People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University Setif 1- Ferhat Abbas

Faculty of Sciences

Department of Chemistry

Specialty: Analytical Chemistry and Analysis

Master Dissertation

Development and characterization of biodegradable PLA-based food packaging films enriched with natural antioxidants

Presented by:

Miss Meriem CHOUFI

Mr. Abderrahim BENHADOUCHE

President	Dr. Abderrahmane BERCHI	University Setif 1 Ferhat Abbas
Supervisor	Prof. Souad DJELLALI	University Setif 1 Ferhat Abbas
Examiner	Dr. Samira BENABID	University Setif 1 Ferhat Abbas

2025/2026

Table of content

Introduction	1
I.1 Evolution of sustainable food packaging	3
I.1.1 Conventional petroleum-based plastics in food packaging	4
I.1.2 Environmental impact and plastic waste crisis	4
I.1.3 Emergence of biodegradable packaging materials	6
I.2 Principles of active packaging	7
I.2.1 Definition and classification of active packaging	8
I.2.2 Mechanism of active packaging systems	9
I.2.2.1 Scavengers of oxygen	10
I.2.2.2. Carbon dioxide generating system	11
I.2.2.3. Ethylene scavengers	11
I.2.2.4.Flavor and odor Absorber/Releaser	12
I.2.2.5. Antimicrobials	12
I.2.2.5. Antioxidants	13
I.2.3. Migration-controlled release of active packaging	15
I.3. Active packaging materials based on biopolymers	17
Polysaccharides	17
Starch	17
Chitosan	18
Cellulose	19
I.3.1. Natural antimicrobial compounds	20
I.3.2. Antioxidant-based packaging systems	21
I.3.3. Controlled release systems in packaging films	23
I.4. PLA as a commercial biodegradable packaging polymer	25
II.1. Synthesis and physicochemical properties of PLA	27
II.2. Limitation of PLA in food packaging	27
II.3. Functionalization of PLA for active packaging	28
II.4. Plasticization strategies for PLA film	28
II.4.1. Effect of plasticizers on polymer chain mobility	30
II.4.2. Polymer blending to improve PLA flexibility	31
II.5. Processing techniques for PLA packaging films	31
II.5.1. Melting-based procedures	31
II.5.2. Processing of solvent-casting	32
II.5.3. Method of coating	33
II.5.5. Electrohydrodynamic atomization or electrospinning	34
II.6. Characterization of flexible PLA films	35
EXPERIMENTAL PART	43
CHAPTER III: MATERIALS AND METHODS	44
III.1. Polymers	45

III.1.1. Poly(lactic acid) (PLA) 45
III.1.2. Poly(Ɛ-caprolactone) (PCL) 45
III.2. Additives 46
III.2.1. Polyethylene glycol (PEG) 46
III.2.2. Natural antioxidant 46
III.3. Films preparation 46
III.4. Active film preparation 47
III.5. Characterization methods 48
III.5.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis 48
III.5.2. Atomic force microscopy (AFM) analysis 49
III.5.3. X-ray diffraction (XRD) analysis 50
III.5.4. Wettability test (contact angle) 51
III.5.5. Tensile test 52
III.5.6. Thermogravimetric analysis (TGA) 53
III.5.7. Microhardness testing 54
III.6. Antioxidants activity 55
Chapter IV: RESULTS AND DISCUSSION 58
IV.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis 59
IV.1.1. PLA-based films FTIR spectroscopy (FTIR) analysis 59
IV.2. Microhardness characterization 62
IV.2.1. Microhardness characterization of PLA-based films 62
IV.2.2. Microhardness characterization of active PLA-based films 63
IV.3. Tensile test 64
IV.4. XRD Analysis 67
IV.5. AFM surface morphology 70
IV.6. Thermogravimetric analysis (TGA) 73
3.1. Evaluation of antioxidant activity via DPPH radical scavenging assay 74
3.1.1. Antioxidant activity via DPPH of rosmarinus officinalis L. extract and ascorbic acid 74
3.1.2. Antioxidant activity via DPPH of active film incorporated with rosmarinus officinalis L. extract 76
Conclusion 80

Abstract

The main objective of this study was to develop biodegradable and active packaging films based on poly(lactic acid) (PLA) for sustainable food packaging applications. To improve the inherent brittleness of PLA, it was blended with polycaprolactone (PCL) and plasticized using polyethylene glycol (PEG). Natural antioxidants, thymol and *Rosemarinus officinalis* extract, were incorporated to provide antioxidant activity.

The microhardness results showed that the addition of PCL, PEG, and natural additives reduced the of PLA and significantly enhanced its flexibility while the tensile tests revealed improved ductility, characterized by higher elongation at break and lower Young's modulus, particularly for the PLA/PCL20/PEG15 formulation, by increasing polymer chain mobility. However, high concentrations of natural additives led to a decrease in tensile strength.

Structural analysis by XRD demonstrated a progressive reduction in PLA crystallinity from 42.97% to 22.26% and 19.75% in the modified formulations, indicating increased flexibility of polymer chains. Furthermore, AFM observations confirmed these structural changes through increased surface roughness and altered surface morphology. Overall, the developed PLA/PCL/PEG films containing natural antioxidants show strong potential as sustainable and active food packaging materials.

Keywords: Active food packaging, Poly(lactic acid) (PLA), Natural antioxidants, Biodegradable polymer Plasticization, Surface properties.

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تطوير أغشية تغليف حيوية وقابلة للتحلل الحيوي قائمة على بولي حمض اللاكتيك (PLA) لاستخدامها في التغليف الغذائي المستدام. وللتغلب على هشاشةPLA ، تم مزجه مع بولي كابرولاكتون (PCL) وتلدينه بواسطة البولي إيثيلين غليكول .(PEG) كما أُضيفت مضادات أكسدة طبيعية هي الثيمول ومستخلص إكليل الجبل لإكساب الأغشية نشاطًا مضادًا للأكسدة.

أظهرت النتائج الميكانيكية أن إضافة PCL و PEG والمواد الطبيعية أدت إلى تقليل صلابة PLA وزيادة مرونته نتيجة ارتفاع حركة السلاسل البوليمرية. كما بينت اختبارات الشد تحسن المطيلية والمرونة من خلال زيادة الاستطالة عند الكسر وانخفاض معامل يونغ، خاصة في التركيبة .PLA/PCL20/PEG15 ومع ذلك، فإن زيادة تركيز الإضافات الطبيعية أدت إلى انخفاض مقاومة الشد.

أما التحاليل البنيوية فقد أوضحت بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) انخفاضًا تدريجيًا في درجة التبلور من 42.97% إلى 22.26% و19.75%، مما يدل على زيادة مرونة السلاسل البوليمرية. كما أكدت تحاليل AFM حدوث تغيرات واضحة في البنية السطحية من خلال زيادة خشونة السطح. وتبرز هذه النتائج إمكانية استخدام هذه الأغشية الحيوية في تطبيقات التغليف الغذائي المستدام.

الكلمات المفتاحية: تغليف الأغذية النشط، بولي (حمض اللاكتيك)، ضادات أكسدة طبيعية ، لدونة البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي، خصائص الأسطح.

Résumé

L'objectif principal de cette étude était de développer des films d'emballage biodégradables et actifs à base de poly(acide lactique) (PLA) destinés aux applications d'emballage alimentaire durable. Afin d'améliorer la fragilité du PLA, celui-ci a été mélangé avec du polycaprolactone (PCL) et plastifié par du polyéthylène glycol (PEG). Des antioxydants naturels, le thymol et l'extrait de *Rosemarinus officinalis*, ont été incorporés pour conférer une activité antioxydante.

Les résultats mécaniques ont montré que l'ajout de PCL, de PEG et des additifs naturels réduisait la dureté du PLA tout en augmentant sa flexibilité. Les essais de traction ont révélé une amélioration de la ductilité, caractérisée par une augmentation de l'allongement à la rupture et une diminution du module de Young, particulièrement pour la formulation PLA/PCL20/PEG15. Toutefois, des concentrations élevées d'additifs naturels ont entraîné une diminution de la résistance à la traction.

L'analyse structurale par DRX a montré une réduction progressive de la cristallinité du PLA, passant de 42,97 % à 22,26 % et 19,75 % pour certaines formulations, indiquant une augmentation de la mobilité des chaînes polymériques. Les observations AFM ont confirmé ces modifications par une augmentation de la rugosité de surface. Ces résultats démontrent le potentiel des films PLA/PCL/PEG enrichis en antioxydants naturels pour les emballages alimentaires durables.

Mots-clés : Emballage alimentaire actif, Poly(acide lactique) (PLA), Antioxydants naturels, Plastification de polymères biodégradables, Propriétés de surface.