

ETUDE DU COMPORTEMENT D'UN FILM BIODEGRADABLE À BASE DE POLYSACCHARIDES PLASTIFIÉ PAR LE MÉLANGE GLYCÉROL/ACIDE DL-LACTIQUE

Djalila AOUFI^{1,2,*}, Aicha SERIER¹

¹Laboratoire des revêtements, Matériaux et Environnement, Université M'hamed Bougara Boumerdes, 35000-Algérie.

² Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI, ex-CSC).

* djpolymera@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Notre travail porte sur l'élaboration des films à base de polysaccharides et l'évaluation de l'influence d'un mélange de plastifiants sur le comportement de ces films. Les films préparés par casting, pour différentes formulations, sont homogènes, opaques, minces et lisses, présentant une bonne cohésion et sans défauts visuels. Les caractéristiques physico-chimiques des films sont déterminées par différentes techniques (UV-visible, isotherme de sorption, perméabilité à la vapeur d'eau, et essais mécaniques en traction). Les résultats obtenus montrent que la combinaison des deux plastifiants a permis d'explorer les propriétés de chacun d'eux. Ça a donné naissance à de nouveaux films possédant de bonnes propriétés barrières contre les radiations lumineuses, une faible hydratation, une faible perméabilité aux vapeurs d'eau, une bonne stabilité thermique et une bonne flexibilité.

Mots clés - Mélange, plastifiants, biodégradables, polysaccharides, films.

1. INTRODUCTION

L'élaboration de nouveaux emballages biodégradables constitue une alternative très intéressante pour réduire le volume des déchets issus des matériaux d'emballage synthétique. La biodégradabilité étant la propriété la plus importante des biopolymères, les emballages biodégradables sont constitués de biopolymères, macromolécules renouvelables, tels que les polysaccharides (cellulose et dérivés, amidon et dérivés, chitine et chitosane, etc.), les protéines (gélatine, gluten, etc.), les composés lipidiques (cires, acides gras et dérivés, etc.) et les polyesters (PLA, PHB, etc.). Les polysaccharides sont connus pour leurs propriétés filmogènes et ils peuvent être utilisés pour l'emballage alimentaire ou non alimentaire. Une large gamme de propriétés peut être donc obtenue en raison de nombreuses fonctionnalités qu'ils offrent. Les films à base d'amidon ont été largement étudiés en raison de leur faible coût et de leur caractère biodégradable et renouvelable. L'amidon est devenu un polysaccharide de choix pour la fabrication des films issus de ressources renouvelables. De nombreux travaux ont mis en évidence les propriétés des films à base d'amidon natif. Ces films sont très fragiles et possèdent de faibles propriétés barrière à la vapeur d'eau en raison de l'hygroscopie de l'amidon. Dans le but d'améliorer les propriétés de ces films en fonction des conditions d'humidité, des plastifiants sont ajoutés afin d'augmenter leur flexibilité. Aussi, pour diminuer la sensibilité à l'eau, des composés moins hydrophiles que l'amidon peuvent être appliqués soit par enduction sur un film préformé soit par l'incorporation directe dans la solution filmogène. Ainsi le but principal de notre travail est d'étudier l'influence d'un mélange de plastifiants sur le comportement d'un film à base de polysaccharides.

2. METHODE EXPERIMENTALE

2.1 Préparation des films

Les films à base de polysaccharides ont été préparés par moulage par coulée (casting), la technique la plus utilisée à l'échelle du laboratoire, en utilisant des suspensions d'eau distillée, de plastifiant, d'amidon de maïs, et de la cellulose microcristalline. Les différentes formulations préparées sont résumées dans le tableau 1

Tableau 1: les différentes formulations préparées.

Films	MC [%]	Plasticizer content
G/S	0	30
G/SMCC	10	30
LA/SMCC	10	30
(G/LA)/SMCC1	10	30

3. RESULTATS

3.1 Transmission de la lumière UV-visible

Les différences dans les taux de transmission dans le domaine de l'UV-visible (figure 1) des films plastifiés par différents types de plastifiants (glycérol, acide DL-lactique et mélange binaire), pour des taux identiques, sont liées à la nature du plastifiant (transparence, masse moléculaire et taille des molécules).

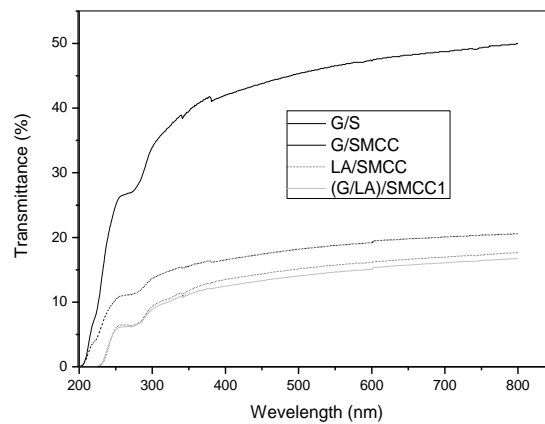


Figure 1 : Spectres UV-Visibles (200-800nm) des films à base de mélange amidon/cellulose microcristalline, plastifiés par 30 % des différents plastifiants.

Dans le cas de l'utilisation d'une teneur de 30% en plastifiant, la transmission de la lumière par le film contenant le plastifiant transparent (glycérol) est plus élevée que celle obtenue pour le film contenant le plastifiant non-transparent (acide DL-lactique) et elle est plus faible lors de l'utilisation d'un mélange binaire de ces deux plastifiants. Enfin, on peut constater que l'utilisation d'un mélange binaire de plastifiants apporte des améliorations concernant la protection des produits alimentaires contre les radiations lumineuses.

3.2 Propriétés d'hydratation (isotherme de sorption)

D'après la figure ci-dessus, nous observons que l'isotherme de sorption du film ((G/LA)/SMCC1), plastifié par le mélange glycérol/acide DL-lactique, est située entre les isothermes de sorption des films (G/SMCC) et (LA/SMCC) plastifiés par le même taux de glycérol et d'acide DL-lactique respectivement et pris

individuellement. On peut constater que l'introduction de l'acide DL-lactique dans le film ((G/LA)/SMCC1) a diminué l'hygroscopicité (diminution du nombre des sites d'absorption) de ce dernier qui est dû à la formation des liaisons hydrogène, plus stables que celles formées lors de la plastification par le glycérol seul (G/SMCC). Aussi, le film ((G/LA)/SMCC1) s'hydrate moins que le film G/S, ceci est dû à la présence de la cellulose microcristalline.

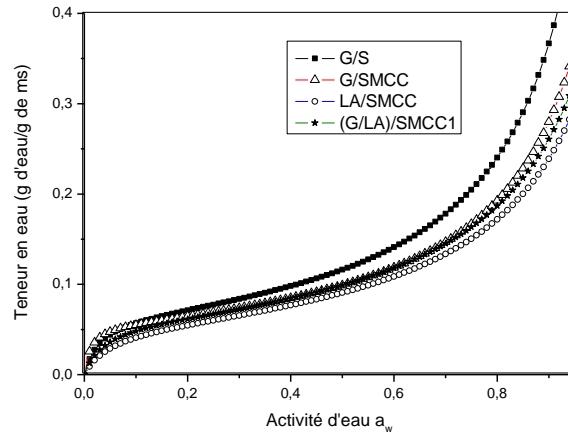


Figure 2 : Isothermes de sorption tracées selon le modèle de GAB, des films préparés par casting et plastifiés par 30 % des différents plastifiants.

3.3 Perméabilité à la vapeur d'eau

En comparant, les résultats présentés sur la figure ci-dessous,

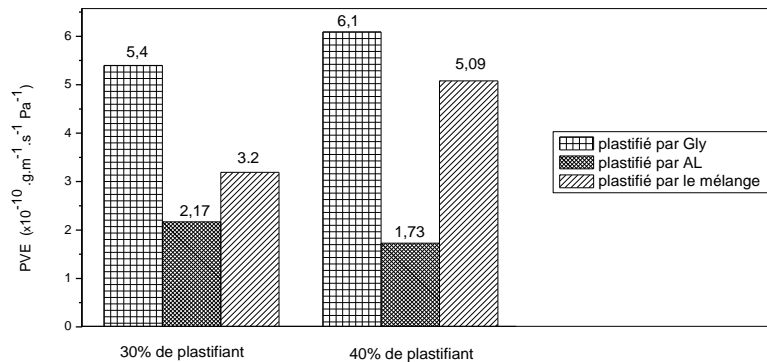


Figure 3 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films plastifiés par le même taux des différents plastifiants.

nous observons que l'utilisation d'un mélange de plastifiant a apporté des améliorations pour la perméabilité à la vapeur d'eau par rapport à celles apportées par le glycérol seul. Ceci signifie que les liaisons hydrogène formées lors de la plastification par le mélange de plastifiants sont les plus stables. L'ajout de la cellulose microcristalline, polymère moins hydrophile que l'amidon, et l'utilisation du mélange de plastifiants a diminué la valeur de la perméabilité à la vapeur d'eau de 5,95 à 3.2 (10^{-10} .g .m⁻¹ .Pa⁻¹) pour un taux de plastifiant de 30 % .

3.4 Propriétés mécaniques

Le but d'utiliser un mélange de plastifiant c'est d'aboutir à une meilleure flexibilité (allongement à la rupture) pour les films : c'est le résultat obtenu avec l'utilisation du mélange glycérol/acide DL-lactique.

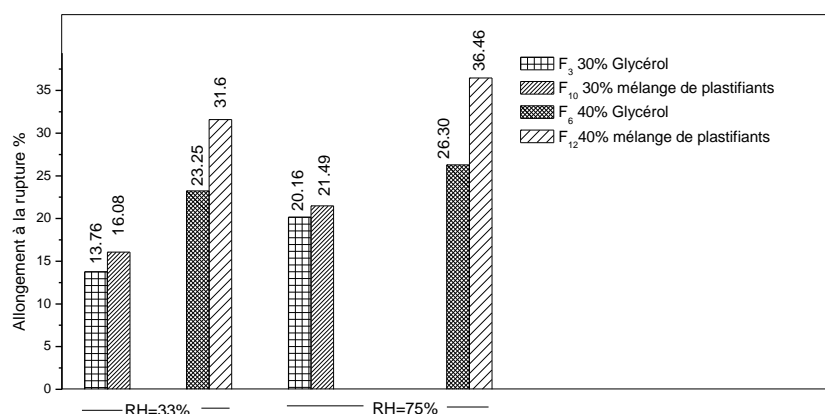


Figure.4 Allongement à la rupture des films plastifiés par des mêmes taux de différents plastifiants.

L'allongement à la rupture a augmenté de 13,76 à 16,08 % (pour un taux de plastifiant de 30 %) et de 23,25 à 31,6 % (pour un taux de plastifiant de 40 %) pour les films plastifiés par le glycérol et par le mélange des deux plastifiants respectivement et stockés à 33 % d'humidité relative. L'augmentation de l'allongement à la rupture prouve que les films plastifiés par le mélange glycérol/acide DL-lactique sont les plus flexibles. Ceci nous a permis de déduire que la plastification dans ce dernier cas est plus efficace que celle réalisée par le glycérol seul. Cette plastification est probablement le résultat de deux types de plastification : la première est une plastification interne due aux chaînes polymériques estérifiées, et la deuxième est une plastification externe due aux molécules de glycérol. Ce type de plastification a été rencontré dans les travaux de Rui Shi et al, lorsqu'ils ont combiné entre l'acide citrique et le glycérol.

CONCLUSION

Dans le but d'améliorer les propriétés des films à base de mélange amidon/cellulose microcristalline, on a utilisé un mélange binaire de glycérol et d'acide DL-lactique pour combiner les fonctionnalités des deux plastifiants. Les résultats obtenus ont montré que pour un même taux du plastifiant, l'utilisation d'un mélange de plastifiant a apporté les avantages suivants : Une absorption maximale des radiations UV-visible, ce qui donne une meilleure protection contre la photodégradation des aliments. Une faible hydratation, une faible mobilité des molécules d'eau et une faible perméabilité à la vapeur d'eau ce qui donne une bonne conservation des produits possédant un caractère hydrophile. Une augmentation des propriétés thermiques et de la flexibilité des films.

REFERENCES

- [1] B. Q. Chen, J. R. G. Evans. Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*. 61, 455–463, 2005.
- [2] N. Wang, X. X. Zhang, N. Han, S. H. Bai. Effect of citric acid and processing on the performance of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 76 68–73, 2009.
- [3] L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro, C. Fringant. Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: Processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 76, 1117–1128, 2000.
- [4] H. F. Zobel,. Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Starke*. 40, 44–50, 1988.

- [5] M. L. Fishman, D. R. Coffin, R. P. Konstance, C. I. Onwulata. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydrate Polymers*. 41, 317–325, 2000.
- [6] A. L. M. Smits, M. Wubbenhorst, P. H. Kruiskamp, J. J. G. van Soest, J. F. G. Vliegenthart, J. van Turnhout. Structure evolution in amylopectin/ethylene glycol mixtures by Hbond formation and phase separation studied with dielectric relaxation spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*. 105, 5630–5636, 2001
- [7] J. G. Yu, J. Gao, T. Lin. Biodegradable thermoplastic starch. *Journal of Applied Polymer Science*. 62, 1491–1494, 1996.
- [8] L. Wang, R. L. Shogren, C. Carriere. Preparation and properties of thermoplastic starch–polyester laminate sheets by coextrusion. *Polymer Engineering and Science*. 40, 499–506, 2000.
- [9] X. F. Ma, J. G. Yu. The effects of plasticizers containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. *Starch/Starke*. 56 545–551, (2004a).
- [10] X. F. Ma, J. G. Yu. Formamide as the plasticizer for thermoplastic starch, *Journal of Applied Polymer Science*. 93, 1769–1773, 2004b.
- [11] X. F. Ma, J. G. Yu, J. Feng. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer International*. 53, 1780–1785, 2004.
- [12] Md. Hoque, S. Benjakul, et h. Prodpran. Properties of film from cuttlefish (*Sepia pharonis*) skin gelatin incorporated with cinnamon, clove and star anise extracts. *Food Hydrocolloids*. 25, 1085–1097, 2011.
- [13] F. D. S. Larotonda, L. Hilliou, A. M. C. Sereno, M. P. Gonçalves, Green edible films obtained from starch-domestic carrageenan mixtures, 2nd Mercosur congress on Chemical Engineering.
- [14] C. Chen, L. Lai. Mechanical and water vapor barrier properties of tapioca starch/decolorized hsian-tsao leaf gum films in the presence of plasticizer. *Food Hydrocolloids*. 2, 1085–1097, 2008.
- [15] R. Shi, Z. Zhang, Q. Liu, Y. Han, L. Zhang, D. Chen, W. Tian, Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending, *Carbohydrate Polymers*. 69, 748–755, 2007.