

# BIOCOMPOSITES EN EMBALLAGES ACTIFS

*Lan TIGHZERT  
URCA/ESIReims*

# ECOLE SUPERIEURE D'INGENIEURS de REIMS

- ESIReims (ex ESIEC) est une composante de l'Université de Reims Champagne Ardenne
  - Formation en 3 ans
  - Deux filières :
    - Packaging : 50 - 60 étudiants/promotion
    - Thermique et Energétique : 20 - 25 étudiants/promotion
- Recrutement : deux ans après le bac
  - Classes préparatoires
  - IUT, BTS, ...
- Laboratoire de recherche dédié aux matériaux et emballages

- **Biocomposites**
  - **Matrice : Polymères agro-sourcés**
  - **Renfort : Fibres végétales**
  - **Propriétés des biocomposites**
- **Emballages actifs**
  - **Elaboration des emballages actifs**
  - **Agents actifs d'origine naturelle**
- **Perspectives**
- **Conclusion**

## Matrice : Polymères agro-sourcés

- PolyAcide Lactique (PLA)
- PolyButylène Succinate (PBS)
- PolyHydroxyAlkanoates (PHA)
  - PolyHydroxy Butyrate (PHB), PolyHydroxy Valérate (PHV), copolymères PHBV, ...
- Éther et ester de cellulose
- Polymères issus des huiles végétales
  - Soja, lin, ricin...
- Amidon plastifié par polyols
- Mélanges binaires de ces polymères

## Renfort : Fibres végétales

Fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Cendre (%)
Lin	71	2,2	18,6 – 20,6	2,3	
Chanvre	57 – 77	3,7 – 13	14 – 22,4	0,9	0,8
Bambou	46 -58	20 – 22	16 – 20	8 - 10	

Fibres	E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
Lin	50 – 70	500 – 900	1,5 – 4,0	1,45
Chanvre	30 – 60	350 – 800	1,6 – 4	1,48
Bambou	30 – 50	500 – 740	≈ 2	1,4
Fibres de verre	72	1200 – 1800	≈ 2,5	2,5

# PROPRIETES DES BIOCOMPOSITES

Agent de couplage : (3-glycidyloxypropyl)triméthoxysilane (GPTMS)

Echantillons	Module de flexion (MPa)	Absorption d'eau après 600h (%)
50% PLA – 50% Kénaf	52	250
50% PLA – 50% Kénaf – 1% GPTMS	62	95
50% PLA – 50% Kénaf – 5% GPTMS	66	60

GPTMS réagit avec les groupes OH des fibres et du PLA  
⇒ renforcement du matériau

Fibres: agent nucléant  
⇒ PLA devient plus cristallin, moins perméable

# PROPRIETES DES BIOCOMPOSITES

## Matrice thermoplastique : PolyAcide Lactique (PLA) et PolyHydroxy Butyrate Valérate (PHBV)

Echantillons	Module E (GPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)
PLA	1,25	51	5,6
PLA – 10% chanvre	1,5	57	6,3
PLA – 30% chanvre	2	68	6,3
PLA – 30% chanvre – 3% agent de couplage	2,3	73	6,7

Echantillons	Perméabilité H <sub>2</sub> O (kg m/s m <sup>2</sup> Pa)
PHBV	0,127 x 10 <sup>-13</sup>
PHBV – 2% fibres cellulose	0,049 x 10 <sup>-13</sup>
PHBV – 5% fibres cellulose	0,053 x 10 <sup>-13</sup>

# PROPRIETES DES BIOCOMPOSITES

**Matrice thermodurcissable :  
Acrylate de l'huile de soja époxydée (AESO)**

Echantillons	Module de flexion (GPa)
AESO	1
AESO – 20% fibres végétales	2
AESO – 55% fibres végétales	6
AESO – ?% fibres de verre	17



- Emballages actifs : Action sur le produit
  - Absorbants d'O<sub>2</sub>, d'éthylène, ...
  - Emetteurs d'éthanol, de CO<sub>2</sub>...
  - Antimicrobiens, antioxydants
- Emballages intelligents : Information sur le produit
  - Logistique, traçabilité
  - Indicateurs Temps - Température (TTI)
  - Indicateurs de fraîcheur, de maturité, de fuite...

# ELABORATION DES EMBALLAGES ACTIFS

## Quatre approches

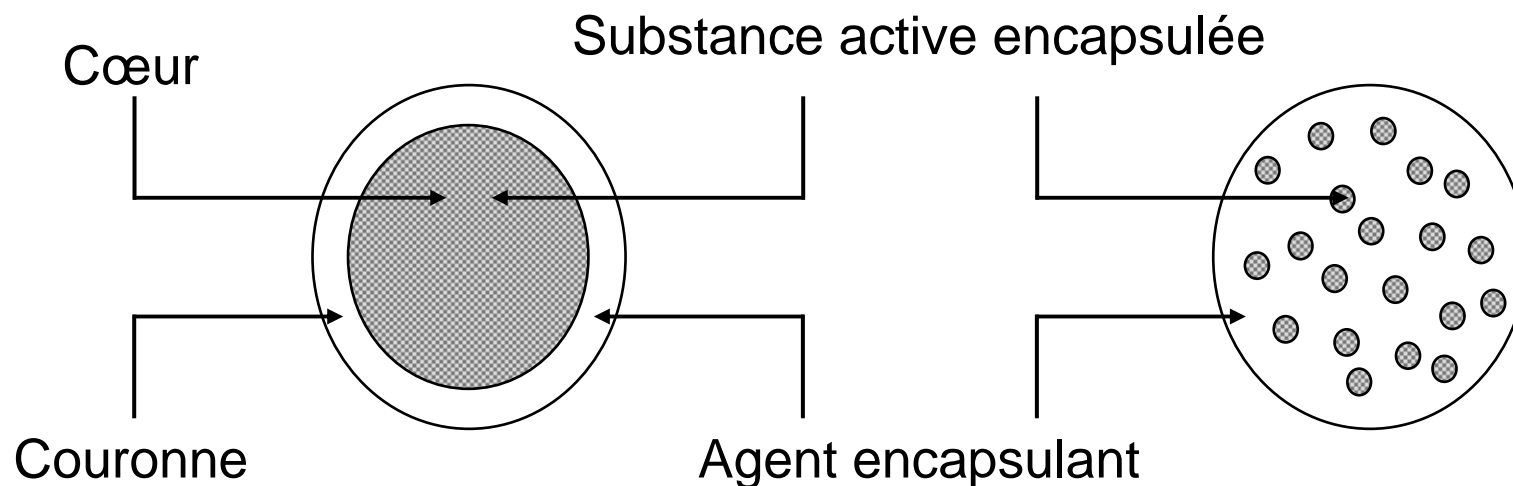
- **Matériaux possédant des propriétés antimicrobiennes : chitosane, bambou...**
  - Nombre très limité
- **Accessoires : sachets, étiquettes...**
  - Inconvénients : confusion, décollage...
- **Incorporation des agents actifs dans le film : extrusion, co-extrusion, revêtement...**
  - Solution idéale, mais contraintes technologiques
- **Greffage des groupements spécifiques actifs sur le film polymères d'emballage**
  - Opération lourde et complexe

# ELABORATION DES EMBALLAGES ACTIFS

## Incorporation d'agents actifs dans le matériau

- **Incorporation dans le film de polymère**
  - Extrusion, injection... : Température élevée, cisaillement fort
- **Incorporation dans une couche de revêtement**
  - Procédés « doux » : Basse température, sans contrainte mécanique
- **Piégeage et diffusion contrôlée d'agents actifs par :**
  - Microencapsulation ou encapsulation
  - Polymère réticulé
  - Fibres végétales de renfort

## Microencapsulation d'agents actifs (solide ou liquide)

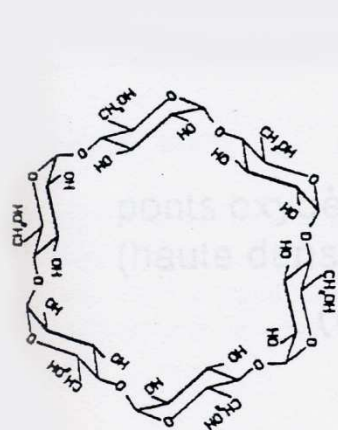


**Microcapsule**  
(système réservoir ou cœur-  
couronne)

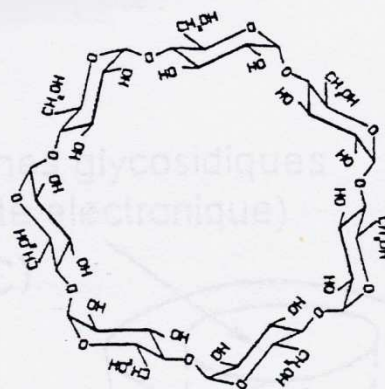
**Microsphère**  
(système matriciel)

# ELABORATION DES EMBALLAGES ACTIFS

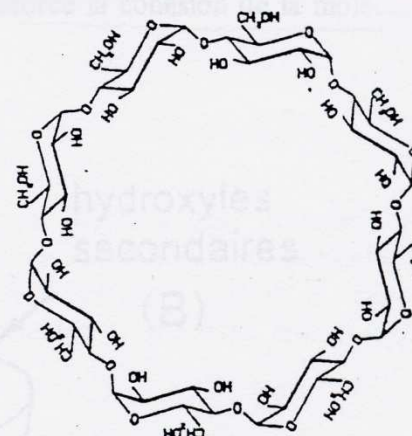
## Encapsulation d'agents actifs par Cyclodextrine



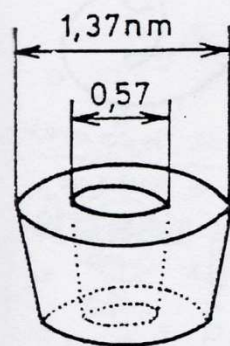
$\alpha$ -cyclodextrine  
ou cyclohexaamylose



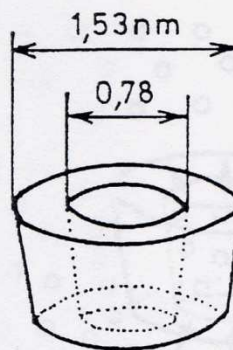
$\beta$ -cyclodextrine  
ou cycloheptaamylose



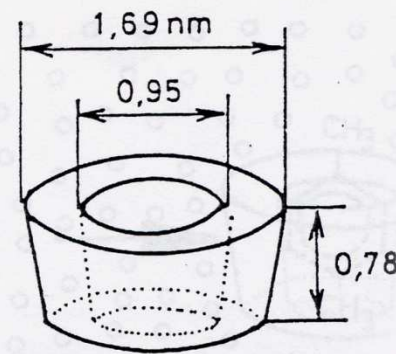
$\gamma$ -cyclodextrine  
ou cyclooctaamylose



$\alpha$ -cyclodextrine



$\beta$ -cyclodextrine



$\gamma$ -cyclodextrine

### Huiles essentielles : Antibactériennes/antioxydantes

- **Disulfides**
  - Diallyl disulfide (ail) : antibactérien, antifongique
- **Aldéhydes**
  - Aldéhyde cinnamique (cannelle) : antibactérien
  - Citronellal (citronnelle, eucalyptus) : insecticide, antifongique
- Paraffine ou caséine contenant 1% d'huiles essentielles : revêtement antibactérien efficace pour papiers
- Mélange de cannelle et clou de girofle inhibe la croissance des bactéries, champignons et levures

- **Terpénoïdes (isoprénoïdes)**
  - Menthol (menthe) : antioxydant
  - Limonène (citron, pin...) : antioxydant
  - Linalol (coriandre, lavande) : antibactérien
  - Géraniol (géranium) : antioxydant et insecticide
  - Saponines : antioxydant, antibactérien et insecticide
- **Phénol / polyphénol**
  - Eugénol (clou de girofle) : antioxydant
  - Tocophérols (vitamine E) : formes  $\alpha$  (la plus réactive),  $\beta$  et  $\gamma$ 
    - CESA® : Mélange maître d'antioxydant naturel (Clariant)
  - Flavonoïdes : pouvoir antioxydant fort
  - Lignine : antioxydante, antibactérienne

- Rôles de la lignine :
  - Polyhydroxybutyrate (PHB) : Antioxydant, retardateur de flamme
  - Polyacide lactique (PLA) : Stabilisateur thermique et hydrolytique
  - Agent réticulant des époxy : 20% de résidu des composites à 800°C (10% pour un système classique époxy-amine)
  - Synthèse de PU, polyesters, ... : Réactivité des OH aliphatiques



- Rôles des polyphénols :
  - Extraits des feuilles Murta contiennent l'acide gallique : réduction de la croissance de Listéria et de l'oxydation des lipides
  - Extraits de pépins et de peau des raisins : antioxydant, plastifiant de Mater-Bi, diminution de la viscosité à l'état fondu, bonne processabilité
- Rôles des terpénoïdes
  - Limonène : Plastifiant naturel du PLA, hydrophobie améliorée (angle de contact : 58°pour PLA et 75°pour PLA+limonène), emballage actif, contact alimentaire.

- Projets développés et en cours de développement au laboratoire :
  - Emballages actifs pour le secteur alimentaire
  - Matériau bactériostatique et fongistatique : chitosane - PLA
  - Biocomposites : amidon plastifié - chènevotte - agent fongicide
  - Biocomposites : nouveaux polyesters issus d'agro-ressources - fibres de bambou
  - ...

- Exploiter d'autres agro-ressources et/ou les monomères issus d'agro-ressources
  - Synthétiser de nouveaux matériaux ayant de bonnes propriétés thermo-mécaniques
  - Cardol et cardanol : réseau tridimensionnel, perte de masse à  $T > 200^{\circ}\text{C}$
- Traitements de la surface des fibres
  - Amélioration de l'adhésion interfaciale matrice-fibres
  - Agent de couplage d'origine naturelle

- **Elaboration des biocomposites**
  - **Matrice d'origine agro-ressources**
  - **Fibres végétales**
- **Biocomposites actifs**
  - **Agents antibactériens/antioxydants naturels thermostables**
  - **Protection d'agents actifs afin d'éviter leur dégradation et perte par évaporation**
  - **Incorporation directe dans la matrice et/ou dans les fibres lors de la mise-en-œuvre**

**Polymères agro-sourcés**

**Fibres végétales**

**Biocomposites**

**Agents actifs naturels**

**Matériaux :**

- Légers, actifs et barrière
- Performances thermiques
- Performances mécaniques

# MERCI DE VOTRE ATTENTION

**Contact :**

**URCA/ESIREims**

**Lan TIGHZERT**

**3, Esplanade Roland Garros**

**51 100 REIMS**

**FRANCE**

**Tél Fixe : 03 26 91 37 64**

**E-mail : [lan.tighzert@univ-reims.fr](mailto:lan.tighzert@univ-reims.fr)**

**Site web : [urca.lism](http://urca.lism)**