

Résumé du rapport de PFE

Modifications chimiques de nanocelluloses pour une application dans l'emballage alimentaire biosourcés

Ce projet a été réalisé dans le cadre du projet ANR GASP dont les objectifs étaient de développer matériau 100% biosourcé haute barrière aux gaz pour l'emballage, à base de nanocristaux de cellulose modifiés et d'acide polylactique (PLA), en utilisant les modifications chimiques et les méthodes de mise en forme des polymères adéquates pour réaliser des nanocomposites.

Dans la première étape de ce projet, le greffage du 1-méthyl-3-phénylpropylamine (1m3p) et de l'acide 4(para)-aminosalicylique (PAS) sur des nanocristaux de cellulose (CNCs) via réaction en deux étapes a été étudiée et comparée à l'adsorption physico-chimique de ces mêmes molécules sur la surface des CNCs. La première étape de la modification des cristaux consistait à soumettre les CNCs à une oxydation avec du 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) – pour convertir une partie des groupes hydroxyles (-OH) en groupes carboxyliques (-COOH) et permettre des modifications chimiques plus poussées. Les groupes carboxyliques présents sur les CNCs oxydés (CNCs-t) récupérés ont été analysés par plusieurs méthodes de caractérisation (titrage conductimétrique, analyse élémentaire (EA) et spectroscopie photoélectrique rayons-X) et ont révélé un degré d'oxydation des CNCs-t autour de 0,2. La seconde étape était de réaliser une réaction d'amidation en milieu aqueux dans des conditions facilement reproductibles à l'échelle industrielle et en présence de N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide (EDC) et N-hydroxysuccinimide (NHS) en tant que catalyseurs. Les CNCs modifiés récupérés après la réaction d'amidation avec 1m3p (CNCs-t-g-1m3p) et avec le PAS (CNCs-t-g-PAS) ont été ensuite caractérisés par les mêmes méthodes que les CNCs-t. Ces méthodes, notamment la spectroscopie photoélectrique rayons-X, ont permis de déterminer les quantités approximatives de 1m3p et de PAS greffés à la surface des CNCs-t et les degrés de substitution déterminés étaient environ de 0,05 pour les CNCs-t-g-1m3p ainsi que pour les CNCs-t-g-PAS. Il a été observé que cette faible quantité de matière greffée était suffisante pour améliorer la dispersion CNCs fonctionnalisés et leur stabilisation colloïdale dans les solvants organiques. Les CNCs modifiés ont été également comparés avec des CNCs sur lesquelles une adsorption physico-chimique a été réalisée avec du 1m3p et du PAS. L'analyse des quantités adsorbés et des quantités greffés ont soulignées que l'adsorption sur les CNCs-t était négligeable par rapport au greffage dans le cas du 1m3p mais qu'il y avait une importante compétition cinétique entre les deux dans le cas du PAS.

La deuxième partie du projet consistait à la réalisation d'emballages utilisant ces CNCs fonctionnalisés pour améliorer les propriétés barrières et antioxydantes du matériau choisi – l'acide polylactique, un plastique biosourcé. Il a été décidé de préparer ces emballages en utilisant des CNCs oxydés et greffés avec du 1m3p (CNCs-t-g-1m3p) et des CNCs oxydés et adsorbés avec du PAS (CNCs-t-ad-PAS). Le projet s'est focalisé sur deux méthodes de préparation. 1) La fabrication de film de CNCs en évaporation puis le thermoformage du film entre deux feuilles de PLA. 2) Le dépôt par couchage de CNCs sur une feuille de PLA puis le thermoformage avec une deuxième feuille de PLA. La première méthode s'est avérée donner des films de CNCs trop friables, ceux-ci se cassaient lors du thermoformage donnant des emballages non homogènes. De même, ils étaient difficiles à manipuler le matériau final avait tendance à se délaminer car non thermoformé dans la masse. La seconde méthode a donc été choisie pour préparer les échantillons d'emballage, les méthodes de couchage de CNCs et de thermoformage des matériaux ont été optimisés de telle façon à obtenir une couche homogène avec le moins de matière possible. Pour améliorer l'adhésion des nanocristaux de cellulose sur la feuille de PLA, il a été nécessaire de traiter la surface du PLA par plasma à l'air et d'ajouter de l'isopropanol à la suspension de CNCs. Avec dix passages de traitement corona et 15% en masse d'isopropanol dans la suspension de nanocristaux de cellulose, il a été possible d'obtenir une couche homogène de nanocelluloses modifiées en deux passages à la coucheuse à barre. Pour respecter les conditions de thermoformage du PLA ainsi que des CNCs non modifiés et modifiés, les conditions de thermoformage ont été optimisées à 30 minutes de pression à 110°C et permettaient d'obtenir un matériau lisse et souple, idéal pour une application dans l'emballage. L'étude des propriétés des composites créés, telles que les propriétés de barrière avec le taux de transmission de l'oxygène et le taux de transmission de la vapeur d'eau et les propriétés antioxydantes avec le test DPPH sur le test d'acide 4-aminosalicylique, ont permis de montrer que l'ajout d'une couche de CNCs ou d'une couche de CNCs fonctionnalisés diminuait à la fois la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau. De plus, des tests alimentaires sur un morceau de banane ont été réalisés et une réelle différence entre l'emballage PE, l'emballage PLA et les composites créés dans ce projet a été observée. Le morceau de banane était moins oxydé après 72h dans le cas des compositions PLA/CNCs modifiés conçus pour ce projet. Pour être sûr que le matériau soit apte à être utilisé comme emballage alimentaire, un test de relargage de molécule a été effectué sur les composites et les résultats ont confirmé qu'ils étaient conformes aux normes européennes.

Les bons obtenus en termes de propriétés barrières et de conservation des aliments ont été prometteurs pour ce projet et pour le projet GASP. En utilisant des processus chimiques et mécaniques simples, le PLA et les nanocristaux de cellulose modifiée se sont avérés être des matériaux appropriés à utiliser dans l'élaboration d'un emballage alimentaire 100% biosourcé hautement barrière aux gaz avec des propriétés actives.