostéarate, 18% trioleine, 72% huile de palme hydrogénée) diminuent lorsque l'épaisseur de la couche lipidique augmente de 0 à 90 μm , puis ils demeurent constants pour des épaisseurs comprises entre 90 et 200 μm . Dans cet intervalle, la perméabilité est donc indépendante de l'épaisseur. Ces mêmes auteurs ont également montré que, pour des films de nature identique, le flux de vapeur d'eau diminue lorsque la teneur en solide dans le mélange de triglycéride augmente. Ainsi, Kamper et Fennema (1985) ont proposé l'utilisation d'une bicouche constituée d'HPMC et d'un mélange d'acides stéarique et palmitique pour retarder les migrations d'eau dans des pizzas ou des tartes surgelées. Greener et Fennema (1989) ont réduit l'absorption d'eau des brownies en appliquant à la surface du produit un film bicouche de méthylcellulose et de cire d'abeilles. Les films et enrobages bicouches ont à la fois de bonnes propriétés barrière à la vapeur d'eau dues aux lipides et une faible perméabilité aux gaz grâce aux hydrocolloïdes. Cependant, ces films connaissent toujours les problèmes de fissures et surtout de délaminage de la couche hydrophobe (Koelsch, 1994).

Dans une autre étude, Kamper et Fennema (1984a) ont montré que la perméabilité à la vapeur d'eau est réduite d'un facteur 10 quand le mélange d'acides stéarique et palmitique est incorporé à la dispersion d'HPMC/PEG par rapport à un film bicouche. Ensuite, les films émulsionnés ont l'avantage d'être fabriqués en une seule étape, d'être très flexibles et plus résistants aux contraintes mécaniques.

Tableau 10 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films composites en émulsion.

Composition des films	Condition de test	P_{H_2O} ($10^{-11} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)	Références
MC + trioléine	25°C, 22-84% HR	14,4	Quezada-Gallo, 1999
MC + huile de palme hydrogénée	25°C, 22-84% HR	13,2	Quezada-Gallo, 1999
MC + PEG400 + acide myristique	23°C, 12-56% HR	3,5	Koelsch et Labuza, 1992
HPC + PEG400 + monoglycéride acétylé	21°C, 0-85% HR	8,2	Park et Chinnan, 1990
GB + monoglycéride acétylé	23°C, 0-11% HR	5,6 à 6,6	Gennadios et <i>al.</i> , 1993a
GB + acide oléique	30°C, 0-100% HR	7,9	Gontard et <i>al.</i> , 1994
GB + lécithine de soja	30°C, 0-100% HR	10,5	Gontard et <i>al.</i> , 1994
GB + cire de paraffine	25°C, 22-84% HR	1,7	Quezada-Gallo, 1999
GB + huile de paraffine	25°C, 22-84% HR	5,1	Quezada-Gallo, 1999
GB + trioléine	25°C, 22-84% HR	9,7	Quezada-Gallo, 1999
GB + huile de palme hydrogénée	25°C, 22-84% HR	7,4	Quezada-Gallo, 1999
Cas-Na + monoglycéride acétylé	25°C, 0-100% HR	18,3 à 42,5	Avena-Bustillos et Krochta, 1993
Cas-Na + acide laurique	25°C, 0-92% HR	11	Avena-Bustillos et Krochta, 1993
Cas-Na + cire d'abeille	25°C, 0-100% HR	11,1 à 42,5	Avena-Bustillos et Krochta, 1993
PLS + acide palmitique	25°C, 0-90% HR	22,2	McHugh et Krochta, 1994d
PLS + alcool stéarilique	25°C, 0-86% HR	53,6	McHugh et Krochta, 1994d
PLS + cire d'abeille	25°C, 0-90% HR	23,9 à 47,8	McHugh et Krochta, 1994d

MC : méthylcellulose ; HPC : hydroxypropylcellulose GB : Gluten de blé; Cas-Na : Caséinates de sodium ; PLS : Protéines de lactosérum ; PEG : polyéthylène glycol.

III.3. Performances barrière aux gaz des films et enrobages comestibles

Les propriétés barrières aux gaz des films et enrobages comestibles ont suscité moins d'intérêt que celles à la vapeur d'eau. Les films ayant de bonnes propriétés barrières au gaz sont les films ayant des propriétés barrières à la vapeur d'eau médiocres. La perméabilité aux gaz

dépend essentiellement de la diffusion du gaz dans le film, tandis que la perméabilité à la vapeur d'eau dépend à la fois de la diffusion et de la solubilité (Banker, 1966 ; Kester et Fennema, 1986).

Les propriétés barrières aux gaz sont déterminées à l'aide de porosimètres à air ou de cellules spécifiques de perméabilité (Allen et *al.*, 1963a ; Mark et *al.*, 1966). La détection des gaz traversant le film est réalisée dans un courant de gaz neutre par détection infrarouge pour le dioxyde de carbone, chromatographie en phase gazeuse ou détection coulométrique pour l'oxygène (Desobry et Hardy, 1997 ; Debeaufort et *al.*, 1994 ; Gennadios et *al.*, 1993 ; Gontard et *al.*, 1996 ; Kester et Fennema, 1989d ; McHugh et Krochta, 1994b). Les méthodes manométriques, volumétriques et « isostatiques » n'ont été que très peu utilisées pour caractériser la perméabilité aux gaz des films et enrobages comestibles.

Un film présentant de bonnes propriétés barrières à l'O₂ est intéressant pour la protection d'un aliment oxydable (rancissement, perte de vitamines oxydables, *etc.*). Au contraire, une certaine perméabilité à l'O₂ et surtout au CO₂ est nécessaire pour l'enrobage des fruits et légumes frais (Barron et *al.*, 1998 ; Gontard et *al.*, 1996). Le contrôle « individuel » de la respiration des fruits et légumes doit ainsi pouvoir être effectué à moindre coût et tout le long de la chaîne de distribution en appliquant la technique des emballages à atmosphère modifiée (MAP).

Les propriétés barrières à l'oxygène des films et enrobages comestibles comparés aux films synthétiques sont reportées au tableau 11. Les propriétés barrières aux gaz des films à base d'hydrocolloïdes sont particulièrement intéressantes. En général, les films de polysaccharides ont de « bonnes » propriétés barrières à l'O₂ aux humidités relatives basses. A 0% d'humidité relative, ces films sont caractérisés par des valeurs très faibles de perméabilité à l'O₂ et CO₂, inférieures à celles de films synthétiques classiques. Les différences de perméabilité aux gaz des matériaux protéiques et polyosidiques sont en partie dues à des différences de coefficients de diffusion des gaz dans la matrice des films et à des différences de teneur et de nature des plastifiants. Ainsi, Park et Chinnan (1990) ont montré que l'augmentation de 10% de la teneur en plastifiant des films de MC et d'HPMC a augmenté leur perméabilité à l'oxygène.

Tableau 11 : Perméabilité à l'oxygène des films comestibles comparée à celle des films synthétiques.

Composition des films	Conditions de test	PO ₂ (10 ⁻¹² cm ³ m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	Références
MC	24°C, 50% HR	1,12	Anonyme, (1990)
MC	25°C, 52% HR	1,04	Donhowe et Fennema, 1993
MC : PEG = 9:1 (m/m)	30°C, 0% HR	0,0022	Park et Chinnan, 1995
HPC : PEG = 9: 1 (m/m)	30°C, 0% HR	0,0036	Park et Chinnan, 1995
HPC : PEG: Myvacet = 9: 3: 9 (m/m)	30°C, 0% HR	0,0034	Park et Chinnan, 1995
HPMC	24°C, 50% HR	3,15	Anonyme, 1990
Amylose	25°C, 100% HR	< 0,75	Mark et <i>al.</i> , 1966
Hydroxypropyl amylose	25°C, 78% HR	≈ 0	Roth et Mehlter, 1967
Zéïne : PEG + Gly. (2,6 : 1)	25°C, 0% HR	0,45-1,04	Butler et Vergano, 1994
GB : Gly. (2,5 : 1)	25°C, 0%μ HR	0,07	Gennadios et <i>al.</i> , 1993
IPS : Gly (2,4 : 1)	25°C, 0% HR	0,07	Li et <i>al.</i> , 1993
Cas-Na : Gly. (4 :1)	23°C, 50% HR	0,52	Khwalidia et <i>al.</i> , 2004
PLS : Gly. (2,3 :1)	23°C, 50% HR	0,88	McHugh et Krochta, 1994
PLS : Sor. (2,3 : 1)	23°C, 50% HR	0,05	McHugh et Krochta, 1994
PEBD	23°C, 50% HR	21.6	Salame, 1986
PEHD	23°C, 50% HR	4.9	Salame, 1986
Polyester	23°C, 50% HR	0,18	Hanlon, 1992
EVOH (70% VOH)	23°C, 95% HR	0,14	Salame, 1986

MC : méthylcellulose ; PEG : polyéthylène glycol ; HPC : hydroxypropylméthylcellulose ; HPMC : hydroxypropylméthylcellulose ; Gly. : glycérol ; GB : gluten de blé ; IPS : isolate de protéines de soja ; PLS protéines de lactosérum ; PEBD : polyéthylène basse densité ; PEHD : polyéthylène haute densité ; EVOH : ethyl vinyl alcool ; Sor. : sorbitol.

Des films comestibles à base de gluten de blé ont été utilisés pour créer des conditions atmosphériques particulières pour la conservation de légumes frais (Barron et *al.*, 1998). Avec ce film de gluten, l'atmosphère modifiée tend vers un équilibre constitué de 2 à 3% de CO₂ et de 2 à 3% d'O₂, atmosphère favorable à la conservation de la qualité de nombreux produits végétaux et notamment des champignons frais.

Les films comestibles à base de dérivés lipidiques sont caractérisés par de « bonnes » propriétés barrières à l'oxygène. Les plus efficaces sont les acides gras saturés linéaires, les alcools gras et les esters d'acides gras. La perméabilité à l'oxygène tend à diminuer avec l'augmentation du degré d'insaturation et de ramification au niveau de la chaîne d'acide gras ou bien par la diminution de la longueur de la chaîne carbonique (Blank, 1962 ; 1972). Kester et Fennema (1986) ont démontré que l'efficacité barrière à l'oxygène des films à base de lipides suit l'ordre suivant :

alcool stéarique > tristéarine > cire d'abeilles > monoglycéride acétylé > acide stéarique > alcanes.

La teneur en dérivés lipidiques, l'homogénéité de la composition et la densité du réseau sont responsables des différentes propriétés des films.

La perméabilité à l'oxygène des films composites d'hydrocolloïdes et de lipides en émulsion augmente avec la concentration de lipide et avec la diminution de la longueur des chaînes carbonées (Park et *al.*, 1996a). L'addition de lipides, de monoglycérides acétylés aux solutions filmogènes a diminué la perméabilité à l'O₂ d'au moins 65%. Grenner et Fennema, (1989a) ont montré qu'un film de méthylcellulose laminé par une couche de cire d'abeilles donne un film bicouche ayant une faible perméabilité à l'oxygène comparée à celle des films synthétiques. Ils ont également montré que la couche de la cire d'abeilles déposée sur un film émulsionné composé de méthylcellulose et d'acide stéarique donne un film composite possédant de bonnes propriétés barrières à l'O₂ au gradient d'humidité relative de 97-65% en raison de la diminution de l'hydratation de la matrice hydrocolloïde.

III.4. Paramètres extrinsèques influençant les propriétés barrières des films et enrobages comestibles

III.4.1. Influence de la température

La température affecte tous les phénomènes cinétiques et thermodynamiques et par conséquence, elle modifie les coefficients de sorption, de diffusion et de perméabilité selon la loi d'Arrhenius :

$$P = P_0 \exp(-E_{a,p}/RT)$$

Équation 13

$$D = D_0 \exp(-E_{a,D}/RT)$$

Équation 14

$$S=S_0\exp(-\Delta H_s/RT)$$
Équation 15

où $E_{a,P}$ et $E_{a,D}$ sont les énergies apparentes d'activation des phénomènes de perméation et de diffusion (KJ.mol^{-1}),

ΔH_s est l'enthalpie de sorption ou la chaleur de solubilisation (KJ.mol^{-1}),

P_0 , D_0 et S_0 sont les valeurs de référence (facteurs pré-exponentiels) de perméabilité, de diffusion et de sorption,

R est la constante des gaz parfaits ($8,3 \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T est la température (K).

D'après l'équation 13, il s'ensuit l'équation suivante :

$$E_{a,P}=E_{a,D}+\Delta H_s$$
Équation 16

Pour les gaz et les vapeurs, dont l'eau, ΔH_s est négative, ce qui indique que la solubilité (encore appelée sorption) diminue avec l'augmentation de la température alors que $E_{a,D}$ est positive donc la diffusion augmente avec la température (Rogers, 1985). Selon que le transfert est gouverné par les phénomènes cinétiques ou thermodynamiques, la perméabilité augmente ou diminue avec la température. L'augmentation de la perméabilité avec l'abaissement de la température a été observée par plusieurs chercheurs (Landmann et *al.*, 1960 ; Biquet et Labuza, 1988 ; Fennema et Kester, 1991) et peut résulter d'une plus forte hydratation des groupements polaires, d'une augmentation de la solubilité de l'eau et d'une diminution de la température de transition vitreuse ou encore de l'apparition de défauts. Dans le cas de films hydrophiles tels que les protéines, $E_{a,P}$ est négative, signifiant un effet prépondérant de la sorption sur le transfert. Par ailleurs, il a été montré que lorsqu'il y a un changement de structure du film, l'énergie d'activation de la perméabilité est négative comme l'ont observé Gontard et *al.*, (1992) lors de la transition vitreuse des films protéiques ou encore Quezada-Gallo (1999) lors de la fusion des lipides dans des films composites.

Dans tous les cas, quelles que soient la nature du film et les conditions d'hydratation, le flux (ou coefficient de transmission) de la vapeur d'eau augmente toujours avec la température pour une différence d'activité de l'eau identique, comme l'ont montré de nombreux auteurs (Kamper et Fennema, 1984b ; Biquet et Labuza, 1988 ; Kaya et Kaya, 2000). Toutefois, lorsque l'augmentation du flux est plus faible que celle de la pression partielle de vapeur d'eau

quand la température augmente, il en découle une diminution de la perméabilité. Ceci s'explique par le fait que la température a un effet plus important sur la sorption de la vapeur dans le film que sur sa diffusion. Il s'ensuit donc que selon la prépondérance de la sorption ou de la diffusion, la perméabilité peut soit augmenter, soit diminuer lorsque la température varie.

III.4.2. Influence de la concentration et du gradient d'humidité relative

En théorie, la perméabilité, correspondant à la valeur du flux corrigé de la différence de pression partielle, est constante quelque soit le gradient d'humidité relative. Ceci est généralement vérifié pour divers enrobages lipidiques solides tels que les cires de paraffine, l'huile de coton hydrogénée, matériaux qui n'interagissent que très peu avec l'eau (Landman et *al.*, 1960 ; Biquet et Labuza, 1988 ; Martin-Polo et *al.*, 1992a). Pour les films à base de lipides liquides, polaires ou contenant des particules hydrophiles, une très forte augmentation de la perméabilité est observée avec le gradient d'humidité relative, comme cela a été montré pour des mélanges d'acides gras et d'hydroxypropylméthylcellulose (Kemper et Fennema 1985a), pour des monoglycérides (Greener-Donhowe et Fennema 1992) et pour les gommes laques ou des mélanges de cires de carnauba et de monostéarate de glycérol (Hugon 1999).

Ainsi pour une température fixée, l'augmentation du différentiel d'humidité relative engendre une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau. De plus, pour un différentiel d'humidité relative constant, l'augmentation de la valeur moyenne de l' A_w induit une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau (Kemper et Fennema, 1984b ; Biquet et Labuza, 1988 ; Koelsch et Labuza, 1992 ; Gontard et *al.*, 1993 ; Fennema et *al.*, 1994). En outre, l'existence d'une relation exponentielle entre l'humidité relative externe et la perméabilité à la vapeur d'eau des films hydrophiles à base de protéines de lactosérum a été montrée par McHugh et *al.*, (1993, 1994) et MuHugh et Krochta (1994a). Cet effet de l'humidité relative sur la perméabilité est moins marqué pour des films contenant du sorbitol plutôt que du glycérol et pour des films composés de cire (Figure 8).

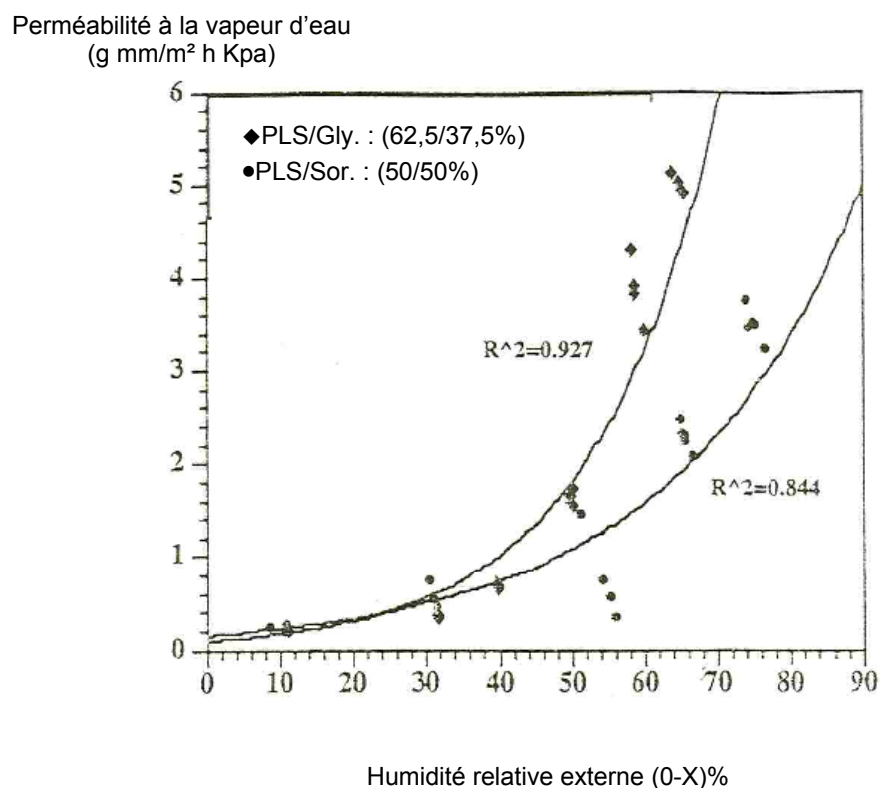


Figure 8 : Effet de l'humidité sur la perméabilité à la vapeur d'eau de films à base de protéines de lactosérum (PLS) plastifiés avec du glycérol (Gly.) ou du sorbitol (Sor.) (McHugh et *al.*, 1994).

Cette activité de l'eau critique dépend de la nature du film et de la température (Arvanitoyannis et *al.*, 1996). Par exemple, pour un film à base de gluten de blé, cette augmentation brutale de la perméabilité à la vapeur d'eau s'observe pour une A_w de 0,5 à 50°C et pour une A_w de 0,8 à 30°C, par contre, ceci n'est pas constaté pour des A_w inférieures à 0,95 à 5°C. Sur la figure 9 est présenté le flux de vapeur d'eau au travers de films à base de gluten de blé exposés à un différentiel d'humidité relative constant en fonction de l'activité de l'eau des films et de la température (Gontard et *al.*, 1993).

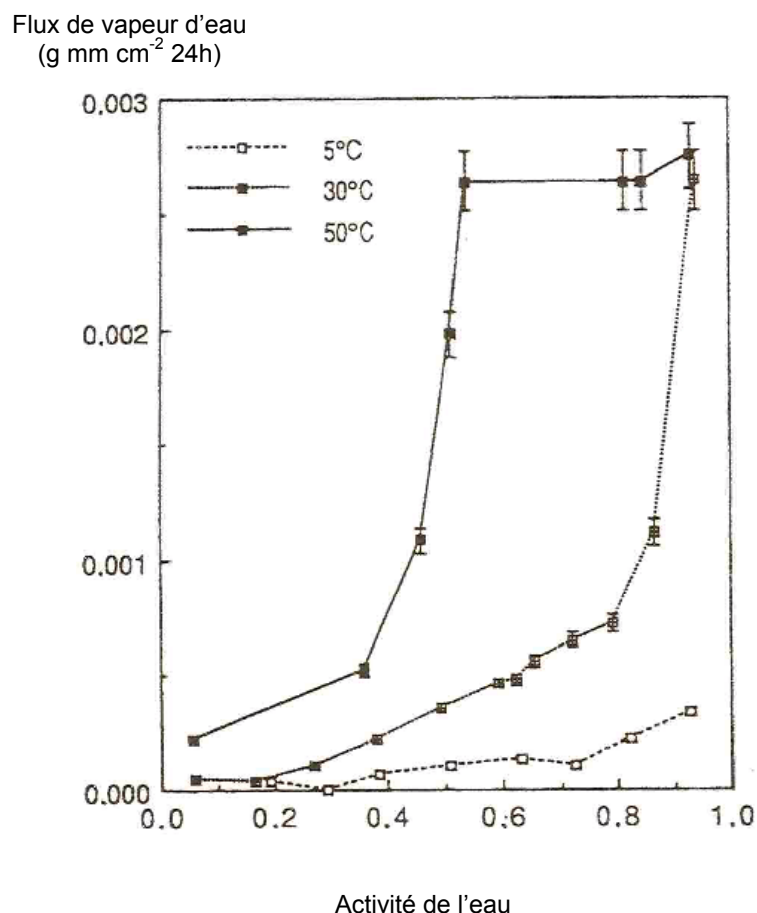


Figure 9 : Flux de vapeur d'eau au travers de films à base de gluten de blé exposés à un différentiel d'humidité relative constant en fonction de l'activité de l'eau des films et de la température (Gontard et *al.*, 1993).

Cette influence combinée du gradient d'humidité relative et de la teneur en eau, dépendant de la température est souvent attribuée à une plastification ou à un gonflement du réseau, mécanisme est lié en général à des phénomènes de relaxation et/ou de transition des biopolymères, au cours desquels le polymère perd sa structure et par conséquent, la diffusion des molécules d'eau augmente et les films deviennent plus perméables à la vapeur d'eau (Pascat, 1986).

Le gradient d'activité influence donc fortement non seulement les transferts de vapeur d'eau, mais aussi celui d'autres gaz et de vapeurs. Ainsi, McHugh et Krochta (1994c) ont montré que la perméabilité à l'oxygène de films à base de protéines de lactosérum et de glycérol est très fortement accrue lorsque l'humidité relative augmente, et ceci d'autant plus que la teneur en

plastifiant est élevée. Ceci s'explique par une synergie entre l'effet plastifiant de l'eau et celui du glycérol. Au contraire, dans le cas de composés d'arôme très hydrophobes et de films plutôt hydrophiles tels que ceux à base de méthylcellulose ou de gluten, la perméabilité du composé d'arôme peut être diminuée à cause d'une solubilisation beaucoup plus faible du composé d'arôme dans le film hydraté (Quezada-Gallo et *al.*, 1999a,b).

Il s'avère donc que les conditions externes auxquelles est soumis le film ou l'enrobage sont cruciales pour une efficacité barrière optimale.

III.4.3. Influence des couches limites

Lors de la détermination de la perméabilité à la vapeur d'eau, l'effet des couches limites reste souvent négligeable sur les films hydrophobes ayant des perméabilités inférieures à 1×10^{-11} g m m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹. Il est supposé que les phases gazeuses de part et d'autre de la membrane sont homogènes et en équilibre thermodynamique avec les faces du polymère. Ainsi, le gradient de concentrations est confiné uniquement à l'intérieur de la membrane (Meares, 1977). Or, des chercheurs ont montré que la colonne d'air stagnant entre le dessiccant (ou la solution) et la membrane agit sur la perméabilité à la vapeur d'eau de films hydrophiles et induit des erreurs expérimentales pouvant atteindre 35 à 50%. C'est pourquoi, des modèles (Pascat, 1986 ; Schwartzberg, 1986) et des méthodes de correction (McHugh et *al.*, 1993 ; Gennadios et *al.*, 1994b) ont été développés. Cependant, il a été également montré qu'une colonne d'air de hauteur inférieure à 1,5 cm n'influence pas significativement la perméabilité à la vapeur d'eau.

III.5. Paramètres intrinsèques influençant les propriétés barrières des films et enrobages comestibles

III.5.1. Influence de l'épaisseur

De nombreux auteurs ont observé une diminution de type exponentielle du coefficient de transfert lorsque l'épaisseur augmente, ce qui se traduit par une perméabilité apparente d'autant plus élevée que l'épaisseur est faible (Banker et *al.*, 1966 ; Hagenmaier et Shaw, 1990 ; Debeaufort et *al.*, 1993 ; Cuq et *al.*, 1996 ; Quezada-gallo, 1999). Ce phénomène est beaucoup plus marqué pour les enrobages hydrophiles. Il existe cependant une valeur critique de l'épaisseur au delà de laquelle le flux de vapeur d'eau diminue linéairement lorsque l'épaisseur augmente. Cette valeur est de l'ordre 30 à 60 µm pour les films à base de

polyosides (dérivés de cellulose) ou de protéines (caséines, protéines myofibrillaires de poisson). McHugh et *al.* (1993) expliquent ce phénomène soit par un gonflement du film sur une faible épaisseur vers le côté exposé à la plus forte humidité, mécanisme souvent relié à la plastification ou à la relaxation du polymère ; soit par l'impossibilité de produire des enrobages fins sans défauts. Dans le cas des films hydrophobes, Biquet et Labuza (1988) ont observé le même comportement pour le chocolat, de même que Lovegren et Feuge (1960) pour des monoglycérides, Martin-Polo et *al.*, (1992a et b) pour des films à base de cire de paraffine ou encore Delporte et *al.*, (1994) pour des films bicouches à base d'huile de palme hydrogénée ou de trioléine. Dans les films lipidiques, la valeur critique est comprise entre 100 à 150 μm pour les cires et l'huile de palme hydrogénée et de 600 à 900 μm pour le chocolat. Ceci s'explique par la fragilité des enrobages lipidiques solides en deçà de l'épaisseur critique, et la formation de fissures lors de leur fabrication.

III.5.2. Influence de la concentration en plastifiant

Afin de préserver les propriétés barrières des films et enrobages comestibles, leur résistance mécanique et leur déformabilité sont nécessaires et recherchées. En effet, les enrobages doivent supporter des contraintes mécaniques d'origines diverses : manipulation, transport, gonflement du produit sur lequel ils sont déposés, *etc.* C'est pourquoi il est généralement préférable d'avoir un emballage déformable plutôt que très rigide qui est donc cassant. Pour cela, il est généralement nécessaire d'ajouter des plastifiants dans leur formulation, en particulier dans les films à base de protéines, et de façon moindre pour les barrières polyosidiques. Un plastifiant est une petite molécule peu volatile dont l'addition entraîne une diminution des forces intermoléculaires et une augmentation de l'espace libre et de la mobilité des chaînes. Ils modifient les propriétés fonctionnelles des films avec en général une diminution de la résistance, de la rigidité et des propriétés barrière, et une augmentation de la flexibilité et de l'élongation maximale. Les principaux plastifiants utilisés sont les polyols (glycérol, sorbitol, mannitol, xylitol, *etc.*), mais aussi, dans le cas d'enrobages à base de lipide à haute teneur en solides, les acides gras, les monoglycérides et leurs esters et les phospholipides. Dans le cas des biopolymères, l'objectif de la plastification est d'abaisser la température de transition vitreuse ou de diminuer la cristallinité du film mais ceci a pour principal inconvénient d'accroître la diffusivité des petites molécules, et par conséquent les transferts d'eau. Différentes études ont montré que les films protéiques sont beaucoup plus sensibles aux plastifiants que les films à base de polyosides comme le montre le tableau 12 (Gennadios et *al.*, 1994a,c, Cuq et *al.*, 1996 ; Debeaufort et *al.*, 1994c).

Tableau 12 : Influence de la teneur en plastifiant, le polyéthylène glycol 400 (PEG400) sur la perméabilité à la vapeur d'eau, PVE (D'après Debeaufort et *al.*, 1994a)

Polymère	Teneur en PEG400 (g/100g MS)	Teneur en eau (g/100g MS)	P_{H_2O} ($10^{-11} \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)
Gluten de blé	10	8,9	3,75
Gluten de blé	30	7,5	7,48
Méthylcellulose	10	7,6	6,30
Méthylcellulose	30	7,4	7,75

PEG : polyéthylène glycol ; MS : matière sèche.

Cette sensibilité des biopolymères aux plastifiants, dont l'eau, peut être réduite ou masquée par l'ajout de lipides.

III.5.3. Influence de la répartition de la matière grasse dans les films hétérogènes

Différents auteurs ont étudié l'influence du mode de préparation du film sur ses propriétés barrières et surtout sur la structure finale obtenue : émulsionnée ou en bicouche (Kamper et Fennema, 1984a,b ; Martin-Polo et *al.*, 1992 ; Debeaufort et *al.*, 1993). Kamper et Fennema (1984a) ont réalisé des films d'HPMC et d'acides stéarique et palmitique qui présentent une perméabilité à la vapeur d'eau 40 fois plus faible pour le film émulsionné que pour le film bicouche bien que la quantité d'acides gras utilisée soit 10 fois plus faible. Debeaufort et *al.* (1993) et Martin-Polo et *al.* (1992a) ont observé, pour un film de méthylcellulose et de cire de paraffine, une perméabilité à la vapeur d'eau 40 fois plus élevée lorsqu'il est émulsionné que lorsqu'il est préparé en structure bicouche. Les différences entre ces études sont dues aux conditions de fabrication des films, car bien que l'émulsion initiale de Kamper et Fennema (1984a) soit homogène, au cours du séchage, il y a eu une séparation de phase donnant un film ayant une structure s'apparentant à un film bicouche ce qui traduit par une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau. Ainsi, Debeaufort et *al.* (1993) attribuent les différences de perméabilité observées à la distribution de la matière grasse dans le film. Dans les films émulsionnés, l'eau passe préférentiellement par la matrice hydrophile, la phase dispersée ne peut que modifier la tortuosité. Le séchage rapide aux températures élevées favorise l'aggrégation ou la coalescence des gouttelettes de la phase lipidique à la surface des films. Cette déstabilisation de l'émulsion conduit à la migration de la fraction hydrophobe en surface

« phénomène du crémage » formant une deuxième couche homogène ayant de meilleures propriétés barrières que la structure en émulsion (Debeaufort et Voilley, 1995b).

III.5.4. Influence de la concentration, de la longueur des chaînes d'acides gras et de leur insaturation, de la forme cristalline et de la teneur en solide des lipides

La perméabilité à la vapeur d'eau des films émulsionnés à base d'acide gras et de polyosides ou de protéines dépend de **la concentration** en acide gras et diminue fortement pour les concentrations supérieures à 15 ou 20% (Hagenmaier et Shaw, 1990 ; Koelsch et Labuza, 1992 ; Sapru et Labuza, 1994 ; Gennadios et *al.*, 1994b ; Debeaufort et Voilley, 1995b ; Shellhammer et Krochta, 1997). Il existe un optimum vers 30 à 40% de lipide, pour lequel la perméabilité est minimale, et pour les concentrations supérieures le film devient trop hétérogène pour former une barrière continue. En effet, pour les films à base de protéines de lactosérum et d'acide stéarique, Sapru et Labuza (1994) expliquent que l'augmentation de la perméabilité des films au delà d'une concentration critique est due à la formation de gros cristaux formant des espaces interstitiels, chemins privilégiés pour le transfert d'eau.

La longueur de la chaîne carbonée modifie les propriétés barrières des films contenant des lipides. McHugh et Krochta (1994b) rapportent que l'efficacité barrière à l'eau des alcools et des acides gras augmente avec le nombre d'atomes de carbone (de 14 à 18), puisque la partie apolaire de la molécule augmente, réduisant ainsi la solubilité et donc le transfert de l'eau dans le film. De nombreux auteurs ont également montré que parmi les acides carboxyliques, ce sont les acides palmitique et stéarique qui présentent les perméabilités à l'eau les plus faibles (Hagenmaier et Shaw, 1990 ; Koelsch et Labuza, 1992 ; Park et *al.*, 1994 ; Hagenmaier et Baker, 1997). Toutefois, très peu de travaux ont été menés sur les triglycérides seuls ou en mélange.

Par ailleurs, **les acides gras insaturés** sont moins efficaces car plus polaires que ceux qui ne contiennent que des liaisons saturées. Ainsi des enrobages contenant de l'acide oléique limitent moins la déshydratation des oranges que ceux fabriqués avec les acides palmitique ou stéarique (Hagenmaier et Baker, 1997). La présence d'une ou plusieurs liaisons insaturées diminue le point de fusion du composé lipidique, ce qui peut expliquer l'augmentation de la perméabilité du film à la vapeur d'eau puisque la diffusion est 1000 fois plus rapide dans les liquides que dans les solides. De plus, Gontard et *al.* (1994) observent qu'en raison de sa

double liaison, l'acide oléique possède un certain degré de mobilité réduisant ainsi la densité du réseau macromoléculaire et donc l'efficacité barrière à l'eau.

L'état physique solide ou liquide de la matière grasse influence beaucoup l'efficacité barrière du film. Une augmentation d'un facteur 300 a été observée pour la perméabilité d'un film d'huile de coton hydrogénée ou non lorsque la teneur en huile liquide augmente de 0 à 40% (Landman et *al.*, 1960) et d'un facteur 100 entre un enrobage d'huile de paraffine et un enrobage de cire de paraffine (Martin-Polo et *al.*, 1992b ; Morillon, 1999, Morillon et *al.*, 1999, 2000a,b). Ces auteurs ont fait varier la teneur en solide de la phase lipidique en mélangeant l'huile native liquide à température ambiante avec la cire ou cette même huile très hydrogénée, donc ayant une teneur en solide élevée à température ambiante. De nombreux auteurs ont montré que l'augmentation de la proportion de solides dans la matière grasse, surtout entre 0 et 30%, améliore nettement l'efficacité barrière des films (Kamper et Fennema, 1984a ; Talbot, 1994 ; Martin-Polo, 1991 ; Delporte et *al.*, 1999). Cependant au-delà d'une valeur limite propre à chaque matière grasse, la perméabilité peut augmenter en raison de défauts dans la structure du film. Delporte et *al.* (1996) ont constaté le même comportement sur des films bicouches constitués de méthylcellulose ou de gluten sur lesquels était déposé un mélange d'huile de palme hydrogénée et de trioléine. La perméabilité est minimale pour environ 30 à 50% de solides.

La différence d'efficacité barrière à l'eau, pour des **teneurs en solides** équivalentes, est également due au polymorphisme des matières grasses, c'est à dire la capacité à cristalliser sous plusieurs formes. Kester et Fennema (1989b) ont étudié l'influence du polymorphisme d'un mélange d'huiles totalement hydrogénées de soja et de colza. La résistance au transfert d'eau des films dont les triglycérides ont cristallisé sous la forme α est de $40,2 \times 10^3 \text{ s m}^{-1}$ à 25°C , $30,6 \times 10^3 \text{ s m}^{-1}$ pour la forme β' et $38,7 \times 10^3 \text{ s m}^{-1}$ pour la forme β . Landmann et *al.* (1960) ont observé que le tempérage du beurre de cacao induisant la cristallisation de variétés plus stables et plus denses, diminue sa perméabilité d'un facteur 10. Cependant au cours du vieillissement de films de beurre de cacao contenant une fraction liquide, la perméabilité à la vapeur d'eau augmente continuellement probablement en raison de l'accroissement des cristaux qui en devenant de plus en plus gros laissent des espaces interstitiels plus importants, et de la perte d'homogénéité de sa structure (Landmann et *al.*, 1960).

III.5.5. Influence des conditions de séchage des films ou enrobages comestibles

L'effet des conditions de séchage (température, humidité relative, vitesse de l'air) sur les propriétés fonctionnelles des films comestibles a été peu étudié. Les propriétés barrières et mécaniques de films à base de méthylcellulose (Grenner-Donhowe et Fennema, 1993a), d'amylopectine (Rindlav-Westling et *al.*, 1998), de protéines de lactosérum (Alcantara et *al.*, 1998) et de concentrats de protéines de cacahuètes (Jangchud et Chinnan, 1999) sont améliorées quand les températures de séchage sont augmentées. Cette élévation de température modifie la structure du film. En effet, la cristallinité des films de méthylcellulose ou d'amylopectine est augmentée, les films de protéines de lactosérum sont plus denses et les films de protéines de cacahuètes présentent une réticulation plus importante. Debeaufort et Voilley (1995) ont montré qu'un plus faible flux de vapeur d'eau au travers de films de méthylcellulose et de cire de paraffine en émulsion est obtenu pour les films séchés lentement à 25°C avec une humidité relative de 40% et en absence de ventilation. La vitesse de séchage influe sur la répartition des lipides dans la matrice et ainsi, sur la structure microscopique des films ce qui pourrait expliquer leurs bonnes propriétés mécaniques et barrière à l'eau. Des études sur les films émulsionnés à base de lactosérum et de lipides ont montré que le séchage affecte à la fois la stabilité de l'émulsion, l'apparence et la perméabilité à la vapeur d'eau des films (Pérez-Gago et Krochta, 2000, 2001). Par exemple, la perméabilité à la vapeur d'eau de films contenant une matière grasse laitière en émulsion, diminue de 6,9 à $4,2 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ quand la température de séchage augmente de 25 à 80°C. Cette amélioration pourrait s'expliquer par la migration des lipides à la surface, par le changement de forme cristalline des lipides et par une augmentation des interactions lipide-lipide et polymère-polymère avec la température.

III.5.6. Influence de la structure et la stabilité de l'émulsion

Les différences de perméabilité peuvent résulter de la variabilité de la structure des films comestibles. En observant la surface et la tranche de films composites par microscopie électronique à balayage, il est apparu que des films émulsionnés ont une surface irrégulière et hétérogène qui traduit une mauvaise incorporation des lipides dans la masse du film (Martin-Polo et *al.*, 1992a ; Debeaufort, 1994). Cette surface non uniforme serait à l'origine de la perméabilité plus élevée des films émulsionnés. Contrairement à ces films, les films bi-couches ont des surfaces lisses et homogènes. Cette différence de structure serait une première réponse concernant l'impact de la structure sur la perméabilité des films. Par cette

même technique microscopique, Yang et Paulson (2000b) ont montré que des films à base de gellane contenant de la cire d'abeilles en émulsion ont une surface relativement plus lisse et continue que des films avec un mélange d'acides stéarique et palmitique. Ceci signifierait que la cire d'abeille est mieux incorporée dans la matrice de gellane.

III.5.7. Influence de l'orientation du film

La séparation de phase et le crémage au sein d'un film émulsionné sont détectés en mesurant la perméabilité des films en fonction de leur orientation. Ainsi, lorsque la face du film enrichie en matière grasse est exposée à l'humidité relative la plus élevée, la couche de lipides agit comme une barrière à la vapeur d'eau (McHugh et Krochtat, 1994a ; Pérez-Gago et Krochta, 1999, 2000). Tandis qu'en exposant la face « pauvre en lipides » à cette même humidité relative, la résistance du film à la vapeur d'eau va dépendre fortement du type et de la concentration des lipides dans le film (Pérez-Gago et Krochta, 2000, 2001).

III.6. Performances mécaniques des films et enrobages comestibles

L'amélioration des propriétés mécaniques et des propriétés de surface d'aliments peut être envisagée à l'aide de films et d'enrobages comestibles. Un renforcement de la structure de certains aliments ou une réduction des phénomènes de collage ou de prise en masse (notamment dans le cas de morceaux d'aliments congelés ou extrudés) peut facilement être obtenu à l'aide d'enrobages ou de films comestibles. Ainsi, Un film ou un enrobage comestible ayant des propriétés barrière performantes n'est pas pour autant efficace si ses propriétés mécaniques ne lui permettent pas de conserver son intégrité lors de la manipulation du produit alimentaire sur lequel il est appliqué.

Les méthodes classiques (tests de compression, de perforation ou d'extension) d'évaluation des propriétés mécaniques des matériaux d'emballage sont applicables aux films comestibles. La force maximale à la tension, la résistance au seuil d'élasticité, l'élongation à la rupture, le module d'Young ou l'élasticité, *etc.* sont ainsi évalués au moyen de texturomètres ou des machines d'essais en traction. Toutefois, les caractéristiques mécaniques des films et enrobages sont généralement dépendantes des conditions dans lesquelles les tests sont réalisés et varient en fonction des dimensions de l'échantillon, de l'intensité de la force, de l'amplitude de la déformation et de la vitesse de déformation (Cuq et *al.*, 1996c). Les propriétés mécaniques des films ou enrobages comestibles peuvent également être effectuées

à partir d'analyses sensorielles à l'aide de jurys de dégustation, ces propriétés sont alors définies à partir des différences relevées par rapport à des aliments témoins.

Les propriétés mécaniques des films et enrobages comestibles dépendent de la nature du matériau filmogène et plus particulièrement de sa cohésion structurale. Ceci résulte de la capacité du polymère à former de fortes et/ou de nombreuses liaisons au niveau moléculaire entre les chaînes polymériques. Elles sont également liées aux conditions de fabrication du film, *e.g.* du type de procédé mis en œuvre (pulvérisation, étalement en couche mince), de la présence de plastifiants ou de réticulants, de la nature de solvant, de la vitesse du séchage ou de refroidissement *etc.* Par exemple, au cours du séchage, la stabilité et la flexibilité des zones de jonction jouent un rôle très important sur les propriétés mécaniques finales du film (Gontard, 1991 ; Martin-Polo, 1991). Les propriétés mécaniques des films et enrobages comestibles comparés à celles des films synthétiques sont données dans le tableau 13.

Ainsi, il s'avère que les films à bases de protéines ont des résistances à la rupture significativement faibles, quelles que soient les conditions de mesure (température, humidité relative) ou la teneur en plastifiant. Au contraire, les films obtenus à partir de polysaccharides, en particulier à base de dérivés de cellulose, sont mécaniquement plus résistants et proches des polymères plastiques. Contrairement aux films à base de polysaccharides, les propriétés mécaniques des films protéiques sont sensibles au pH. En effet, les propriétés mécaniques, et en particulier le pourcentage de déformation, diminuent significativement lorsque le pH est proche du point isoélectrique des protéines utilisées (Gennadios *et al.* 1993b).

Par ailleurs, l'ajout de substances lipidiques affecte assez fortement les propriétés mécaniques des films : la résistance à la rupture est soit augmentée, soit diminuée en fonction de la nature et de l'état physique de la matière grasse. Quant au pourcentage de déformation, dans tous les cas, il augmente avec la présence de substances hydrophobes. Ce comportement a été observé par Gontard *et al.*, (1994) sur des films de gluten en présence de cire d'abeille, d'ester de diacétyl de tartrates de monoglycerides, ou de sucroester d'acide stéarique ou encore d'acide palmitique. Ce phénomène a été attribué à un effet plastifiant « lubrifiant » de la matière grasse solide sur le film.

Tableau 13 : Propriétés mécaniques des films et enrobages comestibles comparés à celles des films synthétiques.

Composition des films	Conditions de test	R _m (MPa)	Elongation (%)	Références
MC	25°C - 50% HR	56,1	18,5	Park et <i>al.</i> , 1993
MC	25°C, 52% HR	33	14	Turhan et Sahbaz, 2004
MC : PEG400 (22% m/m)	25°C, 52% HR	25	29	Turhan et Sahbaz, 2004
HPC	25°C - 50% HR	14,8	32,8	Park et <i>al.</i> , 1993
HPMC	n. p.	55	14,4	Okhamafe et York, 1983
HPMC : PEG400 (30% m/m)	n. p.	18	23,7	Okhamafe et York, 1983
HPMC	n. p.	41	n. d.	Porter, 1980
HPMC : Gly. (30% m/m)	n. p.	12	n. d.	Porter, 1980
Protéines myofibrillaires	25°C, 57% HR	17,1	22,7	Cuq et <i>al.</i> , 1995a
Cas-Na : Gly. (4 : 1)	23°C, 50% HR	12,8	24,0	Khwaldia et <i>al.</i> , 2004
PLS	23°C - 50% HR	13,9	30,8	McHugh et Krochta, 1994b
PS	25°C - 50% HR	1,9	35,6	Gennadios et <i>al.</i> , 1993a
GB	25°C - 50% HR	0,9	260	Gennadios et <i>al.</i> , 1993a
Zéines de maïs	26°C - 50% HR	0,4	-	Aydt et <i>al.</i> , 1991
β-Lg : Gly. = 62,2 : 1 (mol/mol)	25°C, 50% HR	4,98	11,36	Sothornvit et Krochta, 2001
Polyester	n. p.	178	85	Briston, 1988
PVC	n. p.	93.2	30	Briston, 1988
PET	n. p.	175	70-100	
PEBD	n. p.	25,9	300	Briston, 1988
PEHD	n. p.	12,9	500	Briston, 1988

MC : méthylcellulose ; HPC : hydroxypropylméthylcellulose ; HPMC : hydroxypropylméthylcellulose ; PEG : polyéthylène glycol ; Gly. : glycérol ; PLS : protéines de lactosérum ; GB : gluten de blé ; PS : protéines de soja ; β-Lg : beta-lactoglobuline ; PVC : polyvinyl chlorure ; PET : polyéthylène terephthalate ; PEBD : polyéthylène basse densité ; PEHD : polyéthylène haute densité ; n. p. : non précisé ; n. d. : non déterminé.

Selon les objectifs pour lesquels les films et les enrobages comestibles seront appliqués, les propriétés mécaniques des films et enrobages comestibles doivent satisfaire à deux contraintes. D'une part, ils doivent posséder des propriétés mécaniques « suffisantes » pour résister aux contraintes imposées au cours de la fabrication, du transport et de la commercialisation des aliments. D'autre part, il est souvent important que les films et enrobages comestibles ne soient pas trop résistants pour ne pas être décelés sensoriellement au moment de leur consommation.

Conclusion

De nombreuses fonctions des films comestibles sont identiques à celles des emballages synthétiques classiques. Outre la limitation des transferts d'eau au sein des aliments hétérogènes ou entre l'aliment et son environnement, les propriétés barrières aux gaz des films et enrobages comestibles peuvent être mises à profit pour protéger des aliments sensibles à l'oxydation ou pour développer des systèmes en atmosphère modifiée pour les aliments « vivants » (fruits et légumes, viandes et poissons, flores des fromages, *etc.*). Les films comestibles peuvent également être exploités pour limiter les transferts d'arôme, de matières grasses et de solutés au cours des opérations de transformation, ou pour limiter la diffusion d'additifs à l'intérieur d'un aliment. Des agents de flaveur, des composés antimicrobiens, des antioxydants ou des substances colorantes incorporés dans des films appliqués à la surface d'aliments permettent ainsi d'obtenir un effet fonctionnel localisé.

De nombreux polymères polaires et substances hydrophobes ont été utilisés seuls ou en mélange pour former des films et enrobages comestibles. Parmi ces matériaux, l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) dérivé cellulosique, a montré de bonnes propriétés filmogène mais ses performances barrières à la vapeur d'eau des films sont médiocres.

Ainsi, plusieurs travaux ont été menés sur l'amélioration des propriétés barrières des films et enrobages comestibles à la vapeur d'eau et à l'oxygène par l'incorporation des substances hydrophobes dans le réseau de polymère sous forme des films composites laminés ou en émulsion.

L'objectif de cette étude est d'élaborer des films d'HPMC homogènes et composites en émulsion afin de mettre en évidence l'influence de la composition des films et l'état physique de la matière grasse incorporée sur la structure et les propriétés fonctionnelles des films d'HPMC.

Deuxième Partie :

Matériels et Méthodes

I. Matériels

La formulation d'enrobages ou de films comestibles implique l'utilisation :

- D'au moins un constituant capable de former une matrice ayant une cohésion et une continuité suffisante. Il s'agit généralement de polymères ou de composés qui ont, dans les conditions de préparation utilisées, la propriété de former des structures continues cristallines ou amorphes. Nous avons choisi l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) pour ses excellentes propriétés filmogènes et sa qualité en tant qu'additif alimentaire (E646).
- Des solvants dans lesquels le polymère se disperse ou se solubilise pour former des solutions filmogènes de concentration contrôlée. Ces concentrations constituent un compromis entre la solvation et l'extension optimales des molécules de polymère d'une part, et une bonne viscosité d'autre part. Le solvant utilisé influe la cohésion du film. Nous avons choisi un solvant bi-phasique composé d'eau et d'éthanol comme milieu de dispersion. L'éthanol améliore l'hydratation de l'HPMC, aide au séchage des films pendant une durée raisonnablement courte et diminue la quantité de bulles d'air formées dans la solution filmogène.
- Des additifs représentés, dans notre étude, par les plastifiants qui ont une influence sur la conservation de l'intégrité des films lors de la manipulation du produit alimentaire sur lequel il est appliqué. Nous avons choisi le glycérol pour son caractère hydrophile et sa compatibilité avec l'HPMC.
- L'étude bibliographique a montré que les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films comestibles à base de polysides sont médiocres du fait de leur nature hydrophile. L'ajout de matières grasses améliore la perméabilité à la vapeur d'eau, mais celle-ci est liée à la nature et l'état physique de la matière grasse ajoutée. Ainsi, la longueur des chaînes carbonées, la présence d'acides gras saturés ou polyinsaturés peuvent également influencer sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films et enrobages comestibles. D'autres études ont mis en évidence l'amélioration des propriétés barrières à l'oxygène des films comestibles par l'ajout de matières grasses. Des composés hydrophobes (cire, huiles végétales, acides gras, *etc.*) peuvent être appliqués afin d'augmenter le caractère hydrophobe des films et améliorer par conséquent leurs

propriétés barrières. Nous avons choisi la cire de paraffine, l'huile de palme et l'huile de lin dont l'état physique à température ambiante est différent.

- Des conditions environnementales optimales (température et humidité relative) de formation du film ont été également recherchées. Une vitesse d'évaporation du solvant et/ou une température élevée peuvent se traduire par une cohésion insuffisante en raison de l'immobilisation prématurée des macromolécules du polymère. Le temps de contact qui correspond à la durée pendant laquelle une couche est déposée et où les molécules sont capables de diffuser et de s'orienter, est également important. La cohésion des films augmente généralement proportionnellement avec leur épaisseur jusqu'à atteindre un seuil au-delà duquel, elle reste constante. Nos conditions de séchage ont été fixées à une température de 30°C et 40-50% d'humidité relative pendant 3-4 heures.

I.1. L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)

L'HPMC utilisé dans notre étude est une cellulose modifiée de type Methocel E15 « Food Grade », fourni par Dow Chemical Company (Midland, MI). Les caractéristiques physico-chimiques de l'HPMC sont présentées dans le tableau 14.

Tableau 14: Caractéristiques physico-chimiques de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) (d'après le fournisseur Dow).

Méthoxyl (OCH ₃)	28,8%
Hydroxypropoxyl (OC ₃ H ₆ OH)	8,8%
Viscosité (2% dans l'eau)	15 CPs
Teneur en eau	2,86 ± 0,5 (cette étude)
Teneur en cendre	< 1,5%
Solubilité dans l'eau	miscibilité complète

CPs : centpoise ; DS : le pourcentage du degré de substitution par rapport à la cellulose.

I.2. Le glycérol (propane-1,2,3-triol)

Le glycérol utilisé dans notre étude est un glycérol anhydre possédant une pureté de 98%. Il est fourni par Fluka-Sigma-Aldrich chimie (Saint Quentin, Fallavier, France). Sa masse molaire est 92,09 g.mol⁻¹, sa densité est 1,257, son point de fusion est 18,6°C et sa température de décomposition est de 290°C.

I.3. Les matières grasses

Nous avons choisi les trois matières grasses suivantes :

- l'huile de lin, qui est liquide à la température ambiante et son point de fusion est de l'ordre de -32°C.
- l'huile de palme, qui est « semi-solide » à la température ambiante et son point de fusion se trouve vers 40-45°C.
- la cire de paraffine, qui est solide à la température ambiante et son point de fusion est compris entre 60 et 62°C.

I.3.1. Huile de lin

L'huile de lin utilisée dans notre étude est fournie par Omega nutrition au Canada. Elle est fraîchement pressée à froid et certifiée biologique. Elle contient naturellement les éléments antioxydants ; vitamine A (bêta carotène, caroténoïdes mélangés), lignanes, stérols végétaux et tocophérols (vitamine E). Elle ne contient aucun additif de conservation, agent de blanchiment ou de solvant (*e.g.* hexane).

I.3.2. Huile de palme

L'huile de palme rouge (Nazo®, Mister Ho®) utilisée dans cette étude a été achetée dans un marché asiatique (Vandoeuvre-lès-Nancy, France).

I.3.3. Cire de paraffine (cire microcristalline)

La paraffine utilisée dans notre étude a été fournie par Prolabo (Paris, France). C'est une cire raffinée de grade alimentaire.

I.4. Les solutions salines sursaturées

Des humidités constantes connues peuvent être créées par des sels ou des acides dont l'affinité vis-à-vis de l'eau règle la pression de vapeur d'eau dans l'atmosphère confinée. La précision de cette méthode dépend de la régulation de température. Plus la variation en température est faible, plus l'humidité relative créée par les solutions sursaturées est précise. La facilité de la manipulation et le prix réduit des sels ont favorisé l'utilisation répandue des solutions de sel comme générateurs d'humidité, comparé à la méthode classique de création

des humidités relatives constantes par des gaz saturés. Dans le tableau 15 sont présentées les solutions salines sursaturées avec l'activité de l'eau correspondante (A_w) mesurée à 20 et 30°C d'après Greenspan (1997). Les sels utilisés pour contrôler l'humidité relative pendant nos mesures ont été fournis par VWR-Prolabo, (Fontenay, Sous Bois, France).

Tableau 15 : Valeurs d' A_w de diverses solutions sursaturées en sel à 20 et 30°C (d'après Greenspan, 1977).

Nom du sel		A_w	
		20°C	30°C
Gel de silice		≈ 0,0	≈ 0,0
Chlorure de lithium	LiCl	0,1131	0,1128
Acétate de potassium	CH ₃ COOK	0,2311	0,2161
Chlorure de magnésium	MgCl ₂	0,3307	0,3244
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	0,4316	0,4317
Nitrate de magnésium	Mg(NO ₃) ₂	0,5438	0,5140
Bromure de sodium	NaBr	0,5914	0,5603
Chlorure de strontium	SrCl	0,7252	0,6912
Chlorure de sodium	NaCl	0,7547	0,7509
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	0,7923	0,7790
Chlorure de potassium	KCl	0,8511	0,8362
Nitrate de potassium	KNO ₃	0,9462	0,9231
Eau	H ₂ O	≈ 1,0	≈ 1,0

II. Méthodes

II.1. Formulation et préparation des films d'HPMC

La formation des films comestibles implique l'existence d'enchevêtrements intermoléculaires et de liaisons de faible énergie entre les macromolécules (Figure 10). Ceci résulte d'abord du rapprochement de segments de chaînes polymériques dans la solution puis de la création de zones de jonction (liens solides) dues aux forces de cohésion (Banker, 1966). Le rapprochement des molécules peut se produire pendant la gélification, ou par la précipitation ou la coalescence du polymère lors de l'évaporation du solvant.

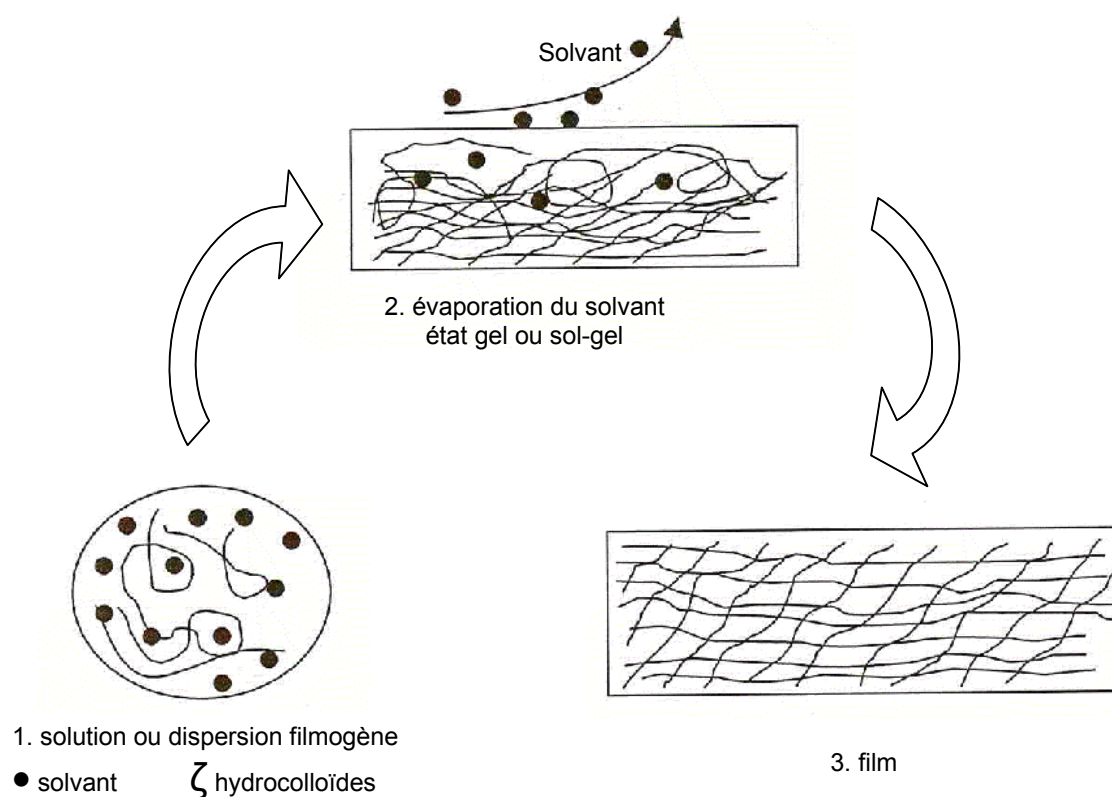


Figure 10 : Représentation schématique du mécanisme de formation des films et enrobages comestibles (d'après Peroval, 2002).

Les films d'HPMC ont été préparés suivant trois formulations différentes (Tableau 16) :

1. films homogènes : sont qualifiés d'« homogènes » les films ne contenant que l'HPMC dans leur structure. Ces films ne contiennent ni glycérol, ni substances hydrophobes.
2. films plastifiés : les films d'HPMC dits « plastifiés » contiennent deux concentrations de glycérol (15 et 30 g de glycérol pour 100 g d'HPMC).
3. films émulsionnés : ce sont des films dans lesquels la matière grasse a été incorporée dans la structure de l'HPMC sous forme d'émulsion (30 g pour 100 g d'HPMC).

Tableau 16 : Différentes formulations des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC).

Composition des films	HPMC m/m MS	Glycérol m/m MS	Huile de lin m/m MS	Huile de palme m/m MS	Cire de paraffine m/m MS
Homogènes	100	0	0	0	0
Plastifiés	85	15	0	0	0
	70	30	0	0	0
Emulsionnés	70	0	30	0	0
	70	0	0	30	0
	70	0	0	0	30

m : masse ; MS : matière sèche du film.

Ces formulations ont été mises au point selon les critères suivants :

- Le choix de la concentration en HPMC est basé, suite à des tests préliminaires, sur la viscosité de la solution filmogène qui permet d'étaler correctement la solution sur les plaques et d'obtenir des films d'une épaisseur constante après le séchage.
- Le solvant choisi est composé d'éthanol et d'eau au ratio volumique de 35/65. Ce choix est fondé (tests préliminaires) sur la stabilité de l'émulsion (dans le cas de films émulsionnés) et sur l'aspect visuel de la solution filmogène notamment sa transparence et l'absence de bulles d'air. Pour une teneur en éthanol inférieure à 35%, la solution filmogène est visqueuse, difficile à étaler, et contient des bulles d'air en donnant des films d'HPMC poreux. Pour une teneur en éthanol supérieure à 35%, et notamment dans le cas des films émulsionnés, nous avons obtenu une émulsion déstabilisée où la phase lipidique est remontée à la surface de la solution filmogène (phénomène d'écumage). Nous avons ainsi retenu le volume de 35% d'éthanol comme meilleur compromis.

II.1.1. Préparation des films homogènes

La solution filmogène à base d'hydroxypropylméthylcellulose a été préparée en dispersant 7 g d'HPMC dans une solution alcoolique composée de 35 ml d'éthanol et de 65 ml d'eau distillée à 25-30°C. La solution obtenue a été progressivement chauffée à 75°C sous une agitation magnétique constante (600-700 rpm) pendant 40-45 min. A une température supérieure à 60°C, l'HPMC se transforme en gel (une des propriétés de l'HPMC). Puis, le gel filmogène a été dégazé sous vide pour éliminer la mousse formée à sa surface. Ensuite, ce gel a été versé dans un étaleur de chromatographie sur couche mince et étalé à une épaisseur de 750 µm sur des plaques de verre préalablement recouvertes d'un film adhésif de polychlorure de vinyle (PVC) afin de faciliter le décollement du film après le séchage. Enfin, les plaques ont été séchées dans une chambre climatique ventilée (WTB Binder, Labortechnik GmbH, Allemagne) pendant approximativement 4 heures à 30°C et 40% d'humidité relative. Ces conditions de séchage ont permis la formation du réseau des films et puis le décollement intact de leur support dans un délai raisonnablement court.

II.1.2. Préparation des films plastifiés

Le glycérol a été ajouté à la solution filmogène à la température de 75°C sous agitation magnétique pendant 15 min. Le gel obtenu a été dégazé, étalé et séché dans les mêmes conditions que celles appliquées aux films précédents.

II.1.3. Préparation des films émulsionnés

L'huile de lin, de palme et la cire de paraffine fondue ont été ajoutées à la solution filmogène tout en maintenant la température à 75°C et l'agitation magnétique pendant 15 min. Puis le gel a été homogénéisé par un homogénéisateur ultra-Turrax (Model T25 IKA, Labortechnik GmbH, Allemagne) en deux étapes, pré-homogénéisation à 13 000 rpm pendant 2 min et puis à 24 000 rpm pendant 3 min. Ces paramètres d'émulsification ont été choisis en accord avec des travaux antérieurs (Debeaufort, 1994 ; Debeaufort et Voilley, 1995), ils ont été optés afin de s'assurer qu'aucun changement n'intervient au niveau de la taille des particules. Ensuite, la solution émulsionnée a été dégazée, étalée et séchée dans les mêmes conditions que celles appliquées dans le cas des films homogènes.

II.2. Caractérisation des films d'HPMC

II.2.1. Epaisseur des films (e)

L'épaisseur des films a été déterminée selon la norme NF Q 03-016 à l'aide d'un micromètre manuel (Messmer, Londres, Angleterre) équipé d'une tête de mesure de 5 mm de diamètre à une sensibilité de 2 μm . Trois disques ($\phi = 4,5 \text{ cm}$) de chaque formulation ont été découpés. L'épaisseur a été mesurée sur cinq points aléatoirement choisis sur chaque disque.

II.2.2. Densité de surface des films (DS)

La densité de surface (DS) est définie par la masse des films par une unité de surface et exprimé en gramme par mètre carré (g m^{-2}). Elle a été déterminée selon la norme NF Q 03-019. Trois disques ($\phi = 4,5 \text{ cm}$) de chaque formulation ont été découpés et pesés avec une précision de 0,1 mg. A partir de l'épaisseur et du grammage, la masse volumique (M_v) des films a été calculée suivant l'équation 17 :

$$M_v = DS/e \quad \text{Équation 17}$$

La quantité de matière grasse incorporée dans la matrice des films émulsionnés a été calculée en prenant en compte le pourcentage massique de la matière grasse incorporée dans les films d'HPMC.

II.2.3. Couleur des films

La couleur des films a été déterminée par un spectrocolorimètre Datacolor international D65/10 (microflash[®] 200d, Etats Unis) dans l'espace CIELAB ($L^* a^* b^*$). Cet espace est l'un des espaces de couleurs uniformes défini par la CIE en 1976 et représente étroitement la sensibilité de l'œil humain. L^* représente la luminance (du blanc au noir), (a^*) l'indice chromatique du vert au bleu et (b^*) celui du jaune au rouge. A partir de ces données, nous avons calculé :

1. le degré d'écart de la couleur (ΔE^*_{ab}) des films d'HPMC par rapport à la couleur d'une surface de référence blanche est calculé suivant l'équation 18 :

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Équation 18}$$

où : ΔL^* ; Δa^* ; Δb^* : valeurs d'écart de la couleur des films d'HPMC par rapport à la couleur de référence blanche.

2. l'opacité des films (OP) : c'est le rapport entre la luminance du film déposé sur une référence noire (L_n^*) et celle lorsqu'il est déposé sur une référence blanche (L_b^*) :

$$OP = \frac{(L_n^*)}{L_b^*} \times 100 \quad \text{Équation 19}$$

Trois disques ($\phi = 4,5$ cm) de chaque formulation ont été découpés et placés sur une surface blanche et/ou noire afin de déterminer la luminosité (L^*) et les coordonnées chromatiques (a^* et b^*).

II.2.4. Observations microscopiques des films d'HPMC

Le microscope électronique à balayage permet l'étude de la surface d'un échantillon massif. Lorsqu'un échantillon est bombardé par des électrons primaires de faible énergie, la pénétration de ces derniers est peu importante et est limitée à un petit volume. Dans ce volume, les électrons subissent des pertes énergétiques et provoquent l'excitation d'autres électrons, ceux-ci de faible énergie sont appelés électrons secondaires. Ces électrons permettent l'observation de la surface, laquelle donne l'impression d'une vue en trois dimensions. Lorsque l'énergie des électrons primaires est grande, d'autres électrons peuvent être arrachés au matériau. Ce sont des électrons rétrodiffusés qui possèdent une grande énergie. Cette méthode donne une information sur la densité de l'échantillon. Plus les éléments étudiés sont lourds, plus la quantité des électrons renvoyés est importante. A l'écran, ce phénomène se traduit par une intensité de lumière plus importante dans les zones les plus denses, c'est à dire où les éléments sont les plus lourds. Cette densité est proportionnelle à une coloration entre niveaux de gris. Plus le matériau est dense plus la couleur blanche prédominera et inversement.

Le microscope électronique à balayage utilisé est un « Cambridge Zeiss », StereoScan 240, (Royaume Unie) couplé avec un ordinateur permettant la prise d'image. Les observations microscopiques ont été réalisées au service de Microscopie Electronique à la faculté de médecine de l'Université de Henri-Poincaré (UHP) à Vandoeuvre-lès-Nancy.

L'appareillage consiste en une colonne à électrons qui crée un faisceau d'électrons ; une chambre où l'échantillon est introduit et un système d'imagerie qui construit l'image à partir du signal. L'émission d'électrons se fait grâce à un filament de tungstène et accéléré à haute

tension de 20 KV. Ce faisceau électronique est dirigé vers la surface de l'échantillon et interagit avec lui en pénétrant dans sa masse. Les électrons rétrodiffusés sont détectés par un capteur d'intensité et transmis à un écran vidéo dont le balayage est synchrone avec celui de faisceau.

Les échantillons ont été fixés sur un support métallique à l'aide d'un ruban adhésif à double face. Puis ils ont été examinés dans leur état naturel sans aucune modification ou préparation particulière.

II.3. Propriétés d'hydratation des films d'HPMC (Isotherme de sorption)

La méthode employée pour la détermination des courbes d'isothermes de sorption a consisté à placer des échantillons préalablement déshydratés dans des enceintes à humidité relative imposée jusqu'à l'équilibre entre l'humidité relative de l'atmosphère de l'enceinte et l' A_w de l'échantillon. Dans cette méthode, la fiabilité des résultats repose sur la précision des mesures d'humidité relative et sur la connaissance des propriétés des solutions sursaturées de sel. Les courbes d'isothermes de sorption des films d'HPMC ont été réalisées à l'aide de capsules cylindriques en plastique ($\phi = 5$ cm ; $H = 5$ cm) dans lesquelles un échantillon de 300-350 mg a été placé après avoir été déshydraté dans l'étuve à 40°C sous vide jusqu'à l'obtention d'un poids stable. Ces capsules ont été ensuite placées dans des boîtes hermétiques contenant chacune une solution sursaturée de sel différente puis mises dans une chambre pré-réglée à une température de 30°C. Après 21 jours, qui est la durée nécessaire à la mise à l'équilibre, les échantillons ont été à nouveau pesés avec une sensibilité de 0,1 mg. La courbe de prise de poids des échantillons à l'état d'équilibre en fonction de l'humidité relative de l'enceinte donne la courbe d'isotherme de sorption des films. La teneur en eau des films à l'équilibre a été exprimée en g/100 g de matière sèche. Les courbes d'isothermes de sorption ont été répliquées trois fois.

II.4. Perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC

La perméabilité à la vapeur d'eau permet de mesurer la facilité avec laquelle la vapeur d'eau pénètre le matériel. La norme américaine ASTM E96-80 définit plus précisément le flux de vapeur d'eau, la perméance et la perméabilité à la vapeur d'eau à l'état stationnaire et pour des matériaux sous forme de feuille. Ainsi, le flux de vapeur d'eau est la masse de vapeur d'eau (δq en kg) transférée par unité de temps (δt en seconde) et de surface (A en m²). Il est

analogue au coefficient de transmission de la vapeur d'eau (équation 20) d'une feuille définie par la norme française NF H 00-030 (1974).

$$CTVE = \frac{\delta q}{\delta t \times A} \quad \text{Équation 20}$$

Ensuite, la perméance qui est le rapport du CTVE et de la différence de pressions partielles ($p_1 - p_2$) entre les deux faces de la membrane, est donnée par l'équation suivante :

$$perméance = \frac{CTVE}{p_1 - p_2} \quad \text{Équation 21}$$

Enfin, la perméabilité est le produit de l'épaisseur et de la perméance (équations 22 et 23), en supposant que la perméance est inversement proportionnelle à l'épaisseur pour les matériaux homogènes

$$perméabilité = perméance \times e \quad \text{Équation 22}$$

$$P = \frac{\delta q \times e}{A \times \delta t \times (p_1 - p_2)} \quad \text{Équation 23}$$

En pratique, le flux et la perméabilité ont été déterminés par la méthode gravimétrique développée par Desobry et Hardy (1993) ; Martin-polo (1991) et Debeaufort et *al.*, (1993).

Les conditions expérimentales ont été fixées à une température égale à 30°C et aux différents gradients d'humidité relative suivants :

$$HR_{ext.} - HR_{int.} = 22-53 ; 22-75 ; 22-100 ; 53-75 ; 53-100 \text{ et } 75-100\%.$$

Avant toute détermination, quatre disques d'un diamètre de 3,4 cm ont été découpés dans chaque formulation. Chaque disque a été placé entre deux joints de téflon préalablement enduits de graisse de silicone pour assurer l'étanchéité des cellules (Figure 11). Puis, il a été introduit dans la tête de la cellule qui est un bouchon percé et taraudé. Tous les échantillons ainsi préparés ont été conditionnés à 30°C pendant 48 heures dans un dessiccateur contenant une solution saline saturée à une humidité relative égale à $HR_{ext.}$ Ensuite, le bouchon muni du film a été vissé sur le corps d'une cellule contenant une solution saline saturée d'une humidité relative égale à $HR_{int.}$ Les cellules ont été pesées avant d'être introduites dans une enceinte climatique (WTB Binder, Labortechnik, GmbH, Allemagne) dont la température (30°C),

l'humidité relative ($HR_{ext.}$) et la circulation d'air ont été pré-réglées. Le transfert d'eau se fait de l'intérieur de la cellule (milieu plus humide) vers l'extérieur de la cellule (milieu moins humide). Les cellules ont été pesées trois fois par jour pendant sept jours.

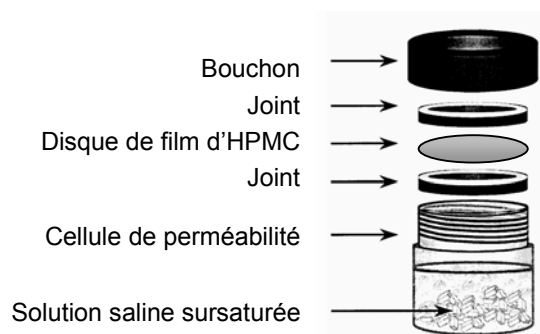


Figure 11 : Schéma représentatif de la cellule de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau.

En suivant la variation en masse au cours du temps, nous avons calculé la pente linéaire qui représente $\frac{\delta q}{\delta t}$ dans les équations (20) et (23) afin de calculer le coefficient de transmission de la vapeur d'eau (CTVE) exprimé en $g\ m^{-2}\ s$ et la perméabilité à la vapeur d'eau (P) exprimée en $g\ m\ m^{-2}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$.

II.5. Perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC

La perméabilité à l'oxygène des films a été mesurée par une méthode développée au sein du laboratoire par Desobry et Hardy (1997). Cette méthode a permis de suivre l'évolution de la perméabilité aux gaz des emballages imperméables en fonction de leur état d'hydratation. Trois disques de chaque formulation ont été découpés ($\phi = 5,5\ cm$) et placés entre deux joints préalablement enduits de colle de silicone pour assurer l'étanchéité de la cellule, puis le disque de film avec les joints ont été introduits dans le bouchon de la cellule qui est percé et taraudé et l'ensemble a été vissé sur le corps de la cellule. Ces cellules ont été remplies avec de l'oxygène ($> 95\%$) à l'aide d'une cellule de conditionnement sous atmosphère modifiée (Quarti Testau,) et pré conditionnées aux différentes humidités relatives (11 ; 22 ; 43 ; 56 ; 78%) à $30^{\circ}C$ pendant 48 heures. Le transfert d'oxygène se fait de l'intérieur de la cellule vers l'extérieur où la concentration en oxygène vaut 21% (dans l'air). A des intervalles de temps réguliers, un échantillon de l'atmosphère interne de la cellule a été prélevé au moyen d'une seringue à gaz (500 μl) et analysé par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe Shimadzu, GC 14B, Japon) muni d'un catharomètre avec une colonne tamis moléculaire

ayant une longueur de 2 m. La température du four a été de 50°C et celle de l'injecteur et du détecteur de 120°C.

La perméabilité à l'oxygène des films a été calculée selon la méthode décrite par Reling et Gouble (2004). La variation de la concentration en oxygène à l'intérieur de la cellule de perméabilité obéit à la loi de Fick :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial t} = -\alpha \times K_{O_2} \times A \times (p_{O_2} - p_{O_{2e}}) \quad \text{Équation 24}$$

où : $[O_2]$: volume d'oxygène diffusé par le film en cm^3 ; α : coefficient tenant compte des unités ; K_{O_2} : perméance du film à l'oxygène en $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$; p_{O_2} : pression partielle d'oxygène dans la cellule en % ; $p_{O_{2e}}$: pression partielle d'oxygène environnant et qui vaut 20,8%.

La relation liant le volume d'oxygène à sa pression partielle dans la cellule de la perméabilité est la suivante :

$$\frac{\partial [O_2]}{\partial p_{O_2}} = p_t \times V \quad \text{Équation 25}$$

où : p_t représente la pression totale et vaut 1 bar, V est le volume de la cellule équivalent à 100 cm^3 .

$$\partial [O_2] = p_t \times V \times \partial p_{O_2} \quad \text{Équation 26}$$

La variation de la pression partielle de l'oxygène au cours du temps peut s'écrire selon :

$$\frac{\partial p_{O_2}}{\partial t} = -\frac{\alpha}{p_t \times V} \times K_{O_2} \times A \times (p_{O_2} - p_{O_{2e}}) \quad \text{Équation 27}$$

Après l'intégration et à condition que le volume soit constant, nous obtenons l'équation suivante :

$$p_{O_2} - p_{O_{2e}} = (p_{O_{2i}} - p_{O_{2e}}) \times e^{\frac{-\alpha \times K_{O_2} \times A}{p_t \times V} t} \quad \text{Équation 28}$$

En pratique, les concentrations en oxygène sont exprimées en pourcentage (cm^3 d'oxygène pour 100 cm^3 d'air) équivalent au pourcentage de sa pression partielle. Donc, il faut ajuster comme suit les données expérimentales au modèle exponentiel en fonction du temps :

$$[O_2] - [O_{2e}] = [O_{2i}] - [O_{2e}] \times e^{-\frac{\alpha \times K_{O_2} \times A}{p_i \times V} t} \quad \text{Équation 29}$$

où : $[O_{2e}] = 21\%$.

En traçant la différentielle $([O_2]-21)$ en fonction du temps, nous obtenons une équation du type :

$$[O_2]-21 = ae^{-bt} \quad \text{Équation 30}$$

où : a est la différentielle $[O_2]-21$ au temps 0 ; b est le coefficient proportionnel à la perméance du film à l'oxygène :

$$b = \frac{\alpha \times K_{O_2} \times A}{p_i \times V} \quad \text{Équation 31}$$

La perméabilité à l'oxygène est le produit de la perméance (K_{O_2}) par l'épaisseur du film (e). Elle est exprimée en $\text{cm}^3 \text{ m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ selon l'équation suivante :

$$P_{O_2} = K_{O_2} \times e \quad \text{Équation 32}$$

II.6. Propriétés mécaniques des films d'HPMC

L'essai en traction consiste à appliquer deux forces opposées sur un échantillon. Les extrémités d'un échantillon de film ont été serrées entre deux mâchoires de la machine d'essai en tension, l'une fixe et l'autre mobile car solidaire d'un piston pneumatique ou une vis sans fin. L'échantillon a été ensuite soumis à un étirement uniaxial à vitesse imposée. Les forces ont été enregistrées par le capteur de force situé sur la partie fixe de la machine. Chaque matériau est caractérisé par un diagramme force-allongement.

Les propriétés mécaniques des films à base d'HPMC ont été évaluées selon la norme française NFT 54 102 (1971) à l'aide d'une machine d'essai en traction Lloyd instrument (Hants, Royaume Uni). Une dizaine d'échantillons ($150 \times 25 \text{ mm}^2$) a préalablement été conditionnée à une humidité relative de 56% imposée par une solution saline sursaturée de bromure de sodium (NaBr) pendant 48 heures à 30°C . Puis, ces échantillons pré-conditionnés ont été soumis à une traction uniaxiale (capteur de force de 500 N et vitesse constante de 20 mm/min). Les informations fournies par l'enregistreur ont été la force nécessaire à la rupture ($F_{\text{max.}}$), exprimée en Newton et l'allongement de l'échantillon (Δl) en millimètre.

A partir de ces informations, nous avons calculé :

1. la résistance mécanique à la rupture (R_m) exprimée en MPa :

$$R_m = \frac{F_{\max.}}{s} \quad \text{Équation 33}$$

où : s est la section du film et égale au produit de l'épaisseur par sa largeur (25 mm).

2. le module d'élasticité longitudinale ou module d'Young (ME) exprimé en MPa :

$$ME = \frac{a}{s} \times L \quad \text{Équation 34}$$

où : a est la pente initiale de la courbe Force/allongement ; L est la longueur initial de l'échantillon (mm).

3. le pourcentage de la déformation du film au point de rupture (ε) :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \times 100 \quad \text{Équation 35}$$

où : ΔL : l'allongement de l'échantillon (mm).

II.7. Analyses statistiques des résultats

L'ensemble des résultats obtenus ont été traités statistiquement par une analyse de la variance (ANOVA) et une méthode de comparaison des moyennes par le test de Student-Newmans-Keuls au seuil de 5% au moyen du logiciel Sigma stat, version 3,1.

Troisième Partie :

Résultats et Discussion

I. Etude et caractérisation des films à base d'HPMC

Le potentiel filmogène de l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) a été préalablement étudié dans les industries pharmaceutiques (Porter, 1980 ; Okhamafe et York, 1983) et dans les industries alimentaires (Kamper et *al.*, 1984 ; 1985). La première partie de résultats et discussion est consacrée à l'étude de la formation, la caractérisation et les propriétés fonctionnelles des films homogènes d'HPMC avec différentes concentrations en glycérol.

I.1. Formation des films d'HPMC

Lors de la constitution du réseau polysaccharidique, les chaînes polymériques d'hydroxypropylméthylcellulose se déploient au cours de la solubilisation dans un solvant approprié composé de 35% d'éthanol et 65% d'eau. A une température supérieure à la température de gélification ($>60^{\circ}\text{C}$), la viscosité des solutions filmogènes augmente fortement lorsque les molécules d'HPMC flocculent et se transforment en gel (Meyers, 1990). Ceci est attribué à l'augmentation des interactions hydrophobes provoquées par la diminution des couches d'hydratation autour des chaînes polymériques. Les groupements méthyles d'HPMC subissent des associations intermoléculaires avec les molécules adjacentes, puis les chaînes polysaccharidiques se figent par exclusion du solvant d'hydratation en établissant des liaisons intermoléculaires de type hydrogène.

La réticulation des chaînes d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) au cours du séchage du film semble être favorable pour obtenir une répartition homogène du glycérol dans le réseau polysaccharidique. Le glycérol est une molécule hydrophile de faible masse molaire (92 g/mole) qui peut s'insérer entre les segments voisins d'HPMC. Le mode d'interaction entre le glycérol et l'HPMC implique la formation des liaisons hydrogènes avec les groupement hydroxyles.

I.2. Microstructure des films d'HPMC

La microstructure des films d'HPMC non plastifiés et plastifiés avec 30% de glycérol a été observée par microscopie électronique à balayage. La figure 12 présente les micrographes de la surface (a), la tranche (b, c) des films d'HPMC sans glycérol et la tranche (d) des films plastifiés avec 30% de glycérol.

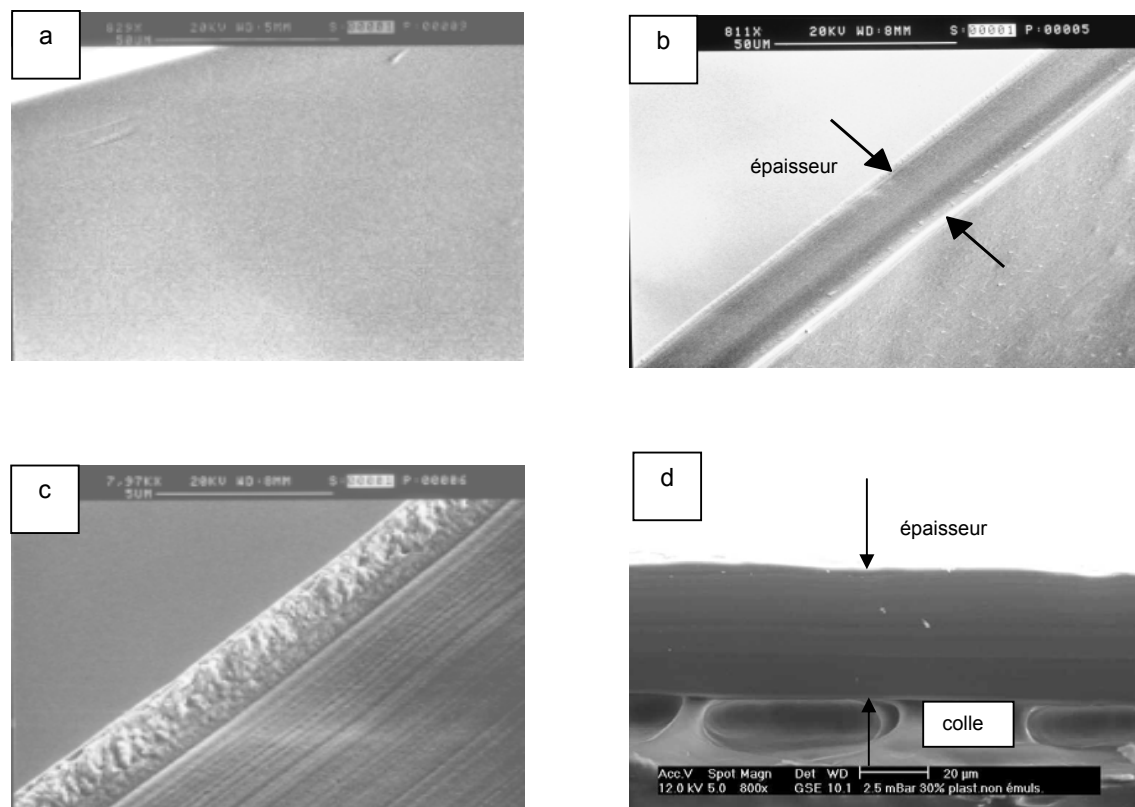


Figure 12 : Micrographes de surface (a), de tranche (b) et (c) des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) sans glycérol et de tranche des films plastifiés avec 30% de glycérol (d), avec un grossissement 800X (a, b et d) et 8000X (c).

Les films d'HPMC montrent une surface homogène ayant une structure isotrope sans pores ni micro-fractures (Figure 12a). La microstructure des films en coupe montre une structure dense, homogène et compacte avec une épaisseur constante tout au long de la coupe (Figure 12b). Cette structure compacte résulte du dégazage des solutions filmogènes d'HPMC avant d'être étalées. McHugh *et al.*, (1994) ont montré que le dégazage des solutions filmogènes de protéines de lactosérum élimine les bulles d'air dissoutes dans les solutions en minimisant la taille et le nombre de pores dans les films obtenus après le séchage.

Les coupes des films d'HPMC sans glycérol ne montrent aucune orientation des chaînes moléculaires d'HPMC pendant la fabrication des films (Figure 12c). Okhamafe et York (1983) ont montré que les chaînes polymériques d'HPMC ne s'orientent pas pendant la fabrication des films. En étudiant la coupe des films d'HPMC avec un grossissement de 8000X, nous avons observé que les conditions de séchage avec une humidité relative de 50%

et une température de 30°C sont suffisantes pour que la structure des films s'établisse en une durée relativement courte (3-4 heures) et que la vitesse de séchage à la surface des films d'HPMC est plus intense que celle à l'intérieur de la matrice.

La coupe des films d'HPMC plastifiés avec 30% de glycérol (Figure 12d) est similaire à celle des films d'HPMC sans glycérol (Figure 12a), ce qui confirme encore la compatibilité entre l'HPMC et le glycérol.

I.3. Caractérisations physiques des films d'HPMC

Les films à base d'HPMC sont transparents et ne possèdent ni couleur ni odeur. Ils sont souples et visuellement lisses sans défauts superficiels. Les films contenant du glycérol sont plus brillants et flexibles que ceux sans glycérol. Les caractéristiques des films homogènes et plastifiés avec du glycérol sont présentées dans le tableau 17.

Les films d'HPMC avec glycérol sont légèrement mais significativement plus lumineux que ceux non plastifiés. Entre 15 et 30%, la concentration en glycérol n'a aucune influence significative sur la luminance (L^*) des films d'HPMC plastifiés. Aucune différence significative n'a été observée sur l'opacité des films d'HPMC avec ou sans glycérol, mais la présence du glycérol donne une teinte plus jaunâtre. De ce fait, l'indice b^* (jaune/vert) des films plastifiés avec 30% de glycérol est trois fois plus élevé que celle des films non plastifiés. Le changement de la valeur de b^* conduit à une augmentation de l'écart de la couleur (ΔE^*) entre les films d'HPMC et celle de la référence blanche dont les caractéristiques de couleur sont : $L^* = 94,50$; $b^* = -0,54$ et $a^* = -0,33$.

Tableau 17 : Couleur et opacité des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à différentes teneurs en glycérol.

Composition des films	L^*	a^*	b^*	ΔE^*_{ab}	Opacité (%)
HPMC	$94,33 \pm 0,12^c$	$0,66 \pm 0,01^b$	$0,10 \pm 0,01^a$	$0,48 \pm 0,04^a$	$34,57 \pm 0,15^a$
HPMC+15% Gly.	$94,49 \pm 0,01^{b,a}$	$0,65 \pm 0,01^{c,a}$	$0,16 \pm 0,01^b$	$0,50 \pm 0,01^{b,a}$	$34,68 \pm 0,08^a$
HPMC+30% Gly.	$94,52 \pm 0,04^a$	$0,68 \pm 0,02^a$	$0,30 \pm 0,05^c$	$0,65 \pm 0,05^c$	$34,58 \pm 0,22^a$

Les valeurs présentées sont la moyenne de 6 répétitions suivies de leurs écarts types. Les valeurs d'une même colonne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes ($p=5\%$).

La transparence des films d'HPMC montre que l'HPMC a été complètement solubilisé dans le solvant composé de 35% d'éthanol et de 65% d'eau. La transparence des films plastifiés avec 15 et 30% du glycérol indique une compatibilité complète entre l'HPMC et le glycérol à ces deux concentrations. Nous n'avons pas observé de résidus ou de taches blanches sur la surface des films contenant le plastifiant. La présence de ces résidus aurait indiqué une séparation de phase et une exclusion physique du plastifiant liée au fait que le plastifiant aurait dépassé sa limite de solubilité dans le milieu (concentration à laquelle il n'est plus compatible avec le polymère) (Aulton et *al.*, 1981). Ce phénomène est appelé « Blooming » (Aulton et *al.*, 1981) ou « Bluching » (Sakellariou et *al.*, 1986).

L'épaisseur, la densité de surface (le grammage) et la masse volumique sont des facteurs importants pour avoir des films aux performances fonctionnelles satisfaisantes. Ces facteurs dépendent fortement de la concentration en matière sèche et du mode de fabrication des films. A titre de comparaison, Mallikarjunan et *al.*, (1997) ont préparé des solutions filmogènes d'HPMC avec une concentration de 2 g/100 ml de solvant. Ces films ont une masse volumique (836,7 Kg/m³) moins importante que celle de nos films fabriqués à partir des solutions filmogènes à une concentration de 7 g d'HPMC/100 ml solvant. Le tableau 18 présente l'épaisseur, la densité de surface et la masse volumique des films d'HPMC en fonction de la teneur en glycérol. L'épaisseur des films plastifiés avec 30% de glycérol est significativement plus importante que celle des films ne contenant pas de glycérol ou plastifiés avec 15% de glycérol. Cette augmentation est due à l'augmentation de la matière sèche et la viscosité des solutions filmogènes en présence de glycérol.

Tableau 18 : Epaisseur, densité de surface et masse volumique des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à différentes teneurs en glycérol (20°C, 50% d'RH).

Composition de films	Epaisseur (μm)	Densité de surface (g m^{-2})	Masse volumique (Kg m^{-3})
HPMC	$27,2 \pm 2,4^c$	$29,9 \pm 2,5^c$	$1103,0 \pm 110,6^a$
HPMC+15% Gly.	$29,2 \pm 0,8^{b,c}$	$35,7 \pm 0,7^b$	$1221,5 \pm 20,2^a$
HPMC+30% Gly.	$41,7 \pm 1,5^a$	$50,0 \pm 0,7^a$	$1199,1 \pm 32,3^a$

Les valeurs présentées sont la moyenne de 4 répétitions suivies de leurs écarts types. Les valeurs d'une même colonne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes ($p=5\%$).

Ainsi, l'addition de glycérol aux films d'HPMC a conduit à une augmentation significative de la densité de surface et cette augmentation est liée à la concentration en glycérol. Les films

d'HPMC plastifiés avec 15 et 30% de glycérol ont une densité de surface (16 et 40%) respectivement plus important que celle du film non plastifié. Alors que, l'ajout de glycérol augmente l'épaisseur du film avec 30% de glycérol, il n'a aucun effet significatif sur la masse volumique des films d'HPMC (Tableau 18). Ceci peut s'expliquer par le fait que la densité du glycérol (1257 kg m^{-3}) est proche de celle des films d'HPMC (Tableau 18).

I.4. Propriétés d'hydratation des films d'HPMC

L'isotherme de sorption de la vapeur d'eau des films comestibles dépend de la composition de chaque composant des films, de leur nature hydrophile et ainsi que de la température. Ces isothermes nous permettent d'estimer la teneur en eau des films à l'équilibre qui est nécessaire afin de prédire les performances fonctionnelles des films dans différentes conditions environnementales pertinentes pour leurs applications.

L'isotherme de sorption de la vapeur d'eau des films d'HPMC a été comparé à celui d'HPMC natif en granulés. Sur la figure 13 sont tracés les isothermes de sorption de la vapeur d'eau de la poudre et du film d'HPMC mesurés à 20°C.

Les isothermes de sorption des films d'HPMC sont typiques de polymères sensibles à la vapeur d'eau tels que les films de gluten de blé (Gontard et *al.*, 1993), de caséinate de sodium (Perez-Perez, 2001), de méthylcellulose (MC), d'hydroxypropylcellulose (HPC) (Chinnan et *al.*, 1995) et récemment d'HPMC en poudre et en films (Villalobos et *al.*, 2005).

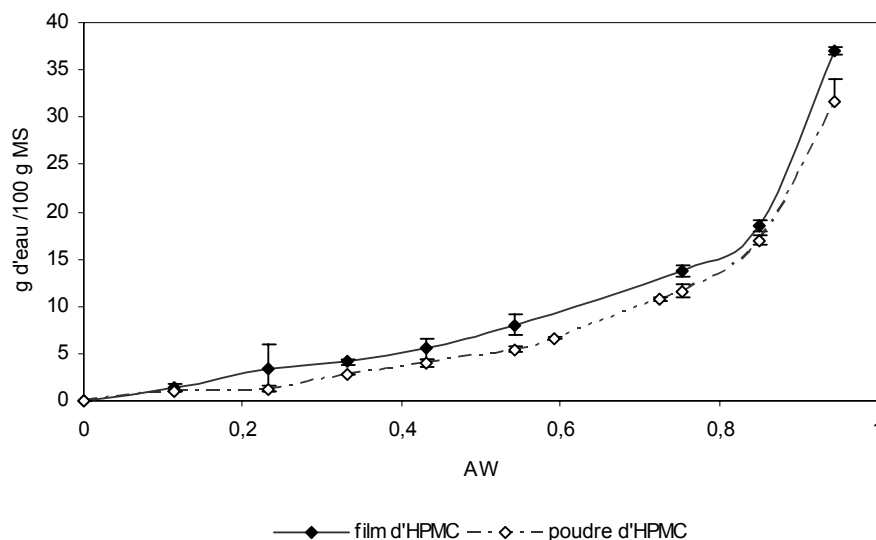


Figure 13 : Isotherme de sorption de la vapeur d'eau de la poudre et du film d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) déterminé à 20°C.

Aux faibles activités de l'eau, les isothermes de sorption de la vapeur d'eau montrent une pente légère correspondant à une faible capacité à adsorber l'eau. Alors qu'aux fortes activités de l'eau ($> 0,60$), une augmentation exponentielle de l'adsorption de la vapeur d'eau par les films et la poudre d'HPMC est observée (Figure 13).

L'adsorption de la vapeur d'eau commence par l'association des molécules d'eau sur des sites hydrophiles spécifiques (mono-couche). Lors de l'augmentation de l'humidité relative, les molécules d'eau ne réagissent plus avec le polymère mais elles s'agrègent entre elles et forment des di et/ou trimères de molécules d'eau (Debeaufort *et al.*, 1994).

L'hydroxypropylméthylcellulose (forme granulée ou film) a montré le même comportement vis-à-vis de l'adsorption de la vapeur d'eau. Cela signifie que le procédé de fabrication des films (solubilisation, gélification et séchage) n'a aucun effet sur la conformation des molécules d'HPMC. L'HPMC natif (granulée) montre une capacité de sorption de l'eau légèrement moins importante mais significativement différente que celle des films d'HPMC (Figure 13). Cette faible différence est liée au fait que les résidus polaires (groupements hydroxyles) se déploient durant la fabrication des films et deviennent plus accessibles aux molécules d'eau (Gontard *et al.*, 1993).

Afin de montrer l'influence de la teneur en glycérol sur les propriétés d'hydratation des films, la figure 14 présente les isothermes de sorption de la vapeur d'eau des films d'HPMC plastifiés avec différentes concentration en glycérol à 20°C.

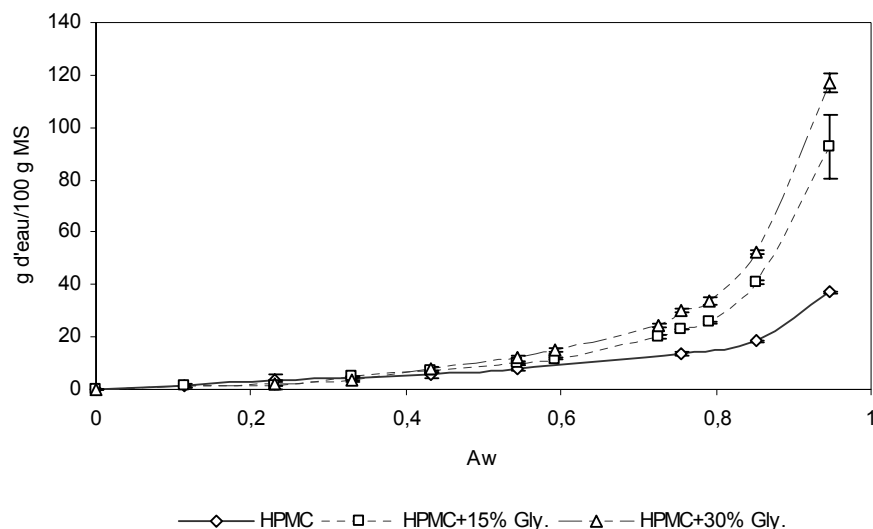


Figure 14 : Isotherme de sorption de la vapeur d'eau des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à différentes teneurs en glycérol mesuré à 20°C.

Quelle que soit la composition des films, la teneur en eau à l'équilibre croît linéairement jusqu'à une activité de l'eau égale à 0,43, au-delà de cette valeur d' A_w , une augmentation de la teneur en eau des films d'HPMC a été observée. Cette augmentation est proportionnelle à la concentration en glycérol.

Les films d'HPMC sans glycérol et avec 15 et 30% de glycérol ont la même capacité de sorption de la vapeur d'eau aux A_w inférieures à 0,43 (Figure 14). Du 0 au 0,43 d' A_w , la sorption des molécules d'eau se fait par des groupements hydroxyles (OH^-) libres présents initialement dans la structure de l'HPMC. Au-delà de 0,43 d' A_w , la capacité de sorption de la vapeur d'eau des films sans glycérol est moins importante que celle des films avec glycérol. Une faible variation a été observée entre les films d'HPMC plastifiés avec 15 et 30% de glycérol. Dans une étude comparative, Turhun *et al.*, (2004) ont trouvé que la teneur en eau des films à base de méthylcellulose (MC) à l'équilibre augmente quand la concentration du polyéthylène glycol (PEG 400) augmente pour une gamme d'activités de l'eau compris entre

0,52 et 0,98, alors qu'aucune différence significative n'a été observée pour des A_w inférieures à 0,52.

Aux activités de l'eau supérieures à 0,59, la teneur en eau des films à l'équilibre augmente significativement avec la concentration du glycérol. A une activité d'eau égale à 0,95, la capacité d'absorption de la vapeur d'eau par les films plastifiés avec (15 et 30%) du glycérol (93 et 117%) est plus importante que celle des films d'HPMC sans glycérol (37%). En effet, les isothermes de sorption de la vapeur d'eau reflètent l'affinité entre les différents composants des films pour les molécules d'eau. Le glycérol étant une petite molécule hydrophile, polaire, sa présence dans la composition des films d'HPMC augmente le caractère hydrophile des films et le nombre de sites susceptibles à interagir avec les molécules d'eau.

Après séchage, la teneur en eau des films d'HPMC contenant 0, 15 et 30% de glycérol est de 5,75 ; 8,3 et 12,67% (g d'eau/100 g du film) respectivement. Ces valeurs correspondent à une activité de l'eau 0,43 ; 0,54 et 0,59, ce qui donne aux films d'HPMC une stabilité vis-à-vis de développement microbien (Jangchud et Chinnan, 1999).

Selon l'équation de Clausius-Clapeyron, la teneur en eau à l'équilibre des films d'HPMC pourrait être réduite, sur l'ensemble de la gamme de l'activité d'eau étudiée, par l'augmentation de la température. Gontard et *al.*, (1993) ont montré que la quantité d'eau adsorbée par des films à base de gluten de blé diminue en augmentant la température de 5 à 50°C. Cette influence de la température est commune à la majorité des systèmes alimentaires, comme cela a été mis en évidence par Iglesias et Chirife (1976) pour de nombreux produits alimentaires.

La figure 15 montre l'effet de la température sur la teneur en eau à l'équilibre des films d'HPMC sans glycérol (a) et des films d'HPMC contenant 30% de glycérol (b) à 20 et 30°C. Aux activités de l'eau inférieures à 0,43, la température n'a aucune influence significative sur la capacité des films d'HPMC contenant 30% de glycérol à adsorber de l'eau. Au-delà, la capacité d'adsorption de vapeur d'eau des films d'HPMC ayant 30% de glycérol est nettement inférieure lorsque la température croît de 10°C (de 20 à 30°C). Par exemple, pour une activité de l'eau de 0,93, la teneur en eau des films d'HPMC contenant 30% du glycérol est inférieure de 68% quand la température augmente de 10°C. En revanche, les films à base d'HPMC sans glycérol ne montrent pas d'effet significatif de la température sur la capacité d'absorption de la vapeur d'eau.

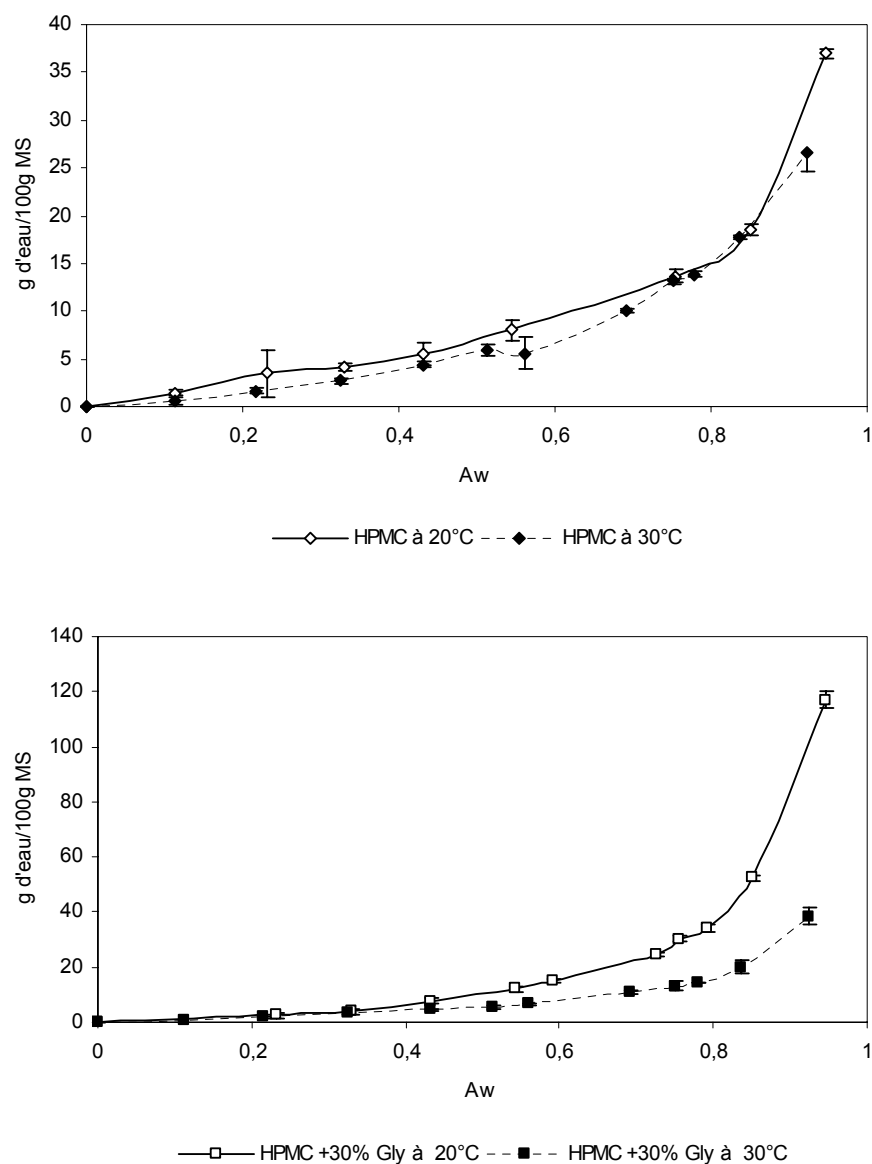


Figure 15 : Isotherme de sorption d'eau des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) non plastifiés (a) et plastifiés avec 30% de glycérol (b) à 20 et 30°C.

I.5. Propriétés barrières à la vapeur d'eau des films d'HPMC

Le transfert de la vapeur d'eau au travers des films comestibles dépend fortement de la structure, de la polarité de chaque composant des films, de la température et du gradient d'humidité relative auquel le film est exposé. Pour comparer les performances barrière à la vapeur d'eau, il est important de citer les conditions de mesure de la perméabilité à la vapeur d'eau de chaque matériau.

Généralement, les performances barrière à la vapeur d'eau des films comestibles de nature hydrophile sont plus faibles que celle des films plastiques hydrophobes. Par exemple, la perméabilité à la vapeur d'eau des films de polyéthylène basse et haute densité est respectivement de 8,7 et $2,2 \times 10^{-13} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (Guilbert et Biquet, 1996). En comparaison avec ces films, les films d'HPMC présentent une faible barrière à la vapeur d'eau. Le tableau 19 présente la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC aux différentes concentrations en glycérol et à différents gradients d'humidité relative mesurée à 30°C.

Tableau 19 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) aux différentes concentrations en glycérol et différents gradients d'humidité relative (mesurée à 30°C).

HR _{ex.}	HR _{in.}	ΔHR (%)	HR moyenne (%)	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ ($10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$)		
				HPMC	HPMC + 15% Gly.	HPMC + 30% Gly.
22	51	29	36,5	0.45 ± 0.07^k	$0.64 \pm 0.10^{k,j}$	$0.84 \pm 0.23^{k,j,i}$
22	75	53	48,5	$0.66 \pm 0.07^{k,j}$	$1.25 \pm 0.23^{g,h,i,f,j}$	$1.40 \pm 0.13^{g,h,i,f}$
22	100	78	61	$1.20 \pm 0.44^{h,i,j,g}$	1.88 ± 0.27^{gef}	$1.84 \pm 0.34^{g,e,f}$
51	75	24	63	$1.12 \pm 0.01^{h,i,j}$	$1.92 \pm 0.13^{e,f}$	$2.87 \pm 0.48^{c,d}$
51	100	49	75,5	$1.63 \pm 0.08^{g,h,f}$	$2.32 \pm 0.24^{e,d}$	3.33 ± 0.84^c
75	100	25	87,5	2.63 ± 0.24^d	3.87 ± 0.11^b	4.58 ± 0.54^a

P_{H2O} : perméabilité à la vapeur d'eau ; a-k : les valeurs d'une même colonne ou même ligne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes (p = 5%) ; HR_{ex.}, HR_{in.} : humidité relative à l'extérieur et à l'intérieur de la cellule de la perméabilité ; ΔHR : la différence absolue entre l' HR_{ex.} et l'HR_{in.} ; HR moyenne : moyenne de l'HR_{ex.} et l'HR_{in.}.

Selon la teneur en glycérol des films et la gamme du gradient d'humidité relative dans lesquelles les mesures ont été effectuées, les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC varient entre 0,45 et $4,58 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

En comparaison avec les données de la littérature, la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base d'HPMC trouvée par Porter (1980) est $5 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ mesurée à 35°C et (0-72) d'HR (HR moyenne = 36%). Ces auteurs ont observé que l'addition de glycérol à une concentration de 40% aux films d'HPMC n'a aucune influence sur leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau.

Par contre, Donhowe et Fennema (1993b) ont montré que la perméabilité à la vapeur d'eau des films de méthylcellulose (MC) plastifiés avec différents plastifiants est plus importante comparée aux films de MC non plastifiés. La perméabilité à la vapeur d'eau a augmenté de 0,9 à $1,6 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ pour des films de MC sans glycérol et de MC avec 30% de glycérol respectivement, ce phénomène s'explique par l'affinité du glycérol pour l'eau. Vanin et *al.*, (2005) ont indiqué une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau (25°C, 0-100% HR) des films de gélatine de 0,822 à $1,348 \times 10^{-10} \text{ g m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ si la concentration en glycérol augmente de 10 à 30% (g/100 g gélatine). Cette augmentation est due à la réorganisation du réseau polymérique et à l'accroissement du volume libre intermoléculaire qui permet aux molécules d'eau de traverser le film plus facilement (Cuq et *al.*, 1997 ; Paschualick et *al.*, 2003 ; Sorbal et *al.*, 2001). Comparés à nos résultats, cette différence peut s'expliquer par la nature de polymère et les conditions expérimentales employées pour déterminer la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de gélatine.

Généralement, le transfert de la vapeur d'eau est gouverné par la différence de la pression partielle de la vapeur d'eau de part et d'autre du film. Plus cette différence (ΔRH) est importante, plus le transfert de la vapeur d'eau au travers des films est fort.

La perméabilité à la vapeur d'eau des d'HPMC mesurée pour un gradient de 75-100 ($\Delta HR=25\%$) est significativement plus importante que celle au gradient de 22-100 ($\Delta HR=78\%$). Ce phénomène s'explique par le fait que la perméabilité à la vapeur d'eau est non seulement liée au gradient d'HR mais aussi au niveau de ce gradient sur l'échelle d'hygrométrie (Fennema et *al.*, 1994).

La teneur en eau des films d'HPMC augmente exponentiellement pour des humidités relatives élevées (Figure 14). Donc, la teneur en eau de la surface en équilibre avec l'HR (22%) est moins importante que celle à une HR 100%. Pour expliquer ce phénomène, nous avons représenté le profil de la concentration en eau à l'intérieur du film avec un gradient d'humidité relative (22-100) et (75-100) (Figure 16 a et b) comme cela a été donné par Donhowe et Fennema (1992a).

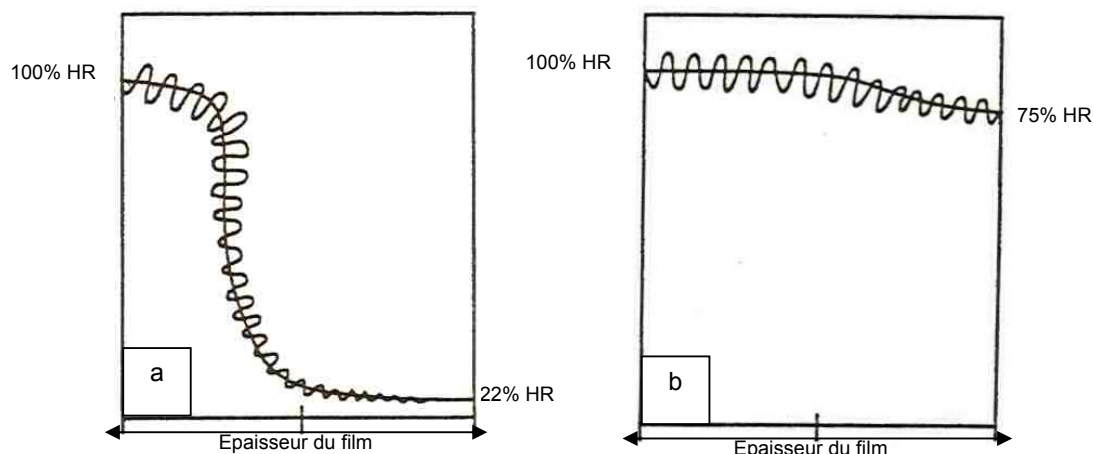


Figure 16 : Profil schématique de la concentration d'eau au sein des films d'HPMC avec deux gradients d'humidité relative (22-100) et (75-100). L'amplitude des ondulations représente le degré de gonflement de la matrice (d'après Donhowe et Fennema 1992a).

Au gradient d'HR (22-100) (Figure 16a), la teneur en eau de la face du film à 22% d'HR est faible. Quand l'HR de cette face augmente à 75% (Figure 16b), sa teneur en eau augmente. La matrice polymérique, par la suite, gonfle dans le film entier ce qui entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire. Cette description est en accord avec l'augmentation de la teneur en eau observée pour des films exposés aux humidités relatives élevées (Figure 15). Le gonflement de la matrice conduit à un accroissement de la perméabilité des films d'HPMC.

Pour la même différence d'humidité relative ($\Delta RH=25\%$), pour le gradient d'HR 75-100%, la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC avec ou sans plastifiant est significativement plus importante que celle mesurée pour le gradient d'HR 51-75% (Tableau 19). En effet, lorsque les deux faces des films sont exposées aux fortes humidités relatives (75-100), les films adsorbent plus de molécules d'eau. Plus les molécules d'eau adsorbées sont importantes, plus l'espace intermoléculaire est important. Ce qui conduit à une augmentation de la mobilité de l'eau dans les films. Le gonflement de la matrice d'HPMC engendre une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau (Fennema et *al.*, 1994). Etant donné que la quantité de l'eau adsorbée par les films augmente avec la teneur en glycérol, la perméabilité à la vapeur d'eau des films, notamment aux fortes humidités relatives ($> 60\%$), augmente brutalement avec la concentration de glycérol.

Pour mieux comprendre l'effet de la concentration en glycérol et du gradient d'humidité relative sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau, nous avons représenté la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC en fonction de la moyenne de la pression partielle (HR moyenne) de la vapeur d'eau de part et d'autre du film (ce qui équivaut à l'activité de l'eau moyenne des films) (Figure 17).

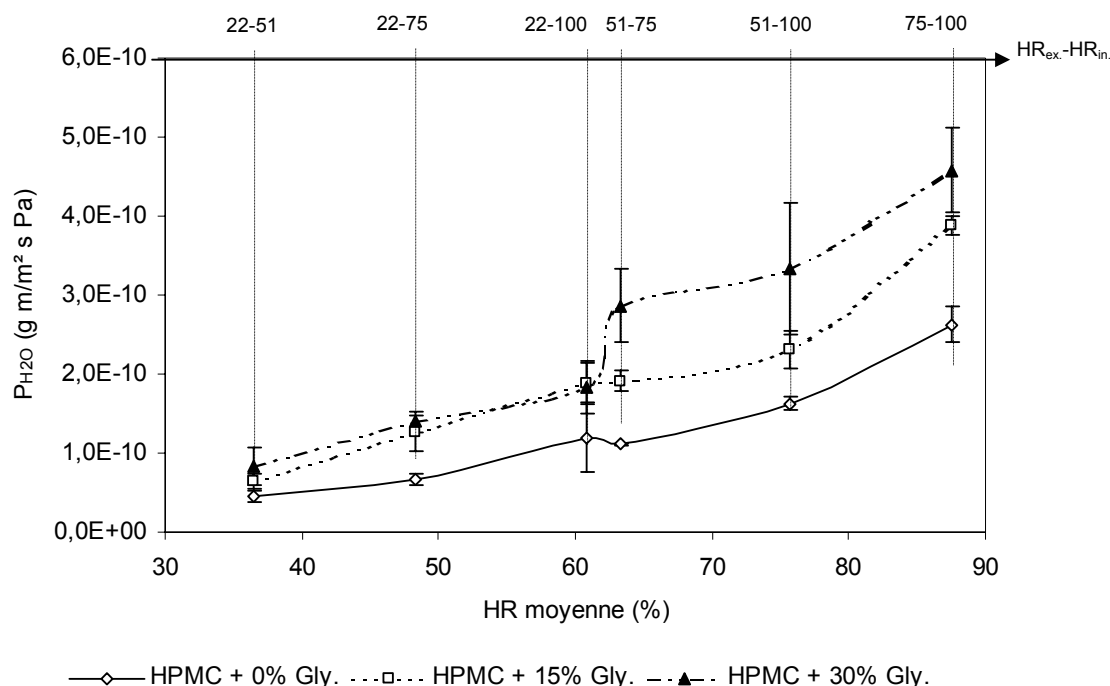


Figure 17: Perméabilité à la vapeur d'eau des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) avec ou sans plastifiant aux différentes humidités relatives moyennes à 30°C.

I.5.1. Hypothèse relative à l'hydratation progressive des films d'HPMC

L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) est un éther cellulosique ayant des groupements fonctionnels méthoxyl et hydroxypropoxyl. L'HPMC est un polymère partiellement cristallin (son point de fusion à 260°C). Les chercheurs qui ont étudié les interactions entre les plastifiants et les éthers cellulosiques indiquent que les plastifiants interagissent avec les zones amorphes des polymères et diminuent la température de transition vitreuse (Okhamafe et Yok, 1985 ; Sakellariou et *al.*, 1986). Lors de la gélification des solutions filmogènes d'HPMC, les chaînes latérales du polymère se rapprochent et les groupements méthyls s'associent avec les groupements voisins. Au cours du séchage, le réseau de film se structure

par exclusion du solvant d'hydratation en formant des liaisons hydrogènes. Les molécules de glycérol additionnées aux solutions filmogènes d'HPMC interagissent avec les groupements hydroxyles libres d'HPMC et forment des nombreuses liaisons hydrogènes (HPMC-Gly.) qui structurent fermement le réseau.

Selon l'hydratation des films d'HPMC, nous distinguons trois phases différentes :

- La première phase correspond à l'hydratation des films de 0 à 61% d'HR. Les molécules d'eau interagissent avec les groupements hydroxyles libres (n'ayant pas été interagis avec les molécules du glycérol). Les liaisons hydrogènes présente dans cette phase sont : HPMC-HPMC ; HPMC-Gly., HPMC-eau et HPMC-Gly.-eau. Plus l'humidité relative d'équilibre (ou l' A_w du film) s'approche de 61%, plus le nombre de liaisons hydrogènes HPMC-HPMC diminue. Les autres types de liaisons hydrogènes sont peu touchées dans cette première phase.
- La deuxième phase correspond à l'hydratation des films à de 61 à 63% d'HR. Il s'agit d'une phase clef de l'hydratation des films. L'éloignement des chaînes d'HPMC par adsorption d'eau conduit à la rupture des liaisons hydrogènes entre le glycérol et les chaînes d'HPMC. Le glycérol ne joue plus son rôle « pontant » entre les chaînes d'HPMC. Pour les films ayant fortes teneurs en glycérol, les molécules de glycérol « libres » s'hydratent fortement en augmentant la solubilité de l'eau dans le réseau d'HPMC. Les molécules d'eau s'adsorbent entre les groupements hydroxyles d'HPMC et de glycérol, et se lient entre elles (eau-eau) en formant des di et/ou trimères de molécules d'eau (cluster). Les liaisons (Gly.-eau), (eau-eau) ou encore (Gly.-eau-eau) provoque une augmentation de la distance entre les chaînes d'HPMC. Plus cette distance est importante, plus l'énergie des liaisons hydrogènes entre les chaînes est faible. Ce qui conduit à la déstructuration du réseau de l'HPMC et à une rupture des liaisons entre les chaînes (HPMC-HPMC). Cette deuxième phase ne n'apparaît que pour les films très plastifiés par le glycérol.
- La troisième phase correspond à l'hydratation des films de 63% à $\cong 100\%$ d'HR. Le film d'HPMC ne présente plus (ou très peu) de liaisons HPMC-HPMC ou HPMC-Gly.-HPMC. L'adsorption d'eau (multicouches et capillaire) se poursuit avec l'augmentation de l'humidité relative. Le réseau gonfle peu à peu et les chaînes d'HPMC s'éloignent.

I.5.2. Effet de l'hydratation des films sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau est le produit du coefficient de solubilité (S) et du coefficient de diffusion (D). En l'absence d'interaction entre le matériau et l'eau, la perméabilité à la vapeur d'eau est constante quelque soit le gradient d'HR. Cela a été confirmé pour des films de nature hydrophobe tels que le polyéthylène, le polyéthylène glycol terephthalate, *etc.* (Myers et *al.*, 1962). Dans le cas des films hydrophiles, la perméabilité à la vapeur d'eau dépend fortement de la pression partielle de vapeur d'eau en raison de la forte interaction entre le polymère hydrophile et les molécules d'eau (Rogers et *al.*, 1962 ; Ashley, 1985).

La perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC dépend légèrement de la concentration en glycérol et de leur état d'hydratation. Selon l'humidité relative moyenne, nous avons distingué trois zones distinctes (Figure 17 et §I.5.1.) : la première correspond aux humidités relatives moyennes inférieures ou égales à 61%, la deuxième correspond aux humidités relatives moyennes entre 61 et 63% et la troisième correspond aux humidités relatives moyennes supérieures à 63%.

1. dans la première zone ($HR < 61\%$) : la teneur en glycérol (entre 15 et 30%) n'a pas d'influence sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC. La figure 18 présente la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC sans glycérol (a) et avec 15 et 30% du glycérol (b et c) en fonction de la teneur moyenne en eau de films. Dans cette phase d'hydratation, les molécules d'eau interagissent avec les groupements hydroxyles de l'HPMC (1^{ère} phase de §I.5.1) et conduisent à un relâchement de structure. Dans cette zone d'humidité relative, les films d'HPMC ont des coefficients de solubilité stables et de diffusion qui augmente avec le relâchement du réseau, ce qui engendre un coefficient de perméabilité en légère augmentation.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Jongchud et Chinnan (1999) qui ont démontré que la concentration en glycérol (de 67% à 167% m/m) n'a aucun effet sur la perméabilité à la vapeur d'eau (38°C, 50% d'RH moyenne) des films à base de protéines de noix. Ainsi, Park et *al.*, (1993) ont montré que la concentration du polyéthylène glycol (de 0 à 0,7 ml PEG/g) n'a aucune influence sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de méthylcellulose (MC) et hydroxypropylcellulose (HPC). Donc, l'addition de plastifiant aux films peut réduire ou augmenter la perméabilité à la vapeur d'eau des selon sa concentration (Banker, 1966).

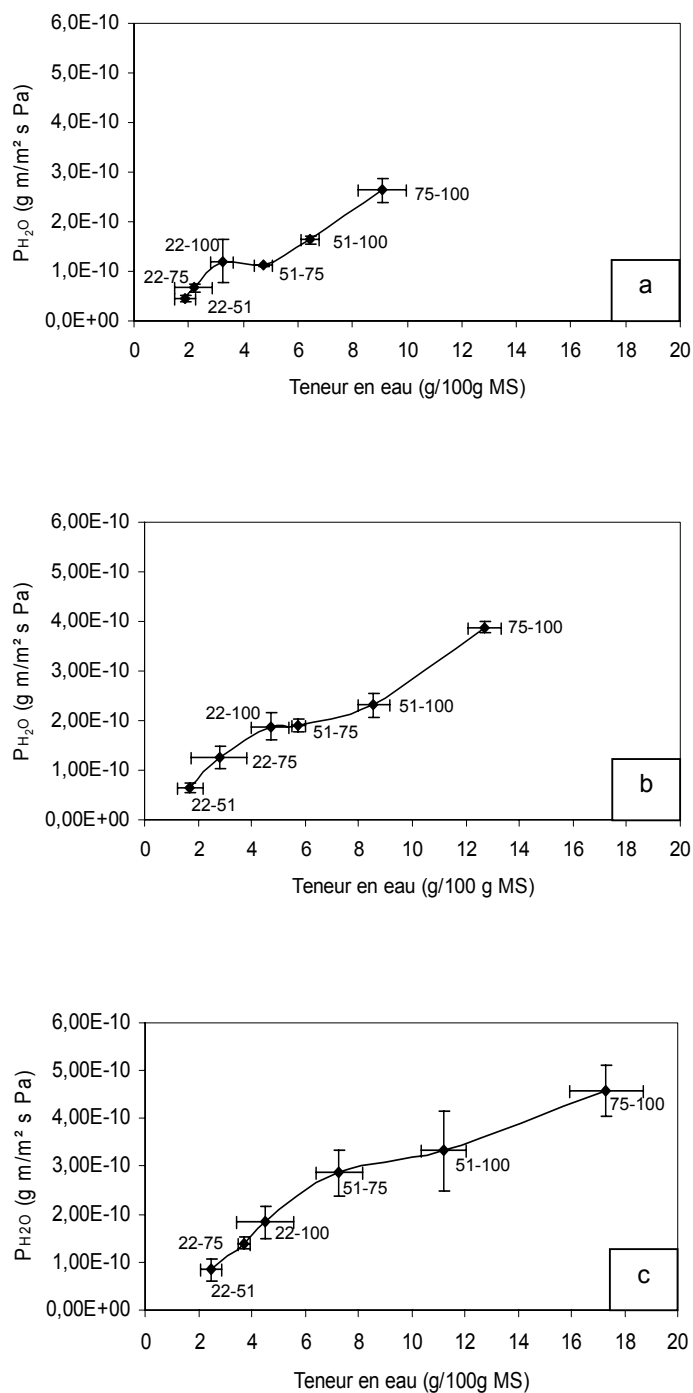


Figure 18 : Perméabilité à la vapeur d'eau mesurée à 30°C des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) sans glycérol (a), avec 15% (b) et 30% (c) de glycérol en fonction de la teneur en eau moyenne aux différents gradients d'humidité relative. Les nombres (X_1-X_2) présentés sur les figures correspondent respectivement à X_1 (HR face peu hydratée), X_2 (HR face hydratée).

2. dans la deuxième zone ($61 \leq \text{HR} \leq 63\%$), la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC augmente significativement avec la concentration en glycérol. Pour les films plastifiés avec 30% de glycérol, la perméabilité à la vapeur d'eau augmente brutalement quand l'humidité relative moyenne s'est accrue de 61 à 63%, alors que aucune différence significative a été trouvée entre celle des films sans et avec 15% de glycérol. En effet, la teneur en eau des films d'HPMC ayant 30% de glycérol augmente brusquement de 4,52 à 7,28% (g/100 g MS) lorsque l'humidité relative moyenne augmente de 61 à 63%. En revanche, la teneur en eau des films d'HPMC sans glycérol croît de 3,22 à 4,74% et celle des films avec 15% de glycérol augmente de 4,70 à 5,74% respectivement (Figure 18). La forte augmentation de la teneur en eau des films plastifiés avec 30% de glycérol est due à la rupture des liaisons HPMC-Gly. et à l'augmentation du nombre des sites interagissant avec les molécules d'eau ce qui augmente le coefficient de solubilité de la vapeur d'eau. Ainsi, la présence de glycérol à une concentration de 30% augmente l'espace libre intermoléculaire (2^{ème} phase de §I.5.1.). Ce qui facilite la diffusion de la vapeur d'eau à travers ces films.
3. dans la troisième zone ($\text{HR} > 63\%$), la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC augmente significativement avec la concentration en glycérol (Figure 17). En effet, pour des humidités relatives élevées, la teneur en eau des films d'HPMC augmente significativement avec la concentration en glycérol (Figure 18). De même, la mobilité des chaînes augmente ce qui conduit à une augmentation de la diffusion des molécules d'eau à travers les films (3^{ème} phase de §I.5.1.). L'accroissement des coefficients de diffusion et de solubilité entraîne une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau (Gennadios et al., 1994). L'effet synergique entre l'eau et le glycérol peut expliquer la forte augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base d'HPMC plastifiés avec 30% du glycérol.

I.6. Propriétés barrières à l'oxygène des films homogènes d'HPMC

Un des principaux critères pour sélectionner un emballage est sa perméabilité aux gaz (oxygène, dioxyde de carbone, etc.). Le transfert d'oxygène de l'environnement aux aliments a un rôle important sur la qualité sensorielle et nutritionnelle durant la conservation des aliments.

Les films comestibles, en général, possèdent de bonnes propriétés barrières à l'oxygène (Miller et Krochta, 1997). Ce paramètre s'avère important principalement pour des composants alimentaires sensibles à l'oxydation tels que les lipides insaturés et les vitamines. Par ailleurs, les films comestibles peuvent permettre de contrôler la vitesse de respiration des fruits et des légumes (Cuq *et al.*, 1998).

L'humidité relative joue un rôle très important sur la perméabilité aux gaz des films à base de biopolymères, surtout à cause de leur nature polaire (McHugh et Krochta, 1994a ; Gontard *et al.*, 1996). De ce fait, il est nécessaire de comprendre l'effet de certains paramètres comme la température et l'humidité relative sur les mesures de perméabilité à l'oxygène. Cependant, le comportement des films hydrophiles d'origine naturelle vis-à-vis de la température et de l'humidité relative est très complexe et souvent, ne suit pas les lois de Fick et d'Arrhénius.

Sur la figure 19 est présentée la perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC aux différentes teneurs en glycérol en fonction de l'humidité relative mesurée à 30°C.

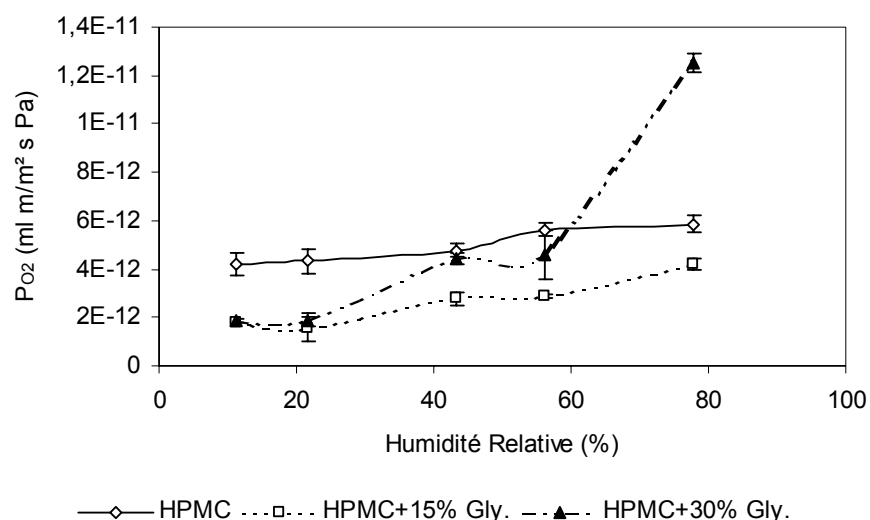


Figure 19 : Perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC sans et avec glycérol en fonction de l'humidité relative (HR) mesurée à 30°C.

La perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC sans glycérol augmente de $4,19$ à $5,85 \times 10^{-12} \text{ ml m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ quand l'humidité relative s'accroît de 11 à 78% respectivement (Figure 19). Cette augmentation est due au fait qu'aux fortes humidités relatives, les molécules d'eau

forment des liaisons hydrogènes avec les groupements OH⁻ de l'HPMC (eau-HPMC). Ces liaisons sont relativement moins fortes que celles présentes entre les chaînes du polymère (HPMC-HPMC). Ce qui conduit à l'augmentation du volume libre interchaînes et par la suite une augmentation de la diffusion des molécules d'oxygène au travers des films.

La perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC avec différentes teneurs en glycérol est du même ordre de grandeur que d'autres films comestibles comme ceux à base de protéines de lait plastifiés avec du glycérol ($0,9 \times 10^{-12}$ ml m m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹) mesurée à 50% d'HR et 23°C (MuHugh et Krochta, 1994).

La perméabilité à l'oxygène, mesurée à 50% d'HR et 23°C, des films plastiques à base de polyéthylène basse et haute densité est de $21,6 \times 10^{-12}$ et $4,9 \times 10^{-12}$ ml m m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ respectivement (Salame, 1986). Les films d'HPMC sont moins perméables à l'oxygène que les films de polyéthylène basse densité mais, ils ont une perméabilité comparable à celle du polyéthylène de haute densité.

Nous avons aussi déterminé la perméabilité à l'oxygène des films de polyéthylène téréphtalate (PET) à 23°C et 50% d'RH. Elle est de $1,08 \times 10^{-12}$ ml m m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹. La perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC a le même ordre de grandeur que les films de PET. Cela peut nous permettre de classer les films d'HPMC parmi les polymères ayant de bonnes propriétés barrières à l'oxygène.

Les films d'HPMC plastifiés avec de glycérol ont une perméabilité à l'oxygène moins importante que celle des films n'ayant pas de glycérol (Figure 19). Les molécules de glycérol ajoutées à la solution filmogène forment des liaisons hydrogènes avec l'HPMC qui ne peuvent pas être rompues lors de l'hydratation. Ces liaisons ont conduit à une diminution de la mobilité des chaînes d'HPMC et une diminution globale de la mobilité du système qui réduit la diffusion de l'oxygène au travers des films d'HPMC (Porter, 1980 ; Gaudin et al., 1999). De même, la solubilité de l'oxygène dans la matrice d'HPMC a été réduite en présence de glycérol (Koch et al., 1963 ; Müller 1912). La diminution simultanée des coefficients de diffusion et de solubilité conduit à une baisse de la perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC plastifiés avec 15 et 30% de glycérol.

Nos résultats sont en accord avec ceux de Gaudin et al., (1999) qui ont mentionné une diminution de la perméabilité à l'oxygène des films à base d'amidon lorsque le sorbitol a été ajouté comme plastifiant à une concentration de 16% (m/m film).

La diminution de la perméabilité à l'oxygène des films contenant faibles concentrations de plastifiants semble avoir un intérêt potentiel dans les domaines d'application des emballages et des enrobages alimentaires.

La perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC augmente avec l'humidité relative. Cette augmentation est plus importante pour les films plastifiés avec 30% de glycérol (Figure 19). Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles de l'HPMC et/ou avec du glycérol (§I.5.1.) Ces interactions sont associées par une augmentation du volume libre intermoléculaire et par la suite par une augmentation de la mobilité des chaînes moléculaires. Ceci facilite la diffusion de l'oxygène au travers des films (Lieberman et Guilbert 1973). La forte augmentation de la perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC avec 30% de glycérol, aux fortes humidités relatives (> 56%), s'explique par la formation des clusters de molécules d'eau et par les interactions entre les molécules d'eau et le glycérol (3^{ème} phase §I.5.1.).

I.7. Propriétés mécaniques des films d'HPMC

Les performances mécaniques d'un matériau sont données par la résistance mécanique mesurée par la force ou la contrainte maximale à la rupture, le module d'élasticité exprimé par le module d'Young et le caractère plastique exprimé par le pourcentage d'allongement qui représente la capacité de films à se déformer sans déchirer.

Les propriétés mécaniques des films comestibles dépendent du type de matériaux filmogènes et leur capacité à former une structure cohésive. Cette cohésion résulte de la formation de liaisons fortes entre les chaînes du polymère et dépend en particulier de la force d'interaction moléculaire, de la géométrie, de la distribution des masses moléculaires et de la position de ses groupements latéraux. Les propriétés mécaniques sont également liées aux conditions de fabrication des films et notamment de la nature du solvant, de la vitesse d'évaporation du solvant et la technique d'obtention de films (Guilbert *et al.*, 1996).

Sur la figure 20 sont présentées les courbes Force-Déformation des films à base d'HPMC avec et sans glycérol préconditionnés à 56% d'humidité relative et à 30°C pendant 48 heures. Les propriétés mécaniques des films d'HPMC sont caractérisées par des relations force-déformation non linéaires notamment en présence de glycérol. Cette caractéristique est typique d'un comportement rhéologique viscoélastique (Calzada et Peleg, 1987, Peleg *et al.*, 1979a).

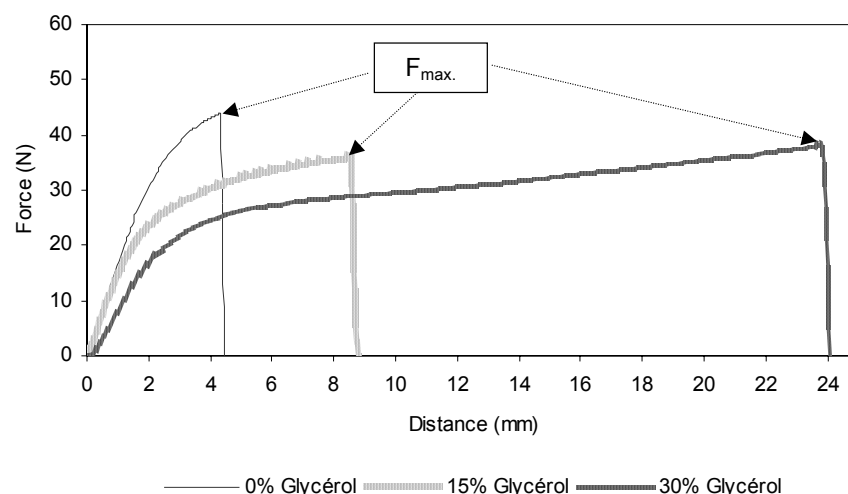


Figure 20 : Courbes Force-Déformation des films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) préconditionnés à 56% d'humidité relative et à 30°C en fonction de la teneur en glycérol.

L'épaisseur des films joue un rôle important sur la force maximale nécessaire à la rupture, pour un même niveau de déformation, la force maximale à la rupture des films augmente avec leur épaisseur. Pour comparer les propriétés mécaniques des films en fonction de la teneur en glycérol, nous avons calculé la résistance mécanique (R_m) à la rupture en divisant la force maximale par la surface de section comme cela a été fait précédemment par Gennadios et *al.*, (1993a) et Park et *al.*, (1993). Le tableau 20 présente la résistance mécanique (R_m), le module élastique « module d'Young » (ME) et le pourcentage d'allongement (E) des films HPMC en fonction de leur teneur en glycérol.

Tableau 20 : Résistance mécanique (Rm), module élastique (ME) et pourcentage d'allongement (E) à la rupture des films d'HPMC, avec ou sans glycérol, préconditionnés à 56% d'humidité relative et à 30°C.

Composition des films	Rm (MPa)	ME (MPa)	E (%)
HPMC	58,4 ± 4 ^a	3460,6 ± 181 ^a	3,4 ± 1 ^c
HPMC+15% Gly.	38,0 ± 2 ^b	2015,9 ± 224 ^b	7,6 ± 3 ^b
HPMC+30% Gly.	34,1 ± 2 ^c	1193,8 ± 99 ^c	16,1 ± 1 ^a

Les valeurs présentées sont la moyenne de 10 répétitions suivies de leurs écarts types. Les valeurs d'une même colonne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes (p=5%).

L'élaboration de films plastifiés avec du glycérol se traduit par une diminution de la résistance mécanique à la rupture, de l'élasticité et par une augmentation du pourcentage d'allongement. La résistance mécanique à la rupture des films d'HPMC sans glycérol est réduite de 35 et 42% et l'élasticité de 42 et 66% pour les films plastifiés avec 15 et 30% du glycérol respectivement. Alors que, le pourcentage d'allongement des films plastifiés avec 15 et 30% du glycérol est multiplié par de 2,25 et 4,7 respectivement comparés aux films sans glycérol (Tableau 20).

La résistance mécanique des films d'HPMC sans glycérol est similaire à celle trouvée par Okhamafe et York (1983) (55 MPa). Porter (1980) a trouvé que la résistance mécanique à la rupture des films d'HPMC est égale à 42 MPa. Cette différence est due au mode de fabrication des films. La vaporisation des solutions filmogènes sur des plaques donne des films moins cohésifs et moins résistants aux chocs mécaniques que ceux fabriqués par l'étalement des solutions filmogènes en couche mince « casting ».

L'hydroxypropylméthylcellulose est un polymère partiellement cristallin. Le mode d'interaction du glycérol avec l'HPMC implique une formation de liaisons hydrogènes dans les zones amorphes. La diminution de la résistance mécanique, du module d'élasticité et l'augmentation du pourcentage d'allongement des films à la rupture sont dues à l'effet plastifiant de l'eau. En effet, avant d'effectuer le test de mesure des propriétés mécaniques, les films d'HPMC ont été préconditionnés à humidité relative 56% à 30°C. Aux humidités relatives supérieures à 60%, les isothermes de sorption des films d'HPMC avec différentes teneurs en glycérol, montrent que la teneur en eau des films augmente fortement avec l'accroissement de l'humidité relative (Figures 14 et 15). Les molécules d'eau forment des liaisons d'hydrogène avec les groupements polaires (OH⁻) d'HPMC et/ou de glycérol

(§I.5.1.). Ceci augmente l'espace entre les chaînes, Ce qui peut modifier les propriétés mécaniques des films d'HPMC (Poliks et Schaefer, 1990 ; Clark *et al.*, 1988).

Pour évaluer les propriétés fonctionnelles des films d'HPMC par rapport à celles des films plastiques, le tableau 21 présente une comparaison des propriétés mécaniques et barrières entre les films d'HPMC et celles des films à base de polyéthylène basse densité (PEBD).

Les films à base d'HPMC ont une résistance à la rupture 4 fois plus importante que celle des films à base PEBD. Ils sont moins déformables de 100 fois que les emballages de PEBD et leur résistance au transfert de l'oxygène est 2-7 fois plus importante que celle des films de PEBD. Toutefois, la perméabilité à la vapeur d'eau de films d'HPMC reste 100 fois plus élevée que celle d'un film de polyéthylène basse densité (PEBD).

Tableau 21 : Comparaison des propriétés fonctionnelles entre les films à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) et de polyéthylène basse densité (PEBD).

Film	Propriétés barrières		Propriétés mécaniques	
	P_{H_2O} ($\times 10^{-10}$ g m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	P_{O_2} ($\times 10^{-12}$ ml m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	Rm (MPa)	Elongation (%)
HPMC ^a	0,45 - 2,63*	4,19 - 5,85*	58,4 ± 4**	3,4 ± 1**
PEBD ^b	0,006	11,32 - 37,72	13,1 - 17,6	100 - 965

a cette étude, * mesurées à 30°C et aux différentes HR, ** mesurées à 30°C et à 56% d'HR ; *b* polyéthylène basse densité (Encyclopedia Modern Plastics, 1989).

La perméabilité à la vapeur d'eau des films comestibles peut être réduite par l'inclusion des substances hydrophobes dans la matrice de polymère (Krochta, 1992 ; Torres, 1994).

Pour cela, des films composites à base d'HPMC et de diverses substances hydrophobes ont été élaborés à partir d'émulsion. Les effets de la nature et de l'état physique de la phase dispersée sur la caractérisation et les propriétés fonctionnelles des films émulsionnés feront l'objet de la deuxième partie de résultats et discussion.

II. Etude et caractérisation des films composites d'HPMC

Des films obtenus à partir d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) sont transparents, rigides, totalement solubles dans l'eau et possèdent des propriétés fonctionnelles intéressantes. Néanmoins, dans l'ensemble, leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau restent médiocres par rapport à celles des emballages plastiques.

Pour améliorer les performances barrière à la vapeur d'eau des films d'HPMC, des différentes matières grasses ont été testées afin d'étudier l'influence de leur incorporation dans le réseau d'HPMC sur les caractéristiques physiques et la microstructure des films puis, d'étudier l'effet de l'état physique de la phase dispersée sur les performances fonctionnelles mécaniques et barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène des films émulsionnés sous différentes conditions expérimentales à une température de 30°C et à différentes humidités relatives.

II.1. Microstructure des films émulsionnés d'HPMC

Les observations microscopiques de la surface et de la tranche des films permettent de mieux comprendre la structure des films émulsionnés après séchage. Sur la figure 21 sont présentées les micrographies de la surface et de la tranche des films émulsionnés d'HPMC avec de l'huile de lin (a, b), de l'huile de palme (c, d) et de la cire de paraffine (e, d).

Les micrographes des films émulsionnés avec l'huile de lin montrent des globules de différentes tailles. Ces globules sont repartis de manière homogène sur la surface et au sein du réseau d'HPMC (Figure 21 a et b). L'huile de lin est une huile riche en acides gras insaturés et est liquide à la température ambiante dont son point de fusion est de -32°C (Tableau 22). L'inclusion de l'huile de lin dans la matrice d'HPMC se présente sous forme des petites gouttelettes « vésicules » emprisonnées « enrobées » par les chaînes de l'HPMC.

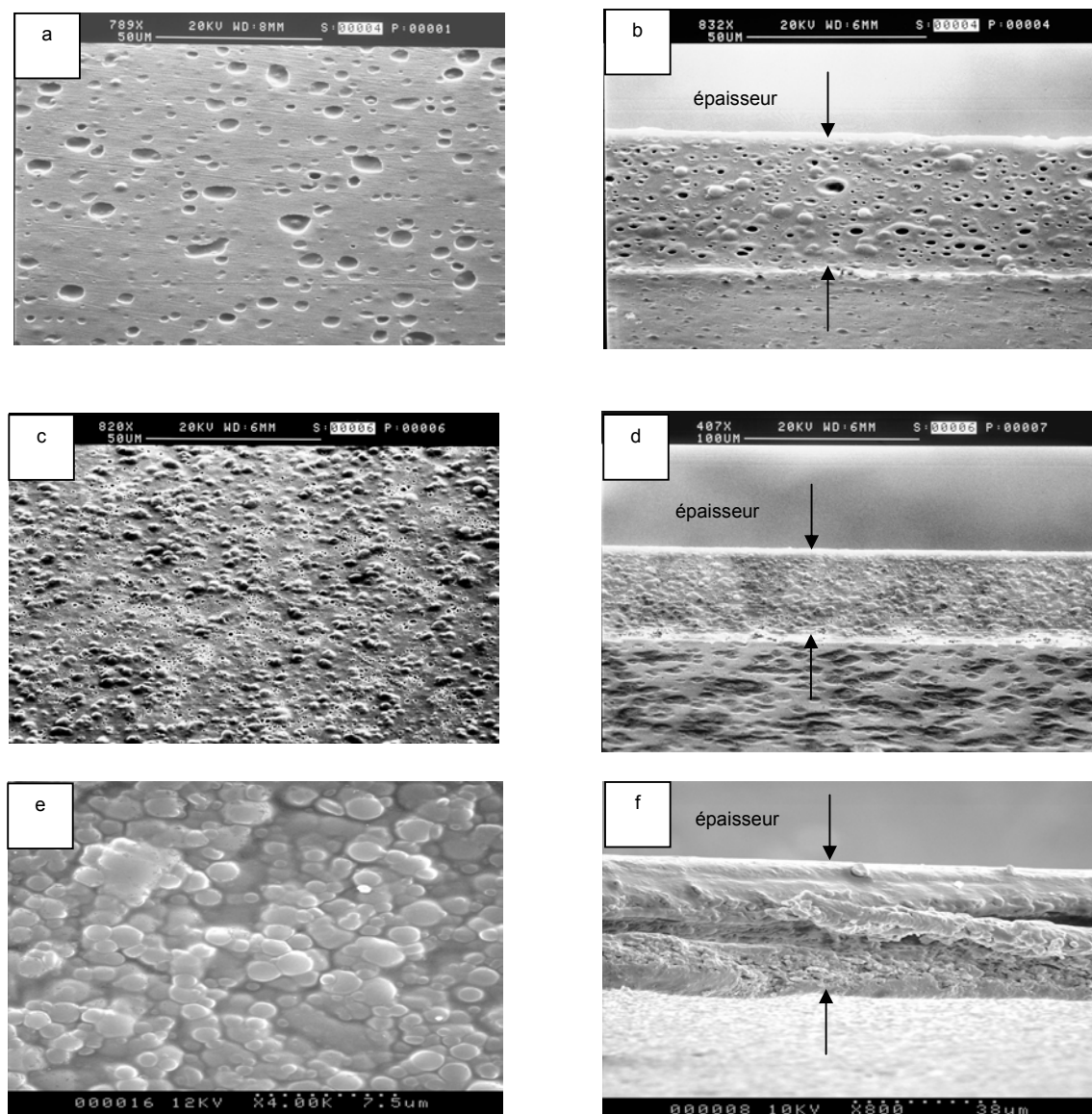


Figure 21 : Micrographes de la surface (colonne gauche) et de la tranche (colonne droite) des films émulsionnés d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) avec de l'huile de lin (a, b), avec de l'huile de palme (c, d) et avec de la cire de paraffine (e, f), avec grossissement de x400 (d), x800 (a, b, c, f), x4000 (e).

Les images microscopiques des films émulsionnés avec de l'huile de palme montrent des petits globules, agrégés ou non, repartis autant à la surface que dans la matrice des films d'HPMC (Figure 24 c et d). L'huile de palme est un mélange d'acides gras saturés et insaturés (Tableau 22). Les acides gras saturés cristallisent plus rapidement que les acides gras insaturés. Cette différence dans la vitesse de cristallisation de la phase lipidique peut expliquer la structure hétérogène des films émulsionnés avec de l'huile de palme.

Tableau 22 : Composition de l'huile de lin et de l'huile de palme en acides gras.

Composition en acides gras (g/100g huile)		Huile de lin	Huile de palme
Myristique	C14 : 0	0	0,98 ± 0,01
Palmitique	C16 : 0	5,13 ± 0,02	41,13 ± 0,09
Stéarique	C18 : 0	2,72 ± 0,01	4,57 ± 0,07
Oléique	C18 : 1n9	13,58 ± 0,01	34,36 ± 0,44
Linoléique	C18 : 2n6	13,80 ± 0,08	8,84 ± 0,02
Linolénique	C18 : 3n3	58,56 ± 0,02	0
Densité à 20°C		0,930 à 0,935	0.890 – 0.905

Les micrographes des films émulsionnés avec de la cire de paraffine montrent des petits globules de la cire repartis sur la surface (Figure 21e). La cire de paraffine est alcane constitué des longues chaînes saturées de carbone, son point de fusion est de l'ordre de 62°C. Les particules de la cire se cristallisent rapidement dans la matrice d'HPMC au cours du séchage. Ce qui fait les globules de la cire se coagulent et forment des espaces entre les chaînes du polymère (Figure 21b).

La structure des films émulsionnés dépend d'une part de l'état physique des substances hydrophobes dispersées dans le réseau de polymère ; et d'autre part des conditions de séchage et plus précisément de la température. La répartition homogène des globules lipidiques autant à la surface que dans la structure montre que les solutions filmogènes contenant des matières grasses n'ont pas été déstabilisées au cours de séchage. En effet, les films émulsionnés ont été séchés à 30°C et à 40% d'humidité relative. Ces conditions de séchage ne semblent pas favoriser la migration des lipides vers la surface des films et former des films avec une structure proche de celle d'un film bicouche.

II.2. Caractérisations physiques des films émulsionnés d'HPMC

Un des facteurs critiques des emballages destinés à l'industrie alimentaire, est sa caractéristique optique (Yang et Paulson, 2000). Des films transparents n'ayant pas de couleur et d'odeur sont recherchés. Notamment, dans les cas où ces emballages sont destinés à

enrober des fruits et légumes pour améliorer leur apparence et également leur préservation au cours du stockage (Quezada-Gallo et *al.*, 2000). Les caractéristiques de la couleur des films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) en fonction de la nature de la matière grasse sont présentées dans le tableau 23.

Tableau 23 : Couleur des films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) en fonction de la nature de la phase dispersée..

Composition des films	L*	a*	b*	ΔE^{*ab}	Opacité (%)
HPMC homogènes	94,33 $\pm$ 0,12 ^a	0,66 $\pm$ 0,01 ^d	0,10 $\pm$ 0,01 ^d	0,48 $\pm$ 0,04 ^d	34,57 $\pm$ 0,15 ^d
HPMC émulsionnés avec huile de lin	94,17 $\pm$ 0,06 ^b	-1,65 $\pm$ 0,03 ^b	3,21 $\pm$ 0,11 ^b	3,72 $\pm$ 0,12 ^b	35,18 $\pm$ 0,07 ^c
HPMC émulsionnés avec huile de palme	92,24 $\pm$ 0,18 ^d	-2,49 $\pm$ 0,10 ^a	18,14 $\pm$ 1,17 ^a	18,75 $\pm$ 1,25 ^a	39,67 $\pm$ 0,26 ^b
HPMC émulsionnés avec cire de paraffine	93,61 $\pm$ 0,12 ^c	-0,78 $\pm$ 0,01 ^c	1,53 $\pm$ 0,05 ^c	2,08 $\pm$ 0,06 ^c	36,68 $\pm$ 0,08 ^a

Les valeurs sont la moyenne de 9 répétitions suivies de leurs écarts types ; a-d : les valeurs d'une même colonne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes ($\rho=5\%$).

L'incorporation des substances hydrophobes dans la matrice d'HPMC provoque une diminution de la luminance des films ce qui se traduit par une augmentation de leur opacité (Quezada-Gallo et *al.*, 2000). Cette opacité est due à la réflexion de la lumière par les gouttelettes de matière grasse dispersées dans la matrice continue d'HPMC (Yang et Paulson, 2000).

Comparés aux films homogènes d'HPMC, les films émulsionnés ont une teinte blanche ou jaune. Ceci conduit à un écart de la couleur entre les films émulsionnés d'HPMC et celle d'une référence blanche. Cet écart est dû à la couleur initiale caractéristique de chaque substance hydrophobe qui dépend du mode d'extraction et du mode de raffinage pour obtenir ces lipides. L'huile de lin a une couleur jaune moins foncée que celle de l'huile de palme (huile riche en β -carotène) et la cire de paraffine a une couleur blanche légèrement jaunâtre.

Les films émulsionnés avec l'huile de palme sont plus opaques que ceux émulsionnés avec de l'huile de lin et de la cire de paraffine (Tableau 23). Ceci peut être expliqué par la taille des

particules de la phase dispersée, plus la taille des globules est importante, plus l'opacité de l'émulsion est importante (Quezada-Gallo et *al.*, 2000 ; Hernandez et Baker, 1991).

De plus, l'inclusion de la matière grasse dans le réseau d'HPMC a conduit à une augmentation de l'épaisseur des films émulsionnés comparés à celle des films non émulsionnés. Le tableau 24 présente l'épaisseur, la quantité de matière grasse par unité de surface et la densité volumique des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) en fonction leur composition en matière grasse incorporée.

La présence de matière grasse augmente la viscosité des solutions filmogènes d'HPMC en émulsion, ce qui conduit à une augmentation de l'épaisseur des films obtenus (Cisneros-Zevallos, 1998). La nature de la matière grasse dispersée n'a aucune influence significative sur l'épaisseur des films émulsionnés d'HPMC.

Tableau 24 : Epaisseur, densité de surface et masse volumique des films d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) en fonction de leur composition en matière grasse (20°C, 50%d'RH).

Composition des films	Épaisseur (μm)	Densité de surface (g m ⁻²)	Masse volumique (Kg m ⁻³)
HPMC homogènes	27,2 ± 2,6 ^b	29,9 ± 2,52 ^b	1125,1 ± 16,7 ^a
HPMC émulsionnés avec huile de lin	48,7 ± 3,2 ^a	53,77 ± 3,6 ^a	1109,0 ± 7,3 ^a
HPMC émulsionnés avec huile de palme	47,8 ± 6,7 ^a	47,53 ± 2,8 ^a	1057,0 ± 44,4 ^a
HPMC émulsionnés avec cire de paraffine	52,1 ± 3,6 ^a	50,17 ± 1,54 ^a	951,9 ± 17,8 ^b

Les valeurs sont la moyenne de 4 répétitions suivies de leurs écarts types ; a-b : les valeurs d'une même colonne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes (p=5%).

L'inclusion de la cire de paraffine dans la structure des films d'HPMC conduit à une diminution significative de la densité volumique des films comparés aux films homogènes d'HPMC, alors que l'addition de l'huile de lin et de l'huile de palme n'ont aucun effet significatif sur la densité volumique des films émulsionnés d'HPMC. Cette différence est due à la différence de la densité de substances hydrophobes incorporées. La cire de paraffine a une densité (approximative à 0,9 kg m⁻³) inférieure à celle de l'huile de lin et celle de l'huile de palme (Tableau 22).

II.3. Propriétés mécaniques des films émulsionnés d'HPMC

Les emballages d'hydroxypropylméthylcellulose et plus généralement les emballages alimentaires doivent présenter un bon compromis entre l'élongation et la résistance mécanique. En effet, ils doivent supporter le procédé d'emballage, les stress externes (transport, manutention) et plus spécifiquement pour les emballages comestibles, ils doivent être fins et souples afin d'être imperceptibles pendant la consommation.

Le tableau 25 présente les propriétés mécaniques des films émulsionnés à base d'HPMC préconditionnés à 56% d'humidité relative et à 30°C comparés aux films d'HPMC non émulsionnés. Lorsque les substances hydrophobes sont incorporées dans la matrice d'HPMC, la résistance à la rupture et le module d'élasticité des films sont significativement diminués. Cet effet négatif s'explique par la diminution de la cohésion entre les chaînes d'HPMC et aux faibles interactions entre les molécules de lipides (apolaires) et le polymère (polaire).

Tableau 25 : Résistance mécanique (Rm), module élastique (ME) et pourcentage d'allongement (E) à la rupture des films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) préconditionnés à 56% d'humidité relative et à 30°C comparés à ceux des films d'HPMC homogènes.

Composition des films	Rm (MPa)	ME (MPa)	E (%)
HPMC homogènes	58,4 ± 4 ^a	3460,6 ± 181 ^a	3,4 ± 1 ^b
HPMC émulsionnés avec huile de lin	39,5 ± 2 ^b	2560,3 ± 142 ^b	3,4 ± 1 ^b
HPMC émulsionnés avec huile de palme	38,7 ± 3 ^b	2123,1 ± 189 ^c	5,2 ± 1 ^a
HPMC émulsionnés avec cire de paraffine	26,0 ± 4 ^c	1450,4 ± 114 ^d	2,8 ± 1 ^c

Les valeurs sont la moyenne de 10 répétitions suivies de leurs écarts types ; a-d : les valeurs d'une même colonne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes ($\rho=5\%$).

L'addition de matière grasse affecte également l'élongation des films à la rupture de façon différente. L'incorporation de l'huile de lin n'a aucune influence sur l'extensibilité de ces films. Cependant, une augmentation significative de l'élongation des films est observée quand l'huile de palme est ajoutée. L'huile de palme s'est intercalée entre les chaînes d'HPMC ce qui se traduit par une augmentation de l'espace intermoléculaire. Ainsi, L'huile de palme est

une huile semi liquide à la température ambiante, sa présence dans la matrice entraîne la lubrification des chaînes d'HPMC (Quezada-Gago et *al.*, 2000). Ce qui provoque par conséquent un accroissement du pourcentage d'élongation. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Shellhammer et Krochta (1997b). Ces auteurs ont observé une augmentation de l'élongation à la rupture des films à base de protéines de lactosérum avec une augmentation de la fraction de matière grasse laitière incorporée. Ils ont expliqué ce phénomène par l'effet plastifiant des triglycérides insaturés et ceux de faible masse molaire présents dans la matière grasse laitière.

L'incorporation de la cire de paraffine dans le réseau d'HPMC altère les propriétés mécaniques des films. Ceci se traduit par une diminution significative de la résistance mécanique, l'élasticité et le pourcentage d'élongation (Tableau 25). L'ajout de la cire de paraffine dans la matrice d'HPMC diminue les interactions de type HPMC-HPMC en provoquant des discontinuités dans le réseau de polymère (Yang et Paulson, 2000). Ainsi, Dans une étude précédente, Gontard et *al.* (1994) ont montré que l'addition de lipides diminue significativement la force à la rupture et l'élongation de films à base de protéines. Plus le point de fusion des lipides est élevé, plus les propriétés mécaniques des films obtenus à partir d'émulsion sont réduites.

II.4. Propriétés barrières à la vapeur d'eau des films émulsionnés d'HPMC

Du fait du caractère hydrophile de l'HPMC, riche en groupement hydroxyles libres, pouvant interagir avec les molécules d'eau, l'influence de l'incorporation de différents composés hydrophobes sur la perméabilité à la vapeur d'eau a été évaluée.

Le tableau 26 présente l'effet de l'état physique de la matière grasse (huile de lin, huile de palme et de cire de paraffine) pour une teneur de 30% (m/m HPMC) sur la perméabilité à la vapeur d'eau mesurée à 30°C et à deux gradients d'humidité relative 0-43 et 0-56%. Ces conditions expérimentales, permettent de simuler le comportement du film dans des conditions rencontrées pour la conservation des aliments.

Tableau 26 : Perméabilité à la vapeur d'eau de films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) mesurée à 30°C et à deux gradients d'humidité relative (0-43%) et (0-56%).

HR _{in.} -HR _{ex.} (%)	P _{H₂O} (x10 ⁻¹¹ g m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)			
	HPMC homogènes	HPMC émulsionnés avec huile de lin	HPMC émulsionnés avec huile de palme	HPMC émulsionnés avec cire de paraffine
0-43	2,08 ± 0,3 ^b	2,62 ± 0,5 ^{ba}	3,39 ± 0,8 ^a	3,14 ± 0,3 ^a
0-56	4,11 ± 0,4 ^b	4,46 ± 0,5 ^b	6,18 ± 0,4 ^a	4,04 ± 0,1 ^b

Les valeurs sont la moyenne de 4 répétitions suivies de leurs écarts types ; a-b : les valeurs d'une même ligne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes (p=5%).

II.4.1. Influence de l'humidité relative sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films émulsionnés à base d'HPMC

La perméabilité à la vapeur d'eau des films avec et sans matière grasse augmente lorsque le gradient d'humidité relative change de 0-43 à 0-56%. Les groupements hydroxyles (OH⁻), présents initialement dans les chaînes d'HPMC, interagissent avec les molécules d'eau en formant des liaisons hydrogènes. Ces interactions augmentent l'espace libre intermoléculaires ce qui rend les chaînes plus mobiles et la vitesse de diffusion des molécules d'eau au travers de film plus rapide. Avec l'augmentation de l'humidité relative, la quantité des molécules d'eau absorbées par les films d'HPMC avec et sans matière grasse augmente. Cela se traduit par une augmentation de la teneur en eau des films et donc du coefficient de solubilité (S). Etant donné que la perméabilité est le produit du coefficient de diffusion (D) et celui de solubilité (S), l'augmentation de ces coefficients entraîne une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau des films (Gennadios et *al.*, 1994).

II.4.2. Influence de la nature de la matière grasse dispersée dans le réseau des films émulsionnés d'HPMC

Pour le gradient d'HR 0-43%, la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC émulsionnés est significativement plus importante que celle des films d'HPMC homogènes (Tableau 26). Alors que, pour le gradient d'HR 0-56%, les perméabilités à la vapeur d'eau des films émulsionnés avec de l'huile de lin et de la cire de paraffine ne sont pas significativement différentes de celles des films d'HPMC homogènes. Les films émulsionnés avec l'huile de palme sont les films les moins barrières à la vapeur d'eau (Tableau 26).

La présence de matière grasse n'a pas amélioré les performances barrière à la vapeur d'eau. Ceci peut s'expliquer par le fait que la perméabilité à la vapeur d'eau des films comestibles augmente quand leur épaisseur augmente (Kester et Fennema, 1986 ; Greener et Fennema, 1989 ; Martin-Polo et *al.*, 1992). L'épaisseur des films émulsionnés (49-52 μm) est 2 fois plus importante que ceux des films non émulsionnés (27 μm). Pour ne pas prendre en compte l'effet de l'épaisseur sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films d'HPMC émulsionnés, nous avons calculé le flux de transfert de vapeur d'eau au travers de films d'HPMC (Tableau 27).

Tableau 27 : Flux de vapeur d'eau au travers de films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) pour des gradients d'humidité relative de 0-43 et 0-56% et à 30°C comparés aux films d'HPMC homogènes.

HR _{in.} -HR _{ex.} (%)	Flux de vapeur d'eau ($\text{g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$)			
	HPMC homogènes	HPMC émulsionnés avec huile de lin	HPMC émulsionnés avec huile de palme	HPMC émulsionnés avec cire de paraffine
0-43	106,00 $\pm$ 6,5 ^a	83,62 $\pm$ 9,0 ^b	89,67 $\pm$ 6,3 ^{bc}	97,69 $\pm$ 4,0 ^{ac}
0-56	273,33 _a $\pm$ 16,4	185,58 $\pm$ 11,05 ^c	243,96 $\pm$ 6,9 ^b	164,26 $\pm$ 11,8 ^d

Les valeurs sont la moyenne de 4 répétitions suivies de leurs écarts types ; a-b : les valeurs d'une même ligne ayant la même lettre ne sont pas significativement différentes ($p=5\%$).

Comparés aux films homogènes d'HPMC, le flux de vapeur d'eau a significativement réduit, cette baisse est plus importante pour le gradient d'humidité relative de 0-56% que celui de 0-43%.

Des différents modèles ont été proposés pour comprendre l'influence de la phase dispersée sur le transfert de vapeur d'eau au travers des films émulsionnés (Krochta, 1990). Ces modèles sont appelés « micro-vides » et « tortuosité-interaction. ».

- Dans le modèle « micro-vides », les molécules d'eau passent par les micros pores qui se forment à l'interface entre les phases continue et la phase dispersée au cours du séchage des films. Ces micros pores (fractures) sont dus aux faibles interactions entre les deux phases continue (HPMC) et dispersée (lipide). Il en résulte une discontinuité du réseau d'HPMC en formant une matrice moins cohésive accompagnée par une dégradation des propriétés mécaniques.

- Dans le modèle « tortuosité-interaction », il est présumé que la présence d'un grand nombre de particules uniformément réparties dans la matrice augmente le chemin à parcourir par une molécule d'eau diffusant dans le film (tortuosité). Ce modèle considère également que les interactions entre la phase dispersée et la phase continue. Plus les interactions macromolécules sont importantes, plus la phase continue s'immobilise à l'interface lipide-polysaccharide. Il en résulte un réseau plus ordonné et réticulé avec une perméabilité plus faible (McHugh et Krochta, 1994a ; Fairley et *al.*, 1997 ; Pérez-Gago et Krochta, 2001).

La richesse de l'huile de lin en acides gras insaturés et son état physique à la température ambiante nous permet de considérer que cette huile a le degré de polarité le plus important parmi les trois substances hydrophobes utilisées. Cette polarité nous permettrait de supposer une formation des liaisons avec les chaînes d'HPMC plus fortes que celles formées entre les molécules d'HPMC et l'huile de palme et de la cire de paraffine. Ces interactions fortes a été traduites par des immobilisation des chaînes d'HPMC à l'interface HPMC-huile de lin et par conséquence une diminution de la diffusion des molécules d'eau au travers des films émulsionnés avec de l'huile de lin.

Les propriétés mécaniques des films émulsionnés avec de la cire de paraffine sont altérées, mais ces films sont les films les plus résistants au transfert à la vapeur d'eau notamment pour le gradient d'humidité relative 0-56%. Ceci est dû à l'hydrophobie et la morphologie des cristaux (orthorhombique) de la cire de paraffine. Ce qui est en accord avec les travaux de Kester et Fennema, (1986), Greener et Fennema (1989) et Martin-Polo et *al.*, (1992) qui ont montré que les films comestibles contenant de la cire peuvent limiter le transfert à la vapeur d'eau mais ces films composites sont cassants et plus épais comparés aux films n'ayant pas de la cire.

Pour les films émulsionnés avec de l'huile de palme, la microstructure hétérogène et son effet plastifiant entraîne une augmentation du pourcentage d'élongation des films (Tableau 24) et des faibles propriétés barrières à la vapeur d'eau.

II.5. Propriétés barrières à l'oxygène des films émulsionnés d'HPMC

Peu d'études ont été menées sur le transfert de l'oxygène au travers des films à base d'hydrocolloïdes en fonction de la nature de matière grasse dispersée dans la matrice de polymère. Blanck (1962, 1972) a montré dans son étude que les films fabriqués à partir des

acides gras, des alcools ou encore à base des esters saturés ayant une chaîne carbonée linéaire (au moins 16 atomes de carbone) sont les films les plus résistants au transfert d'oxygène. DeGien *et al.*, (1968) et Jain (1972) ont démontré que la perméabilité à l'oxygène des films lipidiques augmente quand le degré d'insaturation et le branchement des chaînes carbonées augmentent et la longueur des chaînes diminue. Ceci est attribué à la réduction des interactions van der Waals entre les chaînes adjacentes d'acyle ce qui conduit à une augmentation de la mobilité des chaînes et puis une augmentation de la diffusion de l'oxygène au travers de films. Kester et Fennema, (1989c) ont étudié l'effet de la nature de la matière grasse appliquée sur un papier filtre polaire (W50). Ils ont trouvé que la morphologie de la matière grasse a un rôle important sur la diffusion d'oxygène au travers des films à base de lipides. La figure 22 présente l'influence de l'humidité relative sur la perméabilité à l'oxygène des films émulsionnés d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à 30°C comparés à des films homogènes d'HPMC.

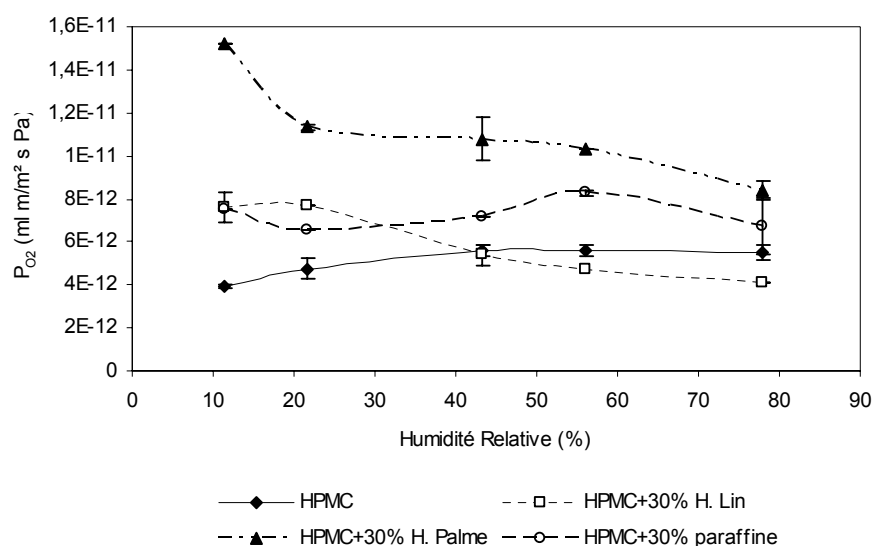


Figure 22 : Influence de l'humidité relative sur la perméabilité à l'oxygène des films émulsionnés à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) à 30°C.

Les films émulsionnés avec de l'huile de palme et de la cire de paraffine sont plus perméables à l'oxygène que les films homogènes. Le transfert à l'oxygène au travers des films émulsionnés avec de l'huile de lin dépend de l'humidité relative à laquelle l'analyse a été faite. Aux humidités relatives inférieures à 40%, la perméabilité à l'oxygène des films d'HPMC émulsionnés est plus élevée que celle des films d'HPMC homogènes. Au delà de

40% d'HR, les films émulsionnés avec de l'huile de lin sont les films les plus résistants au transfert d'oxygène au travers des films d'HPMC. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Genadios et *al.*, (1993), de Ayranci et Tunc (2003) et plus récemment de Bertin et *al.*, (2005) qui ont mentionné que l'addition de substance hydrophobes à des films comestibles augmente leur perméabilité à l'oxygène.

En effet, la perméabilité des films d'HPMC à l'oxygène est le produit du coefficient de la solubilité et celui de la diffusion de l'oxygène au travers ces films. L'incorporation des substances hydrophobes au sein du réseau de polymère augmente son caractère hydrophobe. Puisque l'oxygène est une substance hydrophobe, les molécules d'oxygène s'adsorbent préférentiellement sur les substances hydrophobes dispersées dans la matrice d'HPMC. Ainsi, La morphologie des cristaux a un rôle important sur la diffusion de l'oxygène au travers des films émulsionnés d'HPMC. Les cristaux orthorhombiques caractéristiques de la cire de paraffine sont plus compacts et denses que ceux hexagonaux caractéristiques de l'huile de palme. Il en résulte que la diffusion de l'oxygène au travers des films émulsionnés avec de la cire de paraffine est plus difficile que ceux émulsionnés avec de l'huile de palme. Ce qui explique l'efficacité barrière à l'oxygène des films émulsionnés avec de la cire de paraffine comparés aux ceux émulsionnés avec de l'huile de palme (Figure 22).

La perméabilité à l'oxygène des films émulsionnés dépend également de l'humidité relative (Figure 22). Pour les films émulsionnés avec l'huile de palme, la perméabilité à l'oxygène diminue brusquement avec lorsque l'humidité relative augmente de 11 à 20%. Au-delà, la perméabilité à l'oxygène diminue faiblement avec l'humidité relative. Par contre les films émulsionnés avec de la cire de paraffine ont une perméabilité à l'oxygène quasi invariable avec l'humidité relative. Pour des humidités relatives supérieures à 40%, la perméabilité à l'oxygène des films émulsionnés avec l'huile de lin est moins inférieure à celle des films homogènes. En effet, au cour d'hydratation des films émulsionnés, les molécules d'eau adsorbées (par la phase continue) se positionnent à l'interface HPMC-lipide en formant des liaisons hydrogènes avec les groupement hydroxyles de l'HPMC (§I.5.1.). Ces liaisons se traduisent par un gonflement du réseau. De ce fait, le volume de micro pores présents dans la matrice diminue ce qui se traduit par une diminution de la diffusion de l'oxygène à travers les films.

Conclusion et Perspectives

Conclusion et Perspectives

Ce travail a porté sur la fabrication et la caractérisation des films comestibles à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). Les objectifs initiaux étaient d'explorer le potentiel filmogène de l'HPMC et de mieux comprendre les mécanismes et les facteurs intervenant lors des transferts de matière à travers un film à base de polysides. Les connaissances acquises lors de cette étude nous ont permis de mieux comprendre l'influence de la concentration et la composition des solutions filmogènes sur la structure et les propriétés fonctionnelles des films à base d'HPMC.

Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié des films homogènes à base d'HPMC avec différentes concentrations en glycérol. Nous avons obtenu des films lisses, transparents ayant une bonne cohésion sans défauts visuels. La réticulation des chaînes d'HPMC au cours du séchage semble être favorable pour obtenir une répartition homogène du glycérol dans le réseau de film. Ceci s'explique par le fait que le glycérol, petite molécule hydrophile, s'intercale entre les chaînes du polymère et forme des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles de l'HPMC. Ces liaisons conduisent à une diminution de la mobilité des chaînes de l'HPMC. D'autre part, la présence du glycérol a augmenté le caractère hydrophile des films. Il en résulte une augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau et une diminution de la perméabilité à l'oxygène. Ces propriétés sont fonction de l'état d'hydratation des films.

Nous avons démontré que l'humidité relative a un effet important sur les performances barrière à la vapeur d'eau des films d'HPMC. En effet, la présence de glycérol dans le réseau du polymère favorise l'adsorption des molécules d'eau. A une humidité relative donnée, plus la concentration du glycérol est élevée, plus la teneur en eau des films est importante. Les molécules d'eau adsorbées forment des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles de l'HPMC (polymère-eau) et/ou avec le glycérol (glycérol-eau) ou encore entre les molécules d'eau elles-mêmes. Ceci engendre une augmentation de l'espace libre entre les chaînes du polymère et facilite la diffusion des molécules d'eau à travers les films.

De même, l'humidité relative et la concentration de glycérol ont un effet important sur les propriétés mécaniques des films d'HPMC. Les films plastifiés sont moins résistants à la rupture mais ils sont plus déformables.

Les propriétés barrière à l'oxygène et les propriétés mécaniques de ces films sont comparables à celles des emballages plastiques mais leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau restent médiocres. C'est pourquoi, nous avons élaboré des films composites en émulsion à base d'HPMC et de matières grasses dont l'état physique à température ambiante est différent : huile de lin, de palme et cire de paraffine. Nous avons aussi étudié l'influence de la phase dispersée sur la structure et les propriétés fonctionnelles des films émulsionnés.

L'inclusion de substances hydrophobes au sein de la matrice d'HPMC diminue la cohésion entre les chaînes du polymère. Plus les substances hydrophobes sont apolaires, plus les interactions entre le polymère et les substances hydrophobes sont faibles. Cela se traduit par une réduction des propriétés mécaniques des films. Nous avons aussi démontré que les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène ne dépendent pas seulement de la nature de l'état physique de la phase dispersée, mais aussi des interactions mises en jeu à l'interface HPMC-lipide. Ainsi que, ces propriétés sont liées à l'état d'hydratation des films.

Ce travail a apporté de nouveaux éléments de réponse concernant les facteurs influençant le transfert de matière à travers de films polymériques. Ces facteurs dépendent de la composition, de la structure et surtout de l'état d'hydratation des films.

Cette étude ouvre de perspectives intéressantes concernant les films à base d'HPMC :

- Cette première approche de la structure doit être poursuivie par une étude détaillée sur les interactions mises en jeu lors de la préparation des films homogènes entre l'HPMC et le glycérol et également lors de la préparation des films émulsionnés entre la phase continue et la phase dispersée.
- Une meilleure connaissance du processus de transfert de matière, des interactions (polymère-pénétrant) et des énergies d'activation mises en jeu lors de ce transfert, par la détermination des coefficients de sorption et de diffusion,
- Il serait intéressant également d'étudier la mobilité moléculaire de système HPMC-Glycérol et HPMC-Lipides en fonction de l'humidité relative par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN),
- Une modification les caractéristiques de l'HPMC par greffage sous forme de poudre ou en solution (*e.g.* greffage des substances hydrophobes) pourrait améliorer les performances des films et d'étendre les perspectives d'application de ce polyside.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Alcantara C.R., Rumsey T.R., Krochta J.M. (1998). Drying rate effect on the properties of whey protein films. *J. Food Process Eng.*, **21**, 387-405.

Arvanitoyannis I., Biliaderis C.G. (1998). Physical properties of polyolplasticized edible blends made from sodium caseinate and soluble starch blends. *Food Chem.*, **62(3)**, 333-342.

Arvanitoyannis I., Biliaderis C.G. (1999). Physical properties of polyolplasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydr. Polym.*, **38**, 47-58.

Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Nakayama A. (1996). Edible films made from sodium caseinate, starches, sugar or glycerol. Part 1. *Carbohydr. Polym.*, **31**, 179-192.

Ash M. (1995). Handbook of Food Additives. *Gower Publ. Ltd.*

ASTM E96-80 (1980). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, *ASTM book of Standards*.

Aulton M.E., Abdul-Razzak M.H., Hogan J.E. (1981). The mechanical properties of hydroxypropyl methycellulose films derived from aqueous systems, Part 1. the influence of plasticizers. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **7(6)**, 649-668.

Avena-Bustillos R.J., Krochta J.M., Saltveit M.E., Rojas-Villegas R.J., Saucedo-Perez J.A. (1994). Optimization of edible coating formulations on zucchini to reduce water loss. *J. Food Engr.*, **21**, 197-214.

Avena-Bustillos R.J., Krochta J.M. (1993). Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. *J. Food Sci.*, **58(4)**, 904-907.

Aydinli, M., Tutas M. (2000). Water sorption and water vapour permeability properties of polysaccharide (locus bean gum) based edible films. *J. Food Sci. Technol.*, **33**, 63-67.

Aydt T.P., Weller C.L., Testin R.F. (1991). Mechanical and barrier properties of edible corn and wheat protein films. *Trans. A.S.A.E.*, **34**, 207-211.

Ayranci E., Tunc S. (2003). A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. *Food Chemistry*, **80**, 423-431.

Baker R.A., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O. (1994). Meats, poultry, and seafood. In: *Edible coatings and films to improve food quality*. J.M. Krochta, E.A. Baldwin, M.O. Nisperos-Carriedo (Eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, 90-101.

Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O., Baker R.A. (1995). Use of edible coatings to preserve quality of lightly (and slightly) processed products. *Crit. Rev. Food Sci.* **35(6)**, 509-524.

Banerjee R., Chen H. (1995). Functional properties of edible films using whey protein concentrate. *J Dairy Sci.*, **78(8)**, 1673-1683.

Banker G.S. (1966). Film Coating Theory and Practice. *J. Pharm. Sci.*, 55(1), 81-89.

Banker G.S., Gore A.Y., Swarbrick J. (1966). Water vapor transmission properties of free polymer films. *J. Pharm. Pharmac.*, **18**, 235-243.

Barron C., Varoquaux P., Guilbert S., Gouble B. (2000). Modified atmosphere packaging of cultivated mushroom (*Agaricus Bisporus L.*) with hydrophilic films. *J. Food Sci.*??

Bertan L.C., Tanada-Palmu P.S., Siani A.C., Grosso C.R.F. (2005). Effect of fatty acids and "Brazilian elemi" on composite films based on gelatin. *Food Hydrocolloids*, **19**, 72-82.

Biliaderis C.G., Lazaridou A., Arvanitoyannis I. (1999). Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan-starch blends at low moisture. *Carbohydr. Polym.*, **40**, 29-47.

Biquet B., Labuza T.P. (1988). Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. *J. Food Sci.*, **53(4)**, 989-998.

Blank M. (1962). *J. Phys. Chem.* **66**, 1991.

Blank M. (1972). In techniques of surface and colloidal chemistry and physics. R. J. Good, R. R. Stromberg, R. L. Patrick, Marcel Dekker (Eds.). New York, NY., 1, 41-88.

Brandenburg A.H., Weller C.L., Testin R.F. (1993). Edible films and coatings from soy protein. *J. Food Sci.*, **58(5)**, 1086-1089.

Brannen A.L. (2002). Food additives. Marcel Dekker, NY, 318.

Briston J.H. (1988). Plastic films. 3rd Ed. Wiley, New-York, U.S.A.

Bravin B., Peressini D., Sensidoni A. (2005). Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *J. of Food Eng.* (article in press).

Budavari S. (1996). The merck index 12th Ed; hydroxypropyl methyl cellulose. Whitehouse Station NJ, *Merck and Co.*

Callegarin F., Quezada-Gallo J.A., Debeaufort F., Voilley A. (1997). Lipids and biopackaging. *J.Am. Oil Chem.Soc.*, **74(10)**, 1183-1192.

Calzada J.F., Peleg M. (1978). Mechanical interpretation of compressive stress-strain relationship of solid foods. *J. Food Sci.*, **43**, 1087-1092.

Chao R.R., Rizvi S.S.H. (1988). Oxygen and water vapor transport through polymeric films of modeling approaches : a review. In : *Food packaging interactions*. Hotchkiss J.H (Ed.), Am. Chem. Soc., Washington D.C., U.S.A., 217-242.

Chick J., Ustunol Z. (1998). Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet precipitated casein-based edible films. *J. Food Sci.*, **63(6)**, 1024-1027.

Cuppett S.L. (1994). Edible coatings as carriers of food additives, fungicides and natural antagonists. In : *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality* Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O. (Eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, 123-137.

Cuq B., Aymard C., Cuq J.L., Guilbert S. (1995). Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins : formulation and functionalisation properties. *J. Food Sci.*, **60(6)**, 1369-1374.

Cuq B., Gontard N., Cuq J.L., Guilbert S. (1996). Functional properties of myofibrillar protein-based biopackaging as affected by film thickness. *J. Food Sci.*, **61(1)**, 1-5.

Cuq B., Gontard N., Guilbert S. (1995b). Edible films and coatings as active layers. In : *Active Food Packagings*. Rooney M.L. (Ed), Blackie Academic & Professional, Glasgow, 111-142.

Cuq B., Gontard N., Cuq J.L., Guilbert S. (1997). Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *J. of Agric. And Chem.*, **45**, 622-626.

Cuq B., Gontard N., Guilbert S. (1998). Proteins as agricultural polymers for packaging production. *CEREAL Chem.*, **75**, 1-9.

Debeaufort F., Teson N., Voilley A. (1995). Aroma compounds and water vapour permeability of edible and polymeric packagings. In : *Food And Packaging Materials - Chemical Interactions*, Ackermann P., Jagerstad M., Ohlsson T. (Eds.), The Royal Society, Cambridge, 169-175.

Debeaufort F., Verschuere K., Martin-Polo M.O., Voilley A. (1994b). Water vapor permeability of edible barriers. ISOPOW-Practicum II, Proceedings of the International Symposium on the Properties of Water, Universidad de las Americas, June 19-24, Puebla, Mexique, 53-56.

Debeaufort F., Voilley A. (1994b). Aroma compounds and water vapor permeability of edible films and polymeric packagings. *J. Agric. Food. Chem.*, **42(12)**, 2871-2876.

Debeaufort F., Voilley A., Meares P. (1994a). Water vapor permeability and diffusivity through methylcellulose edible films. *J. Memb. Sci.*, **91**, 125-133.

Debeaufort F., Martin-Polo M.O., Voilley A. (1993). Polarity homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films. *J. Food Sci.*, **58(2)**, 426-434.

Debeaufort F. (1994). Etude des Transferts de Matière au Travers de Films d'emballages – Perméation de l'eau et de substances d'arôme en relation avec les propriétés physicochimiques de films comestibles. Thèse de doctorat, ENSBANA, Université de Bourgogne, France.

Debeaufort F., Voilley A. (1995). Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. *Int. J. Food Sci. Tech.*, **30(2)**, 183-190.

Debeaufort F., Quezada-Gallo J.A., Voilley A. (1998). Edible films and coatings : tomorrow's packagings : a review. *Cri. Rev. Food Sci.*, **38(4)**, 299-313.

Debeaufort F., Quezada-Gallo J.A., Delporte B., Voilley A. (2000). Lipid hydrophobicité and physical state effects on the properties of bilayer edible films. *J. Membr. Sci.*, **4679**, 1-8.

DeGier J., Demel R.A., van Deenen (1968). Surface active lipids. *Food Soc. Chem. IND.*, London, England, 39-49.

Delporte B., Quezada-Gallo J.A., Debeaufort F., Voilley A. (1996). The effect of the lipid nature and physical state on the functional properties of bilayer edible films. 1st Congress of the European Section of A.O.C.S. Oil Processing and Biochemistry of Lipids. 19-20 Septembre , Dijon, France.

Desobry S., Hardy J. (1997). The increase of CO₂ permeability with paper hydration. *Int. J. Food Sci. Tech.*, **32**, 407-411.

Desobry S., Hardy J. (1993). Modelling of the total water desorption rate from packaged moist food. *Int. J. Food Sci. Tech.*, **28**, 347-359.

Dow Chemical (2002). Methocel cellulose ethers technical handbook. http://www.dowchemical.com/methocel/pharm/resource/lit_gnl.htm

Fairley P., Krochta J. M. (1997). Interfacial interactions in edible emulsion films from whey protein isolate. *Food Hydrocoloids*, **11(3)**, 245-252.

FCC (1996). Food Chemical Codex, Edition IV. National Academy Press, Washington

Fennema O.R., Donhowe I.G., Kester J.J. (1993). Edible films : barriers to moisture migration in frozen foods. *Food Australia*, **45**, 521-525

Fennema O., Kester J.J. (1991). Resistance of lipid films to transmission of water vapour and oxygen. In : *Water Relationships in Food*. Levine H., Slade L. (Eds.), Plenum Press, New-York, 703-719.

Fennema O., Donhowe I.G., Kester J.J. (1994). Lipid type and location of the relative humidity gradient influence on the barrier properties of lipids to water vapor. *J. Food Eng.*, **22**, 225-239.

Fishman M.L., Coffin D.R., Konstance R.P., Onwulata C.I. (2000) Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydr. Polym.*, **41**, 317-325.

Gaudin S., Lourdin D., Le Botlan D., Forssell P., Ilari J.L., Colonna P. (1999). Effect of polymer-plasticizer interactions on the oxygen permeability of starch-sorbitol-water films. *Macromol. Symp.*, **138**, 245-248.

Gaudin S., Lourdin D., LeBotlan D., Ilari J.L., Colonna P. (1999). Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. *J. Cereal Sci.*, **29**, 273-284.

Gennadios A., Weller C.L., Gooding C.H. (1994). Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable hydrophilic edible films. *J. Food Engin.* **21**, 395-409.

Gennadios A., Weller C.L., Testin R.F. (1993). Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *J. of Food Science*, **58**, 212-219.

Gennadios A., Park H.J., Weller C.L. (1993b). Relative humidity and temperature effects on tensile strength of edible protein and cellulose ether films. *Trans. ASAE*, **36**, 1867-1872.

Gennadios A., Weller C.L., Testin R.F. (1993c). Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. *Cereal Chem.*, **70**, 426-429.

Gennadios A., Brandenburg A.H., Park J.W., Weller C.L., Testin R.F. (1993a). Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films. *Industrial Crops and Products.*, **2**, 189-195.

Gennadios A., McHugh T.H., Weller C.L., Krochta J.M. (1994a). Edible coatings and films based on proteins. In : *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M. (Eds)., Technomic Publishing Compagny, Lancaster, 201-277.

Gennadios A., Weller C.L., Gooding C.H. (1994b). Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. Food Eng.*, **21**, 395-409.

Gennadios A., Weller C.L., Hanna M.A., Froning, G.W. (1996). Mechanical and barrier properties of egg albumen films. *J. Food Sci.*, **61(3)**, 585-589.

Gennadios A., Handa A., Froning G.W., Weller C.L., Hanna M.A. (1998). Physical properties of egg-white-dialdehyde starch films. *J. Agric. Food Chem.*, **46(4)**, 1297-1302.

Gontard N., Thibault R., Cuq B., Guilbert S. (1996). Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *J. Agric. Food Chem.*,

Gontard N. (1991). Films et enrobages comestibles : étude et amélioration des propriétés filmogènes du gluten. Thèse de doctorat, Université de Montpellier.

Gontard N., Guilbert S., Cuq J.L. (1992). Edible wheat gluten films : influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *J. Food Sci.*, **57**, 190-195.

Gontard N., Thibault R., Cuq B., Guilbert S. (1996). Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *J Agric Food Chem*, **44**, 1064-1069.

Gontard N., Guilbert S., Cuq J-L. (1992). Edible wheat gluten : influence of the main process variables in film properties using response surface methodology. *J. Food Sci.*, **57(1)**, 190-199.

Gontard N., Guilbert S., Cuq J.-L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *J. Food Sci.*, **58(1)**, 206-211.

Gontard N., Duchez C., Cuq J.-L., Guilbert S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids : water vapour permeability and other physical properties. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **29**, 39-50.

Gontard N., Marchesseau S., Cuq J.-L., Guilbert S. (1995). Water vapour permeability of edible bilayer films of wheat gluten and lipids. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **30**, 49-56.

Greener I., Fennema O. (1992). Lipid-based edible films and coatings. *Lipid. Technol.*, **40**, 34-38.

Greener Donhowe I., Fennema O. (1993). The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films. *J. of food process. and preserv.*, **17**, 247-257.

Greener-Donhowe I., Fennema O. (1989). Evaluation of edible, bilayer films for use as moisture barriers for food. *J. Food Sci.*, **54(6)**, 1400-1406.

Greener-Donhowe I., Fennema O. (1993a). The effects of solution composition and drying temperature on crystallinity, permeability and mechanical properties of methylcellulose films. *J. Food Process. Pres.*, **17**, 231-246.

Greener-Donhowe I., Fennema O. (1993b). The effects of plasticizers on crystallinity, permeability and mechanical properties of methylcellulose films. *J. Food Process Pres.*, **17**, 247-257.

Greener-Donhowe I., Fennema O. (1993c). Water vapor and oxygen perméability of wax films. *JAOC.*, **70(9)**, 867-873.

Greenspan I. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *J. of Research of the National Bureau of Standards. Section A. physics and Chemistry*, **81**, 89.

Greminger G.K., Savage A.B. (1973). Methylcellulose and its derivatives. In : *Industrial Gums*. 2^{ad} Whistler R.I. (1973). (Ed.) Academic Press, NY.

Guilbert S., Gontard N. (1992). Le concept de l'emballage comestible. AGORAL, 5ème Rencontres Technologiques et Scientifiques des industries Alimentaires, Pont à Mousson, France, 166-191.

Guilbert S., Graille J. (1994). Biomatériaux et molécules fonctionnelles. In : *Valorisations Non-Alimentaires des Grandes Productions Agricoles*. Les colloques, INRA, Gueguen J., (Ed.), Paris, 195-206.

Guilbert S. (1986). Technology and application of edible protective films. In : *Food Packaging and Preservation, theory and practice*. Mathlouthi, M., Ed.; Elsevier Applied Science, London, U.K., 371-394.

Guilbert, S., Cuq, B. (1998). Les Films et Enrobages Comestibles. In : *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation* ; Multon J.L., Bureau G. (Eds.), Technique & Documentation, Lavoisier, Paris, 472-530.

Hagenmaier R.D., Baker R.A. (1997). Edible coatings from morpholine-free wax microemulsions. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 349-352.

Hagenmaier R.G., Shaw P.E. (1990). Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (hydroxypropyl) methylcellulose. *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 1799-1803.

Hagenmaier R.D., Shaw P.E. (1990). Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (Hydroxypropyl)methylcellulose. *J. Agric. Food Chem.*, **38(9)**, 1799-1803.

Hardenburg R.E. (1967). *Wax and related coatings for horticultural products. A bibliography.* Agricultural Research Service Bulletin, USDA, Washington, 51-66.

Hernandez E. (1994). Edible coatings from lipids and resins. In : *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O. Technomic Publishing Company, Lancaster, 279-304.

Hugon F. (1998). Etude et maîtrise des transferts d'eau dans des céréales enrobées. D.R.T., ENSBANA, Université de Bourgogne, Dijon, France

Jain M.K. (1972). The biomolecular lipid membrane : a system, Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY.

Iglesias H.A., Chirife J. (1982). Handbook of Food Isotherms : water sorption parameters for food and food components. Academic Press Inc., New York, U.S.A.

Iglesias H.A. (1976). Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherm of food materials. *J. Food Technol.*, **11**, 109-115.

Irissin-Mangata J., Baudin G., Boutevin B., Gontard N. (2001). New plasticizers for wheat gluten films. *Eur. Polym. J.*, **37**, 1533-1541.

Jangchud A., Chinnan M.S. (1999). Properties of peanut protein film : sorption isotherm and plasticizer effect. *J. Food Sci. Technol.*, **32(2)**, 89-94.

Johnson E.A., Brekke C.J. (1983). Functional properties of acylated pea protein isolates. *J. Food Sci.*, **48**, 722-725.

Kamper S.L., Fennema O. (1984b). Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.*, **49**, 1478-1485.

Kamper S.L., Fennema O. (1985). Use of an edible film to maintain water vapor gradients in food. *J. Food Sci.*, **50**, 382-384.

Kamper S.L., Fennema O. (1984a) Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.*, **49**, 1478-1481.

Kamper S.L., Fennema O. (1984b). Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *J. Food Sci.*, **49**, 1482-1485.

Kaya S., Kaya A. (2000). Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films. *J. Food Eng.*, **43**, 91-96.

Kester J.J., Fennema O. (1989). Resistance of Lipid Films to Oxygen Transmission. *J. of the American Oil Chemical Society*, 66(8), 1129-1138.

Kester J.J., Fennema O. (1989b). The influence of polymorphic form on oxygen and water vapor transmission through lipid films. *JAOCs*, 66, 1147-1153.

Kester J.J., Fennema O.R. (1986). Edible films and coatings : a review. *Food Technol.*, **48**, 47-59.

Khwaldia K., Banon S., Desobry S., Hardy J. (2004). Mechanical and barrier properties of sodium caseinate-anhydrous milk fat edible films. *Int. J. Food Sci. and Tech.*, **39**, 403-411.

Krik DC., Othmer (1993). Encyclopedia of Chemical Technology 4th Ed., *J. Kroschwitz, ed. Cellulose*, New York, **5**, 476-496.

Koch W., Kunz W., Massengale J. (1963). Permeability of cellulose films. *Tappi.*, **46(9)**, 569-573.

Koelsch C.M., Labuza T.P. (1992). Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty acid-based edible barriers. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* **25**, 404-411.

- Koelsch C. (1994).** Edible water vapor barriers : properties and promise. *Trends Food Sci. Tech.*, **5**, 79-81.
- Koelsch C.M., Labuza T.P. (1992).** Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty –based edible barriers. *J. Food Sci Technol.*, **25**, 404-411.
- Krochta J.M. (1990).** Emulsion films on food products to control mass tranfer. *AIChE*, **56(277)**, 57-61.
- Krochta J.M. (1992).** Control of mass transfer in food with edible coatings and films. In : *Advances in Food Engineerin"*, Singh R.P., Wirakartakusumah M.A., (Eds), CRC Press, Boca Raton, 517.
- Krochta J.M., DeMulder-Johnston C. (1997).** Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technol.*, **51**, 61-74.
- Labuza T.P. (1975).** Oxidation changes in foods at low and intermadiate moisture levels. In : water relations of foods, R. duckworth (Ed), Academic Press, New York, 455.
- Lacroix M., Le T.C., Ouattara B., Yu H., Letendre M., Sabato S.F., Mateescu M.A., Patterson G. (2002).** Use of γ -irradiation to produce films from whey, casein and soya proteins: structure and functional characteristics. *Radiat. Phys. Chem.*, **63**, 827-832.
- Lamprecht A., Schaffer U.F., Lehr C.M. (2000).** Characterization of microcapsules by confocal laser scanning microscopy : strcture capsule wall composition and encapsulation rate. *Eurpean J; of Pharm. And Biopharam.*, **49**, 1-9.
- Landmann W., Lovegren N.V., Feuge R.O. (1960).** Permeability of some fat products to moisture. *JAOC.*, **37**, 1-4.
- Lieberman E.R., Gilbert S.G. (1973).** Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture and plasticizer content. *Journal of Polymer Science*, 33-41.
- Lindstrom T.H., Morimoto K., Cante C.J. (1992).** Edible films and coatings. In : *Encyclopedia of Food Science and Technology*. Hui Y.H., (Ed.) Wiley Interscience Publication, New York, **2**, 659-663.

Lomax M. (1980a). Permeation of gases and vapours through polymer films and thin sheet – Part I, *Polymer testing*, **1(3)**, 105-147.

Lovegren N.V., Feuge R.O. (1954). Permeability of acetostearin products to water vapor. *J. Agric. Food Chem.*, **2**, 558-563.

Mallikarjunan P., Chinnan M.S., Balasubramaniam V.M., Philips R.D. (1997). Edible coatings for deep-fat frying of starchy products. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, **30**, 709-714.

Martin-Polo M.O. (1991). Influence de la nature et de la structure de films et d'enrobages alimentaires sur le transfert de vapeur d'eau. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne, ENSBANA, Dijon, France.

Martin-Polo M.O., Mauguin C., Voilley A. (1992a). Hydrophobic Films and Their Efficiency against Moisture Transfer. 1. Influence of the Film Preparation Technique. *J. Agric. Food Chem.*, **40(3)**, 407-412.

Martin-Polo M.O., Mauguin C., Voilley A. (1992b). Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer. 2. Influence of the physical state. *J. Agric. Food Chem.*, **40(3)**, 413-418.

Mauer L.J., Smith D.E., Labuza T.P. (2000). Water vapor permeability, mechanical and structural properties of β -casein films. *Int. Dairy J.*, **10**, 353-358.

Maynes J.R., Krochta J.M. (1994). Properties of edible films from total milk proteins. *J. Food Sci.*, **59(4)**, 909-911.

McHugh T.H., Krochta J.M. (1994). Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films : integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. of Agric. and Food Chem.* **42**, 842-845.

McHugh T.H., Krochta J.M. (1994). Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films : integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. of Agric. and Food Chem.*, **42**, 842-845.

McHugh T.H., Krochta J.M. (1994a). Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films : integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. Agric. Food Chem.*, **42(3)**, 841-845.

McHugh T.H., Krochta J.M. (1994b). Sorbitol- vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J Agric Food Chem*, **42**, 841-845.

McHugh T.H., Krochta J.M. (1994c). Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsions films. *J.A.O.C.S.*, **71**, 307-311.

McHugh T.H., Krochta J.M. (1994d). Permeability properties of edible films. In : *Edible coatings and films to improve food quality*; J.M. Krochta; E.A. Baldwin, M. Nisperos-Carriedo (Eds.), Technomic Publishing Co. Inc.: Lancaster, PA, 139-188.

McHugh T.H., Avena-Bustillos R., Krochta J.M. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.*, **58(4)**, 899-903.

McHugh T.H., Aujard J.F., Krochta J.M. (1994). Plasticized whey protein edible films : water vapor permeability properties. *J. Food Sci.*, **59(2)**, 394-398.

McHugh T. H., Krochta J.M. (1994a). Permeability properties of edible films. In : *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M. (Eds.), Technomic Publishing Compagny, Lancaster, 139-187.

McHugh T. H., Krochta J.M. (1994b). Water vapor permeability of edible whey protein-lipid emulsion films. *JAOC.*, **71(3)**, 307-312.

McHugh T.H., Krochta J.M. (1994c). Dispersed phase particle size effects on water vapor permeability of whey protein-beeswax edible emulsion films. *J. Food Process. Preserv.*, **18**, 173-188.

Meares P. (1977). The mechanism of water transport in membranes. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **278B** 113-160.

Morillon V. (1999). Etude des transferts d'eau au travers d'enrobages comestibles à base de lipides, à différentes températures. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France.

Morillon V., Debeaufort F., Capelle M., Blond G., Voilley A. (2000a). Influence of the physical state of water on the barrier properties of hydrophilic and hydrophobic films. *J. Agric. Food Chem.*, **48**(1), 11-16.

Morillon V., Debeaufort F., Blond G., Capelle M., Voilley A. (2000b). Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films : a review. *Crit. Rev. in Food Sci. Nut.* **42**, 67-89.

Müller C., (1912). Die absorption von sauerstoff, stickstoff und wasserstoff in wässerigen lösungen von nichtelektrolyten. *Z. Physik. Chem.* **81**, 483-503.

NF, H00-030 (1974). Emballages, matières en feuilles, détermination du coefficient de transfert de vapeur d'eau..

Nisperos-Carriedo M.O. (1994). Edible coatings and films based on polysaccharides. *In : Edible Coatings and Films to Improve Food Quality.* Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O. (Eds.) Technomic Publishing Compagny, Lancaster, 305-335.

Okhamafe A.O., York P. (1983). Analysis of the permeation and mechanical characteristics of some aqueous-based film coating systems. *J. Pharm. Pharmacol.* **35**, 409-415.

Park H.J., Chinnan M.S. (1990). Properties of edible coatings fro fruits and vegetables. *A.S.A.E Paper* 90-6510, Am. Soc. Agric. Engin., St joseph, Mi, U.S.A.

Park J.W., Testin R.F., Park H.J., Vergano P.J., Weller C.L. (1994). Fatty acid concentration effect on tensile strenght, elongation, and water vapor permeability of laminated edible films. *J. Food Sci.*, **59**, 916-919.

Park H.J., Weller C.L., Vergano P.J., Testin R.F. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food Sci.*, **58**(6),1361-1370.

Park H.J., Chinnan M.S. (1995). Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *J. Food Eng.*, **25**, 497-507.

Parris N., Coffin D.R., Remon F., Pressen H. (1995). Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1432-1435.

Parris N., Coffin, D.R., (1997). Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic zein films. *J. Agric. Food Chem.*, **45(5)**, 1596-1599.

Pascat B. (1986). Study of Some Factors Affecting Permeability. *In : Food Packaging and Preservation, theory and practice*. Mathlouthi, M., (Ed.), Elsevier Applied Science, London, U.K., 7-24.

Paschoalick T.M., Gracia F.T., Sobral P.J.A, Habitante A.M.Q.B. (2003). Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia. *Food Hydrocolloids*, **17**, 419-427.

Peleg M. (1979). Characterisation of the stress relaxation curves of solid foods. *J. of Food Sci.*, **44**, 277-281.

Pérez-Gago M.B., Krochta J.M. (1999). Water vapor permeability of whey protein emulsion films as affected by pH. *J. Food Sci.*, **64(4)**, 695-698.

Pérez-Gago M.B., Krochta J.M. (2000). Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films. *J. Agric. Food Chem.*, **48(7)**, 2687-2692.

Pérez-Gago M.B., Krochta J.M. (2001). Lipid particle size effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein/beeswax emulsion films. *J. Agric. Food Chem.*, **49(2)**, 996-1002.

Perez-Perez M.C. (2001). Structure et propriétés mécaniques et de transfert des films comestibles à base de caséinate de sodium. Thèse de doctorat. INPL, ENSAIA, Nancy, France.

Peroval C. (2002). Influence de la composition, de la structure et du greffage de monomères hydrophobes sur les propriétés fonctionnelles de films à base d'arabinoxylanes. Thèse de doctorat. Université de Bourgogne, ENSBANA, Dijon, France.

Petersen K., Nielsen P.V., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends Food Sci. Tech.*, **10**, 52-68.

Porter S. (1980). The effect of additives on the properties of an aqueous film coating. *Pharm. Technol.* **3**, 67-75.

Quezada-Gallo A., Debeaufort F., Voilley A. (1999a). Mechanism of aroma transport through edible and plastic packagings. In : *New developments in the chemistry of packaging materials*. ACS Books, Dallas, U.S.A.

Quezada-Gallo J.A., Debeaufort F., Voilley A. (1999b). Interactions between aroma and edible films. 1. Permeability of methylcellulose and polyethylene films to methylketones. *J. Agric. Food Chem.*, **47(1)**, 108-113.

Quezada-Gallo J.A. (1999). Influence de la structure et de la composition de réseaux macromoléculaires sur les transferts de molécules volatiles (eau et arômes). Application aux emballages comestibles et plastiques. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, ENSBANA, Dijon,

Quezada-Gallo J.A., Debeaufort F., Callegarin F., Voilley A. (2000). Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsified based edible films. *J. Membr. Sci.*, **4678**, 1-10.

Redl A., Gontard N., Guilbert S. (1996). Determination of sorbic acid diffusivity in edible wheat gluten and lipid based films. *J Food Sci*, **61**, 116-120.

Reling P., Gouble B. (2004). Determination de la diffusion des gaz O₂ et CO₂ à travers les emballages plastiques. *Cahier des Techniques de l'INRA (FRA)*, **51**, 15-21.

Rindlav-Westling A., Stading M., Hermansson A.-M., Gatenholm P. (1998). Structure, mechanical properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydr. Polym.*, **36**, 217-224.

Robert Y., Gloor B., Wachsmuth E.D., Herbst M. (1988). Evaluation of the tolerance of the intra-ocular injection of hydroxypropylmethylcellulose in animal experiments. *Klinische monatsblätter Fur Augenheilkunde*, **192(4)**, 377-399. (abstr; in English).

Rogers C.E. (1985). Permeation of gases and vapours in Polymers. In : *Polymer permeability*. Comyn, J., (Ed.), Elsevier Applied Science, New York, 11-73.

Roy S., Gennadios A., Weller C.L., Testin R.F. (2000). Water vapor transport parameters of a cast wheat gluten film. *Industrial Crops and Products*, **11**, 43-50.

Sakellariou P., Abraham, M.H. (1986). An evaluation of the interaction and plasticizing of the polyethylene glycols in ethyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose films using the tortional braid pendulum. *International Journal of Pharmaceutics*, **31**, 55-64.

Salame M. (1986). Barrier polymers. In : wiley encyclopedia of packaging technology. Bakker M., John Willey, (Eds.), New York, 48-54.

Sapru V., Labuza T.P. (1994). Dispersed phase concentration effects on water vapor permeability in composite methyl cellulose-stearic acid edible films. *J. Food Process. Preserv.*, **18**, 359-368.

Stuchell Y.M., Krochta J.M. (1994). Enzymatic treatments and thermal effects on edible soy protein films. *J. of Food Sci.* **59(6)**, 1332-1337.

Stuchell Y.M., Krochta J.M. (1995). Edible coatings on frozen king salmon : effect of whey protein isolate and acetylated monoglycerides on moisture loss and lipid oxidation. *J. Food Sci.*, **60**, 28-31.

Schwartzberg H.G. (1986). Modelling of gas and vapour transport through hydrophilic films. In : *Food Packaging and Preservation – Theory and Practice*. Mathlouthi M. (Ed.), Elsevier applied Science publishers, London and New York, 115-135.

Shellhammer T.H., Krochta, J.M. (1997a). Water vapor barrier and rheological properties of simulated and industrial milkfat fractions. *Trans. ASAE*. **40(4)**, 1119-1127.

Shellhammer T.H., Krochta J.M. (1997b). Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. *J. Food Sci.*, **62(2)**, 390-394.

Siew D.C., Heilmann C., Easteal A.J., Cooney R.P. (1999). Solution and film properties of sodium caseinates/polyethylene glycol edible coating system. *J. Agric. Food Chem.*, **47(8)**, 3432-3440.

Sobral P.J.A., Menegalli F.C., Huginger M.D., Roques M.A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatine based edible films. *Food Hydrocolloid*, **15**, 423-432.

Sobral P.J.A., Menegalli F.C., Hubinger M.D., Roques M.A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, **15**, 423-432.

Talbot G. (1994). Minimisation of moisture migration in food systems. Reprint from F.I.E., Paris.

Torres J.A. (1994). Edible films and coatings from proteins. *Protein Functionality in Food Systems*. N. S. HETTIARACHCHY and G. R. ZIEGLER. New York, Marcel Dekker, Inc.: 467-507

Torres J.A., Bouzas O.J., Karel M. (1985). Microbial stabilization of intermediate moisture food surfaces. II. Control of surface pH. *J. of Food Process. and Preserv.*, **9**, 93-106.

Torres J.A., Karel M. (1985). Microbial stabilization of intermediate moisture food surfaces. III. Effects of surface preservative concentration and surface pH control on microbial stability of an intermediate moisture cheese analog. *J. Food Process. Preserv.*, **9**, 107-119.

Turhan K.N., Sahbaz F. (2004). Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *J. of Food Eng.*, **61**, 459-466.

USP (1995). U.S. Pharmacopeia 23, National Formulary 18. *Official Monographs*, 774-776. USB convention, Inc. Rockville, MD.

Vanin F.M., Sobral P.J.A., Menegalli F.C., Carvalho R.A., Habitante A.M.Q.B. (2005). Effects of plasticizers and their concentrations on thermal and functional properties of gelatin-based films. *Food Hydrocolloids*, **19**, 899-907.

Viljanmaa M., Södergrad A., Törmälä P. (2002). Lactic acid based polymers as hot adhesives for packaging applications. *Int. J. of Adhesion and adhesives*, **22**, 219-226.

Villalobos R., Hernandez-Munoz P., Chiralt A. (2005). Effect of surfactants on water sorption and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films. *Food Hydrocolloids*, 1-8, (article in press).

Weast R. C., Astle M. J., (1985). *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, Florida, CRC Press

Weller C.L., Gennadios A., Saraiva R.A. (1998). Edible bilayer films from zein and grain sorghum wax or carnauba wax. *J. Food Sci. Technol.*, **31(3)**, 279-285.

Were L., Hettiarachchy N.S., Coleman M. (1999). Properties of cysteine-added soy protein-wheat gluten films. *J. Food Sci.*, **64(3)**, 514-518.

Whistler R., Daniel R.J. (1990). Functions of polysaccharides in foods. In : *Food Additives*. Branan A.L., Davidson P.M., Salinen S. (Eds.), Marcel Dekker, inc. NY and Basel., 395-409.

Wills R.B.H, Scott K.J., Kopkirk G. (1977). Reduction of soft scald in apples with methyl linoleate. *Hort Sci*, **1**, 72-84.

Wong D.S., Camirand W.M., Pavlath A.E. (1994). Development of edible coatings for minimally processed fruits and vegetables. In : *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Krochta J.M., Baldwin E.A., Nisperos-Carriedo M.O. (Eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, 65-88.

Yang L., Paulson A.T. (2000a). Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. *Food Res. Int.*, **33**, 563-570.

Yang L., Paulson A.T. (2000b). Effects of lipids on Mechanical and moisture barrier properties of edible gellan films. *Food Res. Int.*, **33**, 571-578.

Résumé

Des films comestibles à base d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) contenant différentes concentrations en glycérol (Gly.) et des films émulsionnés incorporant diverses substances hydrophobes ont été élaborés. L'influence de la concentration en glycérol et des propriétés physico-chimiques de lipides sur les propriétés mécaniques et les propriétés barrières à l'oxygène et la vapeur d'eau a été étudiée à différentes humidités relatives. Aux faibles humidités relatives, les résultats montrent que la présence de glycérol n'a pas d'effet significatif sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau des films, mais améliore leurs propriétés barrières à l'oxygène. Aux humidités relatives élevées, la perméabilité à la vapeur d'eau des films augmente avec la concentration en glycérol. Seuls les films plastifiés avec 30% de glycérol montrent une perméabilité à l'oxygène plus importante que celle des films d'HPMC avec 15% ou sans glycérol. L'ajout de matières grasses altère les propriétés mécaniques des films émulsionnés notamment ceux contenant de la cire de paraffine. L'état physique de la phase dispersée n'a aucun effet sur les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène de ces films. Ces résultats s'expliquent par les interactions entre les différents composants des films.

Mots clés : *hydroxypropylméthylcellulose, films comestibles, plastifiant, émulsion, lipides, transfert de matière, perméabilité à la vapeur d'eau, perméabilité à l'oxygène, propriétés mécaniques, interaction.*

Abstract

Edible films based on hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) plasticized with different concentrations in glycerol and emulsified with diverse hydrophobic substances were prepared. The influence of glycerol concentration and physicochemical properties of lipids on mechanical properties and mass transport were studied. At low relative humidities, glycerol has no significant effect on film water vapor permeability, but improves their oxygen permeability. At high relative humidities, glycerol concentrations increase film's water vapor permeability. Furthermore, plasticized films with 30 % of glycerol have higher oxygen permeability than HPMC films without or with 15 % of glycerol. Lipid addition altered emulsified films mechanical properties and particularly films with paraffin wax. Physical state of the dispersed phase has no significant effect on water vapor and oxygen permeabilities. Interactions between the different components of films explained these results.

Key words : *hydroxypropylmethylcellulose, edible film, plasticizer, emulsion, lipids, mass transfer, water vapor permeability, oxygen permeability, mechanical property, interaction.*