

**Bio-encapsulation of active compounds in hydrocolloids for active packaging materials dedicated to food, cosmetics and pharmaceuticals**

Prof Frédéric DEBEAUFORT

Université Bourgogne Franche-Comté

UMR A02-102 PAM – Food Processing and Physical-Chemistry Lab,

1 esplanade Erasme, 21000 DIJON

Tel : +33 380 77 2388 - [frederic.debeaufort@u-bourgogne.fr](mailto:frederic.debeaufort@u-bourgogne.fr)

**Abstract :**

This paper deals with the use of hydrocolloids for packaging application. A special emphasis concerns the physical-chemical characteristics of hydrocolloids as encapsulation matrices for delivering active compounds into bio-products (foods, pharmaceuticals, cosmetics) from active bio-packaging. An overview of the advantage of hydrocolloids to that topic is followed by 3 examples of research driven in our laboratory. The first one is related to the effect of the medium composition on the release of antioxidants in aqueous media, the second one is the impact of two biopolymer complexes and an irradiation treatment on the release of same active compounds, and the last examples deals with the encapsulation of volatile antimicrobials into chitosan layers with a tunable release according formulation and moisture level.

Keywords : active coatings ; antimicrobial ; antioxidants ; bio-encapsulation ; active packaging film.

## **Why using hydrocolloids for packaging applications?**

The food, pharmaceutical and cosmetic product preservation deals with all biotic (microorganisms, animals, plant germination ... etc.) and abiotic (light, oxygen, heat, radiation, UV, etc.) actions which may deteriorate the quality of the stored products. Many conservation technologies have been developed over the past two centuries. Industrial development was accompanied by the development of the transport and marketing that involved an adequate packaging, and consequently the development of packaging materials made of wood, paper, metals, glass and more recently based synthetic polymers derived from petroleum or coal (plastics from synthetic polymers). New types of more environmentally friendly packaging materials have been developed based on natural biopolymers from renewable resources. These biomaterials, particularly by-products from recovery or valorization of agro-industry, are seen as promising alternative packaging materials. These biopolymers, also known as agro-materials, renewable and compostable are natural macromolecules, directly extracted from plant or animal biomass, or from microorganisms. They include polysaccharides (cellulose and derivatives, starch and derivatives, chitin and chitosan, etc.), proteins (casein, whey, collagen, gelatin, gluten, soy protein, etc.), lipid compounds (waxes, fatty acids and derivatives, etc.). Most of them can be implemented in the native or plasticized state or in combination with other polymers or biopolymers [1]. They are used as a films or coatings for many potential packaging applications in the fields of food, pharmaceuticals and cosmetics. Examples are shopping bags biodegradable obtained from cereal starch.

What the consumer expects from such packaging materials? At least, the packaging must inform, preserve quality and safety of the product, prolong shelf-life, and make easier the use of packed product. But it could also 1) be a selective barrier to gases (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) and water vapour; 2) create a modified atmosphere with respect to internal gas composition requirement; 3) slow or controlled respiration (reduced O<sub>2</sub> absorption); 4) prevent (or reduce) microbial spoilage during extended storage; 4) lessen the migration of solutes into/from packaging material components; 5) maintain structural integrity (delay loss of chlorophyll/flavors) and improve mechanical handling; 6) serve as a carrier to incorporate food additives (flavor, pigments, salts, spices) or active compounds (antimicrobials, antioxidants...); 7) and finally be recyclable or sustainable.

Hydrocolloids fit with most of the requirement expected from the consumer and the regulation, as they are from biomass origin, so they are renewable materials, then biodegradable and sustainable. Hydrocolloids allow to obtain numerous macromolecular organizations such as gels, networks (swollen networks, interpenetrating network, phase separated network, coupled network), wet or dry, complexes with other macromolecules or with small compounds (bio-active agents). This macromolecular organization provides structural continuity and cohesiveness, thus film-forming properties. This properties coupled with specific barrier efficiency allowed us to envisaged edible films and coatings able to control solutes and gas exchanges between the product and its surrounding environment (film, wrapping..) or between different parts of a heterogeneous product (coatings). Many example of applications of edible packaging have been published [1,2,3]. On another way, protein or polysaccharide layers deposited as coating onto oil-based polymers such as polyolefins allow to make multilayer films,

displaying barrier properties as high as common synthetic polymers, but able to be easily separated for permitting such material to be recycled. For instance, we developed in the lab a trilayer film based on Polyethylene/Chitosan/ Polyethylene or Polyethylene terephthalate/Chitosan/Polyethylene terephthalate which barrier properties are similar to that of best multilayer films like Polypropylene/Polyamide/Polypropylene. Same results have also been obtained by Schmid et al [4] for Polyethylene terephthalate/whey protein/Polyethylene.

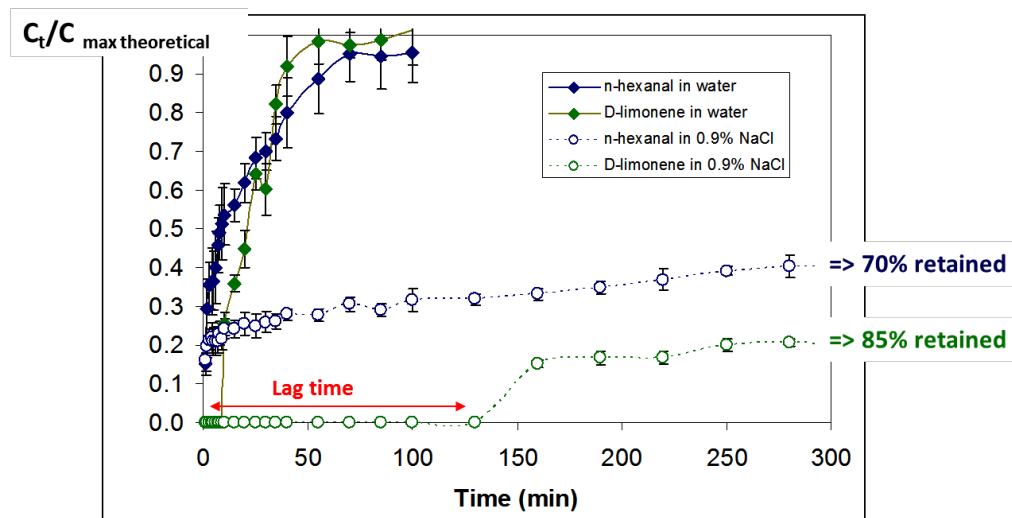
### **Why bio-encapsulation in hydrocolloids contributes to the development of active packaging materials for food, pharmaceuticals and cosmetics?**

As previously stated, hydrocolloids are able to make continuous matrices (films/coatings), have tunable structure according to environmental factors (temperature and moisture particularly), but have also the properties, due to their complex chemical composition, to establish numerous types of interactions with other solutes and small molecules, volatiles or not. Indeed, both polysaccharides and proteins are able to establish hydrogen bonds, hydrophobic interactions, Van der Waals interactions, ionic bonds etc... not only among themselves but also with other solutes. These reversible bonds and interactions are valorized for bio-encapsulation of active compounds (UV absorbers, pigments, antimicrobials, antioxidants, etc.) in the thin layers (films, coatings,...) used for developing active packaging materials [5].

Nevertheless, the most interesting drawback property of hydrocolloids for packaging applications is their sensitivity to environmental factors such as temperature, moisture or pressure. Indeed, structures of hydrocolloids networks evolve according to temperature or moisture levels. These changes in structure induce strong changes in properties, particularly in

barrier, mechanical and release/retention behaviors. For instance, according the level of moisture, it is possible to tune or monitor the oxygen permeability or the release rate of bioactive compounds (antimicrobial, antioxidant) into the package product [6].

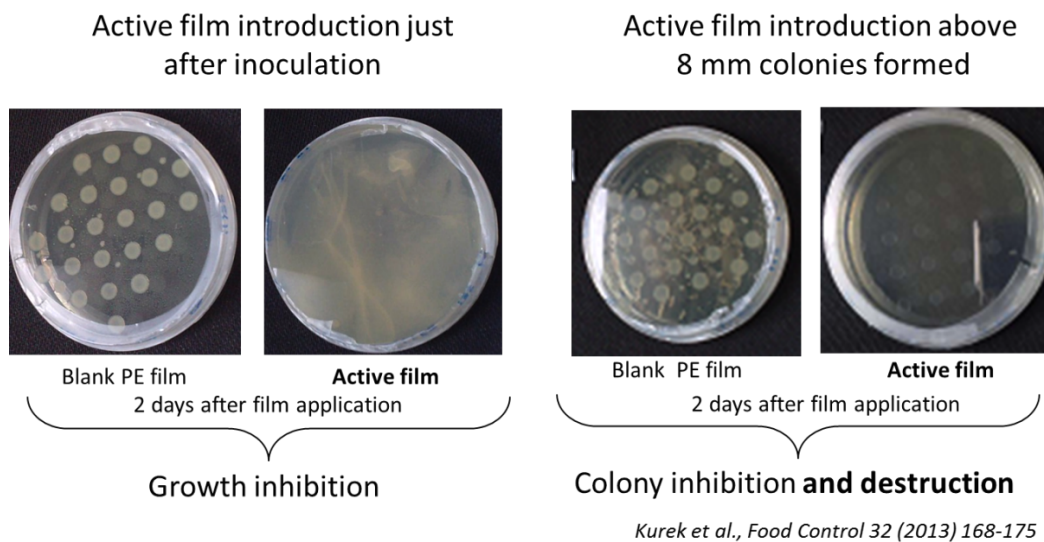
Indeed, edible coatings have been formulated with iota-carrageenans, dedicated to tablets or food in which model antioxidants and flavor compounds have been entrapped [7]. Comparing the release of two aroma compounds (n-hexanal and D-Limonene) in water and in 0.9% NaCl medium, the retention of the aroma compounds in the iota-carrageenan matrix was significantly higher in the salt medium as well as the diffusivity reduced, mainly for D-limonene as illustrated in **figure 1**. Indeed, according the nature and concentration of the salt, the water activity, the temperature and the solubility in the releasing media, the rate or release, and retentions can be modulated or tuned [7,8].



**Figure 1** : release kinetics of n-hexanal and D limonene encapsulated in iota-carrageenan coatings in water and water-NaCl (0.9%) media at 25°C. (*cinétique de liberation du n-hexanal et du D-Limonène encapsulés dans une couche mince de iota-carraghénane, dans l'eau et dans une solution aqueuse de NaCl à 0.9%, à 25°C*)

This knowledge on edible coatings has led to the conception of active packaging films combining current oil-based films (synthetic polymers) coated with active layers composed of hydrocolloids encapsulating active agents, as illustrated in the following examples.

A chitosan-based layer encapsulating carvacrol, an aroma compound having antimicrobial properties, has been applied on polyethylene or polypropylene films on the film side exposed to food products when used. These active bilayer films, sustainable (perfectly recyclable), has to retain as much as possible the volatile active compound during film-roll storage in ambient conditions, but allow a rapid release in the headspace above the food in the trays when the product is packaged. Optimization of both formulation and process of film-making led to produce an industrial active packaging solution which the release of the volatile antimicrobial agent is controlled by the level of relative humidity. Moreover its properties (barrier to gases, mechanical, optical, sensorial..) were preserved or improved and display an efficient antimicrobial properties on various bacterial, molds and fungi strains (salmonella, listeria, bacillus, penicillia,...)[9]. **Figure 2** displays the efficiency of the active film encapsulating carvacrol on salmonella strains after two days culture. Application of films just after inoculation allowed inhibiting the growth of cells without direct contact, but also to inhibit and kill already grown colonies [9]. These results were confirmed on real food products (cheeses, sliced meat, ham, paté, etc..) without an significant impact on the sensory properties of the foods [10].



**Figure 2:** Antimicrobial efficiency of an active film based on polyethylene coated with hydrocolloids encapsulating a volatile antimicrobial agent against salmonella strains. (*efficacité contre une souche de salmonelle de films de polyéthylène enduits d'une couche de chitosan encapsulant un agent antimicrobien volatil*).

The mechanism of release of active compounds encapsulated in hydrocolloid thin layer can also be modulated by film post-production treatments. Indeed, film decontamination prior use is often required for highly contaminable or oxidable foods. The classical chemical treatments based on solutions of peracetic acid or hydrogen peroxide are not suitable for hydrocolloids and natural active compounds, inducing oxidations or partial solubilization of the hydrocolloid layer. The more common process now recommended for packaging film decontamination is electron beam irradiation [11]. Recent works shows that electron beam favors cross-linking in hydrocolloids, generates new bonds, strengthens the network and then allows a much better retention of small molecules. Benbettaieb et al. [12,13] produced thin layers based on a blend of chitosan and gelatin containing various active compounds such as natural antioxidants.

Electron beam allowed to improve the mechanical and barrier properties of the films, but allowed to delay the release of these antioxidants controlling both the coefficient diffusion and the retention [13,14].

To conclude, encapsulation of active compounds such as antimicrobials, antioxidants, flavors, pigments using hydrocolloids matrices is one of the more promising way for developing new packaging materials for bioproducts like foods, cosmetics and pharmaceuticals [5]. The composition, the formulation steps, the film-making process and finally the post-treatment have to be well known for optimized and controlled properties of the active packaging material [15, 16].



**Bio-encapsulation de molécules actives dans des hydrocolloïdes pour des applications en emballages actifs pour les industries agro-alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques**

Prof Frédéric DEBEAUFORT

Université Bourgogne Franche-Comté

UMR A02-102 PAM – Food Processing and Physical-Chemistry Lab, 1 esplanade Erasme,

21000 DIJON - Tel : +33 380 77 2388 - [frederic.debeaufort@u-bourgogne.fr](mailto:frederic.debeaufort@u-bourgogne.fr)

***Résumé :***

Ce document traite de l'utilisation des hydrocolloïdes pour des applications en emballage. Un accent particulier est mis sur les caractéristiques physico-chimiques des hydrocolloïdes comme matrices d'encapsulation pour délivrer des composés actifs dans des bio-produits (aliments, produits pharmaceutiques, cosmétiques) à partir de bio-emballages actifs. Un aperçu de l'intérêt d'utiliser des hydrocolloïdes pour ces applications est illustré par 3 exemples de recherches menées dans notre laboratoire. Le premier est lié à l'effet de la composition du milieu sur la libération d'antioxydants dans des milieux aqueux, le second concerne l'impact du mélange de deux biopolymères (coacervat) et un traitement d'irradiation sur la libération des mêmes composés actifs, et le dernier exemple traite de l'encapsulation d'antimicrobiens volatils

dans des couches de chitosan avec une libération modulée/contrôlée selon la formulation et le niveau d'humidité.

*Mots clés* : enductions actives, antimicrobiens, anti-oxydants, bio-encapsulation, films actifs, emballages actifs.

### ***Pourquoi utiliser des hydrocolloïdes pour des applications en emballage?***

La conservation des produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques est dépendante de l'action de facteurs biotiques (micro-organismes, animaux, végétaux, moisissures ... etc.) et abiotiques (lumière, oxygène, chaleur, rayonnement UV, etc.). Ces facteurs sont responsables de la perte de qualité des produits. Beaucoup de technologies de conservation ont été développées au cours des deux derniers siècles. La production industrielle a dû être accompagnée par le développement des moyens de transport et de commercialisation qui ont nécessité des emballages adéquats, et par conséquent le développement de matériaux d'emballage en bois, papier, métaux, verre et, plus récemment, à base de polymères synthétiques dérivés du pétrole ou du charbon (matières plastiques issues de polymères synthétiques). Plus récemment, de nouveaux types de matériaux d'emballage plus respectueux de l'environnement ont été développés à base de biopolymères naturels issus de ressources renouvelables. Ces biomatériaux, en particulier les sous- et co-produits provenant de la récupération ou la valorisation des agro-industries, sont envisagés comme des voies alternatives et prometteuses pour des matériaux d'emballage. Ces biopolymères, aussi appelés agro-matériaux renouvelables et compostables, sont des macromolécules naturelles, directement

extraites de la biomasse végétale ou animale, ou à partir de micro-organismes. Ils comprennent des polysaccharides (cellulose et dérivés, l'amidon et ses dérivés, la chitine et le chitosan, etc.), des protéines (caséines, lactosérum, collagène, gélatine, gluten de blé, protéines de soja, etc.), des composés lipidiques (cires, acides gras et leurs dérivés, etc. .). La plupart d'entre eux peut être mise en œuvre à l'état natif, plastifié ou en combinaison avec d'autres polymères ou biopolymères [1]. Ils sont utilisés en tant que films ou revêtements (enrobages) pour de nombreuses applications potentielles en emballage pour les domaines de l'alimentaire, de la pharmacie et de la cosmétique. Des exemples sont déjà sur le marché, comme des sacs biodégradables obtenus à partir de l'amidon de céréales.

Qu'attend le consommateur de ces matériaux d'emballage ?

A *minima*, l'emballage doit informer, préserver la qualité et la sécurité du produit, prolonger sa durée de vie, et faciliter l'utilisation du produit emballé. Mais il peut aussi 1) être une barrière sélective aux gaz ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) et à la vapeur d'eau ; 2) créer une atmosphère modifiée ; 3) contrôler la respiration de produits vivants (absorption  $O_2$  réduite) ; 4) empêcher (ou diminuer) la dégradation microbienne pendant le stockage prolongé ; 4) réduire la migration des solutés depuis l'emballage vers le produit et inversement ; 5) maintenir l'intégrité structurelle et améliorer la manutention mécanique ; 6) servir de support pour incorporer des additifs alimentaires (arômes, des pigments, des sels, des épices) ou des composés actifs antimicrobiens, des antioxydants (...) ; 7) et enfin être recyclables ou durables.

Les hydrocolloïdes peuvent répondre à la plupart des critères attendus par le consommateur et de la réglementation, car ils sont d'origine naturelle (biomasse) donc ce sont des matériaux

renouvelables, biodégradables et durables. Les hydrocolloïdes permettent d'obtenir des organisations/structures macromoléculaires variées tels que des gels, des réseaux (réseaux gonflés, interpénétrés, couplés, mixtes) des séparations de phases, humides ou secs, des complexes avec d'autres macromolécules ou avec de petits composés (agents bio-actifs). Cette organisation macromoléculaire assure la continuité structurale, la cohésion structurale et ainsi des propriétés filmogènes. Ces propriétés couplées avec une efficacité barrière spécifique nous a permis de développer des films et enrobages capables de contrôler la libération de solutés ou les échanges de gaz entre le produit et son environnement ou entre différentes parties d'un produit hétérogène. Beaucoup d'exemples d'applications d'emballages comestibles ont été publiés [1,2,3]. En d'autres termes, les couches minces de protéines ou de polysaccharides déposées sur des polymères synthétiques tels que les polyoléfines permettent de réaliser des films multicouches, présentant des propriétés de barrière aussi élevées que les polymères synthétiques classiques, mais ces couches peuvent être facilement séparées pour permettre le recyclage. Par exemple, nous avons développé au laboratoire un film tricouche à base de polyéthylène/chitosan/polyéthylène téréphtalate dont les propriétés barrières sont similaires à celles des meilleurs films multicouches tel qu'un polypropylène/polyamide/polypropylène. Les mêmes résultats ont également été obtenus par Schmid et al [4] pour un film de polyéthylène téréphtalate/protéines de lactosérum/polyéthylène.

***Pourquoi la bio-encapsulation avec des hydrocolloïdes contribue-t-elle à l'élaboration d'emballages actifs pour l'alimentaire, la pharmacie et la cosmétique ?***

Comme indiqué précédemment, les hydrocolloïdes sont capables de former des matrices continues (films/enrobages), d'avoir une structure variable selon des facteurs

environnementaux (température et humidité notamment), mais aussi d'avoir des propriétés spécifiques en raison de leur composition chimique complexe permettant d'établir de nombreux types d'interactions avec d'autres solutés ou petites molécules volatiles ou non. En effet, les polysaccharides et les protéines sont capables d'établir des liaisons hydrogène, des interactions hydrophobes, des interactions de Van der Waals, des liaisons ioniques etc .... Ces liaisons et interactions réversibles sont fondamentales pour la bio-encapsulation de composés actifs (absorbeurs d'UV, pigments, agents antimicrobiens, antioxydants, etc.) dans les couches minces (films, enrobages, ...) utilisées pour le développement de matériaux d'emballage actifs [5].

Néanmoins, la sensibilité des hydrocolloïdes aux facteurs environnementaux tels que la température, l'humidité ou la pression n'est pas forcément un inconvénient, voire plutôt un avantage. En effet, les structures des réseaux à base d'hydrocolloïdes évoluent en fonction des niveaux de température ou d'humidité. Ces changements dans la structure induisent de fortes variations des propriétés, en particulier barrière, mécaniques, de rétention et libération. Ainsi, selon le niveau d'humidité, il est possible de contrôler la perméabilité à l'oxygène de l'emballage ou la vitesse de libération de composés bioactifs (antimicrobiens, antioxydants) dans le produit à partir de films actifs [6].

En effet, des enrobages comestibles ont été formulés avec des iota-carraghénanes, dédiés à des comprimés ou des denrées alimentaires dans lesquelles des anti-oxydants modèles et des composés de saveur ont été piégés [7]. La libération de deux composés d'arômes (n-hexanal et le D-limonène) dans l'eau et dans 0,9% de milieu NaCl a été étudiée. La rétention des composés d'arôme dans la matrice de iota-carraghénane était significativement plus élevée et le coefficient de diffusion d'autant réduit dans le milieu salé, en particulier pour le D-Limonène

comme illustré sur la figure 1. En effet, selon la nature et la concentration du sel, l'activité de l'eau, la température et la solubilité dans le milieu de libération, le taux de rétention ou la vitesse de libération peuvent être modulés ou contrôlés [7,8].

Cette connaissance des enrobages comestibles a conduit à la conception de films d'emballage à base de polymères synthétiques (issus du pétrole) revêtus d'une couche mince active composée d'hydrocolloïdes encapsulant des agents actifs, comme illustré dans les exemples suivants.

Une couche à base de chitosan encapsulant du carvacrol, un composé d'arôme ayant des propriétés antimicrobiennes naturelles, a été appliquée sur des films de polypropylène ou de polyéthylène sur la face exposée aux produits alimentaires lorsqu'ils sont utilisés. Ces films actifs en bicouches, durables (parfaitement recyclables), doivent conserver autant que possible la substance active volatile pendant le stockage de la bobine de film dans des conditions ambiantes, mais permettre une libération rapide dans l'espace au-dessus de l'aliment conditionné. L'optimisation de la formulation et du procédé de fabrication des films actifs a conduit à un produit industriel dont la libération de l'agent antimicrobien volatile est contrôlée par le niveau d'humidité relative. En outre, ses propriétés (barrière aux gaz, mécanique, optique, sensorielle..) ont été préservées ou améliorées : ce film affiche des propriétés antimicrobiennes efficaces sur diverses bactéries, des moisissures et des champignons (souches Salmonella, Listeria, Bacillus, Penicillia, ...) [9]. La figure 2 montre l'efficacité du film actif encapsulant le carvacrol sur une souche de salmonelle après deux jours de culture. L'application des films juste après l'inoculation, sans contact direct, a permis d'inhiber la croissance des cellules, mais aussi d'inhiber et tuer des colonies déjà formées [9]. Ces résultats ont été confirmés sur des produits alimentaires réels (fromages, charcuteries, jambon, pâtés, etc..) sans impact significatif sur les propriétés sensorielles des aliments testés [10].

Le mécanisme de libération des composés actifs encapsulés dans la couche mince d'hydrocolloïde peut aussi être modulé par des traitements après la fabrication du film. En effet, un traitement de décontamination avant utilisation est souvent nécessaire pour les aliments hautement contaminables. Les traitements chimiques classiques à base de solutions d'acide peracétique ou de peroxyde d'hydrogène ne sont pas adaptés pour des hydrocolloïdes et des substances actives naturelles. En effet, ces derniers seraient hydrolysés, oxydés ou partiellement solubilisés. Le procédé le plus couramment recommandé pour décontaminer les films d'emballages est l'irradiation par faisceau d'électrons [11]. Des travaux récents montrent que l'irradiation par faisceaux d'électrons favorise la réticulation des hydrocolloïdes, génère des radicaux libres, renforce le réseau et permet alors une meilleure rétention de petites molécules. Benbettaieb et al. [12,13] a ainsi fabriqué des couches minces à base d'un mélange de gélatine et de chitosan contenant différents composés actifs tels que des antioxydants naturels. Le traitement par faisceau d'électrons a permis d'améliorer les propriétés mécaniques et barrières des films, mais a surtout permis de moduler/retarder la libération de ces antioxydants [13,14].

Pour conclure, l'encapsulation de composés actifs tels que des agents antimicrobiens, des antioxydants, des arômes, des pigments dans des matrices à base d'hydrocolloïdes est un des moyens les plus prometteurs pour le développement de nouveaux matériaux d'emballage pour les bioproduits comme les aliments, les produits cosmétiques et pharmaceutiques [5]. La composition, les étapes de formulation, le processus de fabrication des films et enfin les traitements après fabrication doivent être bien connus et maîtrisés afin d'obtenir des propriétés optimisées et contrôlées du matériau d'emballage actif [15, 16].

## References

- [1] Debeaufort F., Quezada-Gallo J.A, Voilley A. Edible films and coatings as aroma barrier. In *"Protein-based edible films and coatings"* Gennadios A. (eds.) , CRC Press., Lancaster, 2002, Chap 24, pp 579-600.
- [2] Debeaufort F., Quezada-Gallo J.A., Voilley A. Edible films and coatings : "tomorrow's packagings ". *Critical Review in Food Science Nutrition*, 38(4) (1998), 299-313.
- [3] Marcuzzo E., Sensidoni A., Debeaufort F. Edible films as potential active packaging. *Industrie Alimentari*, 50 (2011) 22-24.
- [4] Schmid M., Dallmann K., Bugnicourt E., Cordoni D., Wild F., Lazzeri F., Noller K. Properties of whey-protein-coated films and laminates as novel recyclable food packaging materials with excellent barrier properties. *International Journal of Polymer Science* (2012), ID 562381, 7pages, doi:10.1155/2012/562381
- [5] Desobry S., Debeaufort F Encapsulation of Flavors, Nutraceuticals and Antibacterials. In *Edible Films and Coatings for Food and Other Applications*. J Bai, R Hagenmaier and L Baldwin (Eds), Technomic Publishing Co., Chap 11, 2011.
- [6] Kurek M., Guinault A., Voilley A., Galić K. and Debeaufort F. Effect of relative humidity on carvacrol release and permeation properties of chitosan based films and coatings. *Food Chemistry*, 144 (2014), 9–17
- [7] Fabra MJ, Chambin O., Assifaoui A., Debeaufort F. Influence of temperature and salt concentration on the release in liquid media of aroma compounds encapsulated in edible films. *Journal of Food Engineering*, 108 (2012), 30–36.



[8] Fabra M.J., Glynn F., Assifaoui A., Debeaufort F., Chambin O. Release kinetics in aqueous media of volatile and non volatile compounds encapsulated in carrageenan-based films as a function of the hydrophobicity 7th International Congress of Food Technologists, Biotechnologists and Nutritionists, Opatija, Croatia, 20-23 sept 2011.

[9] Kurek M., Moundanga S., Favier C., Galić K., Debeaufort F. Antimicrobial efficiency of carvacrol vapour related to mass partition coefficient when incorporated in chitosan based films aimed for active packaging. *Food Control*, 32 (2013), 168-175.

[10] Kurek M., Endrizzi A., Delaitre J.M., Debeaufort F. Impact of aroma compounds included in active packaging films on the sensory properties of packaged food products MATBIM2012, International Conference on Packaging Material/Bioproduct Interaction, Dijon, France, 22-25 april 2012

[11] Vachon, C., Yu, H.L., Yefsah, R., Alain, R., St-Gelais, D., Lacroix, M. Mechanical and structural properties of milk protein edible films cross-linked by heating and  $\gamma$ -irradiation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (2000) 3202-3209.

[12] BenBettaieb N., Karbowski T., Brachais C.H., Debeaufort F., Impact of electron beam irradiation on fish gelatin film properties. *Food Chemistry*, (2015), 10.1016/j.foodchem.2015.03.034

[13] BenBettaieb N., Assifaoui A., Karbowski T., Debeaufort F., Chambin O. Controlled release of tyrosol and ferulic acid encapsulated in chitosan-gelatin films after electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, (2015), 10.1016/j.radphyschem.2015.01.035

[14] BenBettaieb N., Karbowski T., Brachais C.H., Debeaufort F. Coupling tyrosol, quercetin or ferulic acid and electron beam irradiation to cross-link chitosan-gelatin films: a structure-function approach. *European Polymer Journal*, 67 (2015), 113-127

[15] Debeaufort F., Kurek M., Surface modification of packaging films by coatings with bioactive compounds and biopolymers. In *Bioactive Packaging of Foods: Quality and Safety Issues* M Kontominas (Ed), Destech Publications , chap 3, 2015.

[16] Benbettaïeb, Karbowski T, Debeaufort F. Tuning the functional properties of polysaccharides-proteins bio-based edible films by chemical or physical crosslinking. Submitted to *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* (2016)