



# Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles

Pierre Celestin Belibi

## ► To cite this version:

Pierre Celestin Belibi. Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles. Autre [cond-mat.other]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2014. Français. <NNT : 2013MULH6011>. <tel-01202602>

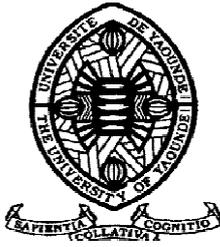
**HAL Id: tel-01202602**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01202602>**

Submitted on 21 Sep 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
LABO. DE SCIENCES DES MATERIAUX



UNIVERSITE DE HAUTE - ALSACE  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
D'INGENIEURS SUD ALSACE –  
LPMT

# ELABORATION ET CARACTERISATION DES BIOFILMS A BASE D'AMIDON DE MANIOC RENFORCES PAR DES CHARGES MINERALES BI ET TRI-DIMENSIONNELLES

Thèse réalisée en cotutelle internationale et présentée pour obtenir :  
Le grade de Docteur /PhD en Physique de l'Université de Yaoundé I, spécialité Sciences  
des Matériaux.

&

Le grade de Docteur de l'Université de Haute – Alsace, spécialité Mécanique.

Par :

**BELIBI Pierre Célestin**

Matricule : 91Q135

DEA de Physique

Sous la direction de :

Pr. Jean-Marie B. NDJAKA

et

Pr. Bernard DURAND

Maître de Conférences

Professeur

Année 2013

<b>UNIVERSITE DE YAOUNDE I</b> <b>FACULTE DES SCIENCES</b> Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques		<b>The University of Yaoundé I</b> <b>Faculty of Science</b> Division of Programming and follow-up of Academic Affairs
<b>LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS</b>		<b>LIST OF PERMENENT TEACHING STAFF</b>

**ANNEE ACADEMIQUE 2012/2013**

(Par Département et par Grade)

**DATE D'ACTUALISATION 28 Mai 2013**

### ADMINISTRATION

**DOYEN** : BILONG Paul, Professeur

**VICE-DOYEN / DPSAA** : NJOPWOUO Daniel, Professeur

**VICE-DOYEN / DSSE** : AMBANG Zachée, Maître de Conférences

**VICE-DOYEN / DRC** : OWONO OWONO Luc Calvin, Maître de Conférences

**Chef Division Affaires Académiques, Scolarité et Recherche** : ABOSSOLO Monique,  
Chargé de cours

**Chef Division Administrative et Financière** : NDOYE FOE Marie C. F., Chargé de Cours

<b>1- DEPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (40)</b>			
N°	NOMS ET PRENOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	<b>Chef de Département</b>
2	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste
3	BENG née NINTCHOM PENLAP V.	Maître de Conférences	En poste
4	FEKAM BOYOM Fabrice	Maître de Conférences	En poste
5	FOKOU Elie	Maître de Conférences	En poste
6	KANSCI Germain	Maître de Conférences	En poste
7	MBACHAM Wilfried	Maître de Conférences	En poste
8	MINKA Samuel	Maître de Conférences	En poste
9	ACHU Merci BIH	Chargé de Cours	En poste
10	ATOGHO Barbara Mma	Chargé de Cours	En poste
11	BELINGA née NDOYE FOE Marie C. Florentine	Chargé de Cours	<b>Chef DAF / FS</b>
12	BIGOJA JUDE	Chargé de Cours	En poste
13	BIYITI BI ESSAM née AKAM ADA L. F.	Chargé de Cours	<i>I.G. MINRESI</i>
14	BOUDJEKO Thaddée	Chargé de Cours	En poste
15	DEMMANO Gustave	Chargé de Cours	En poste
16	DJOKAM TAMO Rosine	Chargé de Cours	En poste
17	EFFA ONOMO Pierre	Chargé de Cours	En poste
18	EVEHE BEBANDOUE Marie –Solange	Chargé de Cours	En poste
19	MOFOR née TEUGWA Clautilde	Chargé de Cours	<i>CE SEP MINESUP</i>
20	NGONDI Judith Laure	Chargé de Cours	En poste
21	NGUEFACK Julienne	Chargé de Cours	En poste
22	NJAYOU Frédéric Nico	Chargé de Cours	En poste
23	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Chargé de Cours	En poste

24	WAKAM née NANA Louise	Chargé de Cours	En poste
25	BEBEE FADIMATOU	Assistant	En poste
26	BEBOY EDZENGUELE Sara Nathalie	Assistant	En poste
27	DAKOLE DABOY Charles	Assistant	En poste
28	DJUIDJE NGOUNOUE Marcelline	Assistant	En poste
29	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Assistant	En poste
30	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Assistant	En poste
31	EWANE Cécile Anne	Assistant	En poste
32	KOTUE KAPTUE Charles	Assistant	En poste
33	FONKOUA Martin	Assistant	En poste
34	LUNGA Paul KAILAH	Assistant	En poste
35	MANANGA Marlyse Joséphine	Assistant	En poste
36	MBONG ANGIE MOUGANDE Mary Ann	Assistant	En poste
37	MBOUCHE FANMOE Marcelline Joëlle	Assistant	En poste
38	PACHANGO NSANGO Sylvain	Assistant	En poste
39	Palmer MASUMBE NETONGO	Assistant	En poste
40	TIENTCHEU DJOKAM Léopold	Assistant	En poste

## 2- DEPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (B.P.A.) (47)

1	BILONG BILONG Charles Félix	Professeur	<b>Chef de Département</b>
2	DIMO Théophile	Professeur	En Poste
3	FOMENA Abraham	Professeur	En Poste
4	KAMTCHOUING Pierre	Professeur	En poste
5	MIMPFOUNDI REMY	Professeur	En poste
6	NGASSAM Pierre	Professeur	En Poste
7	NJIOKOU Flobert	Professeur	En Poste
8	DJIETO Lordon Champlain	Maître de Conférences	En poste
9	KAMGANG René	Maître de Conférences	<i>C.S. MINRESI</i>
10	NJAMEN Dieudonné	Maître de Conférences	En poste
11	NOLA Moïse	Maître de Conférences	En poste
12	TAN Paul	Maître de Conférences	En poste
13	TCHUEM TCHUENTE Louis	Maître de Conférences	<i>Coord. Progr. MINSANTE</i>
14	AJEAGAH Gidéon AGHAINDOUM	Chargé de Cours	En poste
15	ALENE Désirée Chantal	Chargé de Cours	En poste
16	BAPFUBUSA Benoît Alain	Chargé de Cours	En Poste
17	BELLET EDIMO Oscar Roger	Chargé de Cours	En poste
18	DZEUFJET DJOMENI Paul Désiré	Chargé de Cours	En poste
19	ESSOMBA née NTSAMA MBALLA	Chargé de Cours	<i>MINSANTE</i>
20	FOTO MENBOHAN Samuel	Chargé de Cours	<i>CT2 MIN. ENERGIE</i>
21	JATSA MEGAPTCHÉ Hermine	Chargé de Cours	<i>En poste</i>
22	KEKEUNOU Sévior	Chargé de Cours	En poste
23	MEGNEKOU Rosette	Chargé de Cours	En poste
24	MONY NTONE Ruth	Chargé de Cours	En poste
25	NGUEGUIM TSOFAK Florence	Chargé de Cours	En poste
26	TOMBI Jeannette	Chargé de Cours	En poste
27	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Chargé de Cours	En poste
28	ATSAMO Albert Donatien	Assistant	En poste
29	BILANDA Danielle Claude	Assistant	En poste
30	DJIOGUE Séfirin	Assistant	En poste
31	ETEME ENAMA Serge	Assistant	En poste

32	GOUNOUE KAMKUMO Raceline	Assistant	En poste
33	KANDELA KAVAYE Antoine	Assistant	En poste
34	KOGA MANG'Dobara	Assistant	En poste
35	LEKEUFACK FOLEFACK Guy Benoît	Assistant	En poste
36	MAHOB Raymond Joseph	Assistant	En poste
37	MBENOUN MASSE Paul Serge	Assistant	En poste
38	MOUNGANG NGAMENI Luciane	Assistant	En poste
39	MUH Bernice FIEN	Assistant	En poste
40	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Assistant	En poste
41	NDASSA AROUNA	Assistant	En poste
42	NGOUATEU KENFACK Omer BEBE	Assistant	En poste
43	NGUEMBOCK	Assistant	En poste
44	NJUA Clarisse YAFI	Assistant	En poste
45	OBI OBEN Esther	Assistant	En poste
46	TADU Zéphirin	Assistant	En poste
47	YEDE	Assistant	En poste

### 3-DEPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VEGETALES (B. P. V.) (26)

1	NKONGMENECK Bernard Aloys.	Professeur	En poste
2	AMBANG Zachée	Maître de Conférences	<b>Vice-Doyen/DSSE</b>
3	BELL Joseph Martin	Maître de Conférences	En poste (CDpi)
4	DJOCGOUE Pierre François	Maître de Conférences	En poste
5	MOSSEBO Dominique Claude	Maître de Conférences	En poste
6	YOUMBI Emmanuel	Maître de Conférences	En poste
7	ZAPFACK Louis	Maître de Conférences	En poste
8	ANGONI Hyacinthe	Chargé de Cours	En poste
9	BIYE Elvire Hortense	Chargé de Cours	En poste
10	ESSONO OBOUGOU Germain Gabriel	Chargé de Cours	En poste
11	KENGNE NOUMSI Ives Magloire	Chargé de Cours	En poste
12	MBARGA BINDZI Marie Alain.	Chargé de Cours	<i>CEA MINESUP</i>
13	MBOLO Marie.	Chargé de Cours	En poste
14	NDONGO BEKOLO	Chargé de Cours	<i>CE / MINRESI</i>
15	NGODO MELINGUI Jean Baptiste	Chargé de Cours	En poste
16	NGOUO Lucas Vincent	Chargé de Cours	En poste
17	NSOM ZAMO Annie Claude ép. Pial	Chargé de Cours	<i>Expert national./UNESCO</i>
18	TSOATA Esaïe	Chargé de Cours	En poste
19	DJEUANI Astride Carole	Assistant	En poste
20	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Assistant	En poste
21	MALLA Armand William	Assistant	En poste
22	NGALLE Hermine BILLE	Assistant	En poste
23	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy Léonard	Assistant	En poste
24	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Assistant	En poste
25	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Assistant	En poste
26	TONFACK Libert Brice	Assistant	En poste

### 4-DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (C.I.) (34)

1	NEMBA Robert	Professeur	En poste
2	NGAMENI Emmanuel	Professeur	<i>Directeur MINESUP</i>

3	NJOPWOUO Daniel	Professeur	<b>Vice-Doyen / DPSAA</b>
4	AGWARA ONDOH Moïse	Maître de Conférences	<i>Insp Génér. MINPMEA</i>
5	AVOM Jérôme	Maître de Conférences	<i>Directeur au IAI Gabon</i>
6	BABALE née DJAM DOUDOU	Maître de Conférences	<i>Chargée mission P.R.</i>
7	DJOUFAC WOUMFO Emmanuel	Maître de Conférences	En poste
8	ELIMBI Antoine	Maître de Conférences	En poste
9	GHOGOMU Paul MINGO	Maître de Conférences	<i>Directeur Cabinet PM</i>
10	KETCHA MBADCAM Joseph	Maître de Conférences	<b>Chef de Département</b>
11	LAMINSI Samuel	Maître de Conférences	En poste
12	MELO née CHINJE Uphie F.	Maître de Conférences	<i>Directeur Mipromalo</i>
13	NANSEU Charles Péguy	Maître de Conférences	En poste
14	NENWA Justin	Maître de Conférences	En poste
15	NDIFON Peter TEKE	Maître de Conférences	<i>IS1 MINRESI</i>
16	NGOMO Horace MANGA	Maître de Conférences	<i>S.G. MINESUP</i>
17	YOUNANG Elie	Maître de Conférences	En poste
18	BAIZOUMI ZOUA	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINTOUR</i>
19	EMADACK Alphonse	Chargé de Cours	En poste
20	GWET Simon – Pierre	Chargé de Cours	En poste
21	KEUMEGNE MBOUGUEM Jean Claude	Chargé de Cours	En poste
22	KONG SAKEO	Chargé de Cours	C. M. Au P. M.
23	NDIKONTAR Maurice KOR	Chargé de Cours	<i>Vice-Doyen/Ubda</i>
24	NJIOMOU Chantale épouse DJANGANG	Chargé de Cours	En poste
25	NJOYA Dayirou	Chargé de Cours	En poste
26	SIGNING Pierre	Chargé de Cours	En poste
27	ACAYANKA Elie	Assistant	En poste
28	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Assistant	En poste
29	CHEUMANI YONA Arnaud	Assistant	En poste
30	KAMGANG YOUBI Georges	Assistant	En poste
31	NDI Julius NSAMI	Assistant	En poste
32	NYAMEN Linda Dyorisse	Assistant	En poste
33	PABOUDAM GBAMBIE Awaou	Assistant	En poste
34	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Assistant	En poste

#### 5-DEPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (C.O.) (37)

1	DONGO Etienne	Professeur	En poste
2	FON KIMBU Samuel	Professeur	En poste
3	GHOGOMU TIH ROBERT RALPH	Professeur	En poste
4	MBAFOR Joseph	Professeur	En poste
5	NGADJUI TCHALEU B.	Professeur	<i>Chef de dépt FMBS</i>
6	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	En poste
7	NKENGFAK Augustin Ephraïm	Professeur	<b>Chef de Département</b>
8	NYASSE Barthélemy	Professeur	<i>Chef Cellule MINESUP</i>
9	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Chef Cellule MINESUP</i>
10	TSAMO Etienne	Professeur	En poste
11	WANDJI Jean	Professeur	En poste
12	FOLEFOC Gabriel NGOSONG	Maître de Conférences	<i>VD/UB</i>
13	KAPNANG Henriette	Maître de Conférences	En poste

14	KOUAM Jacques	Maître de Conférences	En poste
15	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
16	TCHOUANKEU Jean-Claude	Maître de Conférences	<i>Chef Service Rect. UYI</i>
17	YANKEP Emmanuel	Maître de Conférences	En poste
18	Alex de Théodore ATCHADE	Chargé de Cours	En poste
19	BISSECK Paulette	Chargé de Cours	En poste
20	EYONG Kenneth OBEN	Chargé de Cours	En poste
21	KEUMEDJIO Félix	Chargé de Cours	En poste
22	KEUMOGNE Marguerite	Chargé de Cours	En poste
23	MBAZOA née DJAMA Céline	Chargé de Cours	En poste
24	MKOUNGA Pierre	Chargé de Cours	En poste
25	NGO MBING Joséphine	Chargé de Cours	En poste
26	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Chargé de Cours	En poste
27	TABOPDA KUATE Turibio	Chargé de Cours	En poste
28	TAGATSING FOTSING Maurice	Chargé de Cours	En poste
29	TIH née NGO BILONG E. Anastasie	Chargé de Cours	En poste
30	ZONDENDEGOUMBA Ernestine	Chargé de Cours	En poste
31	AMBASSA Pantaleon	Assistant	En poste
32	FOTSO WABO Ghislain	Assistant	En poste
33	KAMTO Eutrophe Ledoux	Assistant	En poste
34	NGINTEDO Dominique	Assistant	En poste
35	NGOMO Orléans	Assistant	En poste
36	NOTE LOUGBOT Olivier	Assistant	En poste
37	OUAHOUE WACHE Blandine Marlyse	Assistant	En poste

**6-DEPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (26)**

1	TCHUENTE Maurice	Professeur	<i>PCA UB</i>
2	ATSA ETOUNDI Roger	Maître de Conférences	<i>Chef Division MINFOPRA</i>
3	FOTSO Pauline Laure	Maître de Conférences	<i>Vice-Recteur Uds</i>
4	FOUDA NDJODO Marcel	Maître de Conférences	<i>IA4 MINESUP/Chef Dpt ENS</i>
5	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
6	CHEDOM FOTSO Donatien	Chargé de Cours	En poste
7	LOUKA Basile	Chargé de Cours	<b>Chef de Département</b>
8	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
9	TINDO Gilbert	Chargé de Cours	En poste
10	TSOPZE Norbert	Chargé de Cours	En poste
11	WAKU KOUAMOU Jules	Chargé de Cours	En poste
12	ABESSOLO ALO'O Gislain	Assistant	En poste
13	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
14	DJOUWE MEFFEJA Merline Flore	Assistant	En poste
15	EBELE Serge	Assistant	En poste
16	HAMZA Adamou	Assistant	En poste
17	KAMDEM KENGNE Christiane	Assistant	En poste
18	KAMGUEU Patrick Olivier	Assistant	En poste
19	KENFACK DONGMO Clauvice Viliane	Assistant	En poste
20	KOMGUEM Rodrigue	Assistant	En poste
21	KOUOKAM KOUOKAM Etienne Appolin	Assistant	En poste
22	MEYEMDOU Nadège Sylvianne	Assistant	En poste

23	MONTHE DJIADEU Valery Martial	Assistant	En poste
24	MOTO MPONG Serge Alain	Assistant	En poste
25	OMEKONG AZANZI Fidel	Assistant	En poste
26	TAPAMO KENFACK Hyppolite	Assistant	En poste
<b>7-DEPARTEMENT DE MATHEMATIQUES (MA) (39)</b>			
1	BEKOLLE David	Professeur	<i>Vice-Recteur UN</i>
2	BITJONG NDOMBOL	Professeur	<i>DIPD UY II</i>
3	DOSSA COSSY Marcel	Professeur	En poste
4	NGUETSENG Gabriel	Professeur	<i>Chef du CUTI UYI</i>
5	NOUTCHEGUEME Norbert	Professeur	En poste
6	TONGA Marcel	Maître de Conférences	En poste
7	WAMON François	Maître de Conférences	<b>Chef de Département</b>
8	AYISSI Raoult Domingo	Chargé de Cours	En poste
9	BINZOULI Etienne Jean-Jacques	Chargé de Cours	En poste
10	EMVUDU WONO Yves S.	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule. MINESUP</i>
11	FOMEKONG Christophe	Chargé de Cours	En poste
12	KIANPI Maurice	Chargé de Cours	En poste
13	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste
14	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
15	MBANG Joseph	Chargé de Cours	En poste
16	MBIANDA Gilbert	Chargé de Cours	En poste
17	MEWOLI Boulchard	Chargé de Cours	En poste
18	NDAKBO Victor	Chargé de Cours	En poste
19	NGUIMTSA Charles	Chargé de Cours	En poste
20	NKUIMI JUGNIA Célestin	Chargé de Cours	En poste
21	NOUNDJEU Pierre	Chargé de Cours	En poste
22	TCHANGANG Roger Duclos	Chargé de Cours	En poste
23	TCHAPNDA NJABO Sophonie Blaise	Chargé de Cours	En poste
24	TCHOUNDJA Edgar Landry	Chargé de Cours	En poste
25	TIAYA TSAGUE N. Anne- Marie	Chargé de Cours	En poste
26	ZAME Alfred	Chargé de Cours	En poste
27	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Assistant	En poste
28	CHENDJOU Gilbert	Assistant	En poste
29	DJIADEU NGAHA Michel	Assistant	En poste
30	MBEHOU Mohamed	Assistant	En poste
31	MBIAKOP Hilaire George	Assistant	En poste
32	MENGUE MENGUE David Joe	Assistant	En poste
33	NGUEFACK Bertrand	Assistant	En poste
34	NKONLACK Socgnia Virginie	Assistant	En poste
35	NIMPA PEFOUKEU Romain	Assistant	En poste
36	POLA DOUNDOU Emmanuel	Assistant	En poste
37	TAKAM SOH Patrice	Assistant	En poste
38	TANG AHANDA Barnabé	Assistant	<i>Chef Serv. MINPLAMAT</i>
39	TETSADJIO TCHILEPECK Mesmin Erick	Assistant	En poste
<b>8-DEPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MB) (12)</b>			

1	ETOA François-Xavier	Professeur	<b>Chef de Département, CT / PM</b>
2	ESSIA NGANG Jean Justin	Maître de Conférences	En poste
3	NWAGA Dieudonné M.	Maître de Conférences	En poste
4	BODA Maurice	Chargé de Cours	En poste
5	BOYOMO ONANA	Chargé de Cours	En poste
6	ENO Anna Arey	Chargé de Cours	En poste
7	NYEGUE Maximilienne Ascension	Chargé de Cours	En poste
8	RIWOM Sara Honorine	Chargé de Cours	En poste
9	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Chargé de Cours	En poste
10	BOUGNOM Blaise Pascal	Assistant	En poste
11	NJIKI BIKOÏ Jacky	Assistant	En poste
12	TCHIKOUA Roger	Assistant	En poste
<b>9-DEPARTEMENT DE PHYSIQUE (PH) (39)</b>			
1	KOFANE Timoléon Crépin	Professeur	<b>Chef de Département</b>
2	NJOMO Donatien	Professeur	En poste
3	WOAFO Paul	Professeur	En poste
4	ESSIMBI ZOBO Bernard	Maître de Conférences	En poste
5	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Maître de Conférences	En poste
6	NOUAYOU Robert	Maître de Conférences	En poste
7	OUMAROU BOUBA	Maître de Conférences	<b>Recteur UY II</b>
8	PEMHA Elkana	Maître de Conférences	En poste
9	TABOD Charles TABOD	Maître de Conférences	<i>Doyen/Ubda</i>
10	TCHAWOUA Clément	Maître de Conférences	En poste
11	ZEKENG Serge Sylvain	Maître de Conférences	En poste
12	BEN- BOLIE Germain Hubert	Chargé de cours	En poste
13	BIYA MOTTO Frédéric	Chargé de cours	<i>Dir.Gén. B. MEKIM</i>
14	DJUIDJE KENMOE Gemaine épouse ALOYEM KAZE	Chargé de Cours	En poste
15	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Chargé de Cours	<i>Chef Dépt UN</i>
16	FEWO Serge Ibraïd	Chargé de Cours	En poste
17	FOUEDJIO David	Chargé de Cours	En Poste
18	HONA Jacques	Chargé de Cours	En poste
19	MBANE BIOUELE	Chargé de Cours	En poste
20	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Chargé de Cours	<i>Vice-Doyen / Uds</i>
21	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Chargé de Cours	<i>Chef Serv. MINRESI</i>
22	NANA NBENDJO Blaise	Chargé de Cours	En poste
23	NDOP Joseph	Chargé de Cours	En poste
24	OBOUNOU Marcel	Chargé de Cours	En poste
25	SAIDOU	Chargé de Cours	En poste
26	SIEWE SIEWE Martin	Chargé de Cours	En poste
27	SIMO Elie	Chargé de Cours	En poste
28	TABI Conrad Bertrand	Chargé de Cours	En poste
29	TCHOFFO Fidèle	Chargé de Cours	En poste
30	WAKATA née BEYA Annie	Chargé de Cours	<i>Chef Serv. MINESUP</i>
31	WOULACHE Rosalie Laure	Chargé de Cours	En poste
32	ABDOURAHIMI	Assistant	En Poste
33	BODO Bernard	Assistant	En poste

34	CHAMANI Roméo	Assistant	En Poste
35	EDONGUE HERVAIS	Assistant	En poste
36	ENYEGUE A NYAM Françoise épouse BELINGA	Assistant	En Poste
37	EYEBE FOU DA Jean Sire	Assistant	En poste
38	MBINACK Clément	Assistant	En Poste
39	VONDOU DERBETINI Appolinaire	Assistant	En Poste
<b>10- DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (S.T.) (43)</b>			
1	BILONG PAUL	Professeur	<b>Doyen /Chef de Département</b>
2	NZENTI Jean-Paul	Professeur	En poste
3	BITOM Dieudonné Lucien	Maître de Conférences	<i>Doyen / UN</i>
4	FOUATEU Rose épouse YONGUE	Maître de Conférences	En poste
5	KAMGANG Pierre	Maître de Conférences	En poste
6	MEDJO EKO Robert	Maître de Conférences	<i>D.I.P.D. UYI</i>
7	MVONDO ONDOA Joseph	Maître de Conférences	En poste
8	NDAM NGOUPAYOU Jules-Remy	Maître de Conférences	En poste
9	NDJIGUI Paul-Désiré	Maître de Conférences	En poste
10	NGOS III Simon	Maître de Conférences	<i>D.A.A.C./UM</i>
11	NKOUMBOU Charles	Maître de Conférences	En poste
12	TEMDJIM Robert	Maître de Conférences	En poste
13	ABOSSOLO née ANGUE Monique	Chargé de Cours	<b>Chef DAASR</b>
14	BEKOA Etienne	Chargé de Cours	En poste
15	BISSO Dieudonné	Chargé de Cours	<i>Directeur Projet Barage Memve'ele</i>
16	EKOMANE Emile	Chargé de Cours	En poste
17	ESSONO Jean	Chargé de Cours	<i>C.E.A. MINIMDT</i>
18	GHOGOMU Richard TANWI	Chargé de Cours	En poste
19	LAMILLEN BILLA Daniel	Chargé de Cours	En poste
20	LIENOU Gaston	Chargé de Cours	En poste
21	MINYEM Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
22	MOUAFO Lucas	Chargé de Cours	En poste
23	MOUNDI Amidou	Chargé de Cours	<i>Inspecteur 1 MINIMDT</i>
24	NGO BIDJECK Louise Marie	Chargé de Cours	En poste
25	NGUEUTCHOUA Gabriel	Chargé de Cours	En poste
26	NJILAH Isaac KONFOR	Chargé de Cours	En poste
27	NJOM Bernard de Lattre	Chargé de Cours	En poste
28	NYECK Bruno	Chargé de Cours	En poste
29	ONANA Vincent	Chargé de Cours	<i>C. S. MINIMDT</i>
30	TCHAKOUNTE Jacqueline ép. NUMBEM	Chargé de cours	En poste
31	TCHOUANOU Jean-Pierre	Chargé de Cours	En poste
32	YENE ATANGANA Joseph Q.	Chargé de Cours	<i>Chef Div. MINFOF</i>
33	ANABA ONANA Achille Basile	Assistant	<i>En Poste</i>
34	GANNO Sylvestre	Assistant	<i>En poste</i>
35	MBIDA YEM	Assistant	<i>En poste</i>
36	METANG Victor	Assistant	<i>En poste</i>
37	NGO BELNOUN Rose Noël	Assistant	En poste
38	NOMO NEGUE Emmanuel	Assistant	En poste

39	TCHAPTCHET TCHATO De Pesquidoux I	Assistant	En poste
40	TEHNA Nathanaël	Assistant	En poste
41	TEMGA Jean Pierre	Assistant	En poste
42	ZO'O ZAME Philémon	Assistant	S.G. MINTP

### Répartition chiffrée des enseignants permanents par Département (28 Mai 2013)

Département	Nombre d'enseignants				
	Pr	MC	CC	ASS	Total
<b>BC</b>	2 (0)	6 (1)	16 (11)	16 (7)	<b>40 (20)</b>
<b>BPA</b>	7 (0)	6 (0)	14 (7)	20 (5)	<b>47 (13)</b>
<b>BPV</b>	1 (0)	6 (0)	11 (3)	8 (5)	<b>26 (8)</b>
<b>C.I.</b>	3 (0)	14 (2)	9 (1)	8 (2)	<b>34 (5)</b>
<b>C.O.</b>	11 (0)	6 (1)	13 (6)	7 (1)	<b>37 (8)</b>
<b>IN</b>	1 (0)	4 (1)	6 (0)	15 (4)	<b>26 (5)</b>
<b>MA</b>	5 (0)	2 (0)	19 (1)	13 (1)	<b>39 (2)</b>
<b>MB</b>	1 (0)	2 (0)	6 (3)	3 (0)	<b>12 (3)</b>
<b>PH</b>	3 (0)	8 (0)	19 (3)	9 (1)	<b>39 (4)</b>
<b>ST</b>	2 (0)	10 (1)	20 (3)	10 (1)	<b>42 (5)</b>
<b>Total</b>	<b>37 (0)</b>	<b>64 (6)</b>	<b>133 (38)</b>	<b>109 (28)</b>	<b>343 (72)</b>

Soit un total de : 343 (71) dont  
- Professeurs 37 (0)  
- Maîtres de Conférences 64 (6)  
- Chargés de Cours 133 (38)  
- Assistants 109 (28)

- ( ) = Nombre de femmes.

Le Doyen de la Faculté des Sciences

## DÉDICACE

A

- Feue ma mère, Augustine EYENGA,
- Mon père, Victor BELLA,
- Toute la famille BELLA,
- Mes enfants Samuel Johann BELIBI POUONKOUSSOU, Noemi Karen BELIBI RAYE et Jeremy Franck BELIBI NSANGOU
- Ma chère épouse Esther Grâce NGOUNGOURE POUONKOUSSOU BELIBI

## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été conjointement réalisée au Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I (UY I) – Cameroun et au Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT) de l'Université de Haute-Alsace – France, dans le cadre d'une convention de cotutelle. Je remercie le directeur du LPMT, Pr. Jean-Yves DREAN et le chef du Département de Physique de l'UY I, Pr. Timoléon Crépin KOFANE de m'avoir accueilli dans leurs structures respectives.

Tout d'abord, je tiens à remercier la fondation Spiegel pour son soutien financier sans lequel ce travail n'aurait pas été réalisé dans des meilleures conditions.

Je remercie Pr. Jean-Marie Bienvenu NDJAKA et Pr. Bernard DURAND, mes directeurs de thèse, pour m'avoir confié ce travail. Merci à tous les deux pour leurs précieux conseils, leur soutien, la confiance et l'autonomie qu'ils m'ont accordés.

Je remercie Pr. Blaise NSOM pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de m'apporter tout au long de cette thèse. C'est lui qui a personnellement présenté mon dossier au Pr. DURAND après un travail préliminaire de correction et de peaufinage de mon projet. Merci Monsieur le Professeur.

Je remercie très sincèrement Dr. Jean DAOU pour le temps qu'il m'a consacré, son aide et ses conseils scientifiques.

J'adresse ma reconnaissance à tous les membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer mon travail.

L'aspect pluridisciplinaire de mon projet de recherche m'a permis d'établir de nombreuses collaborations. Je remercie vivement toutes les personnes qui ont permis d'enrichir mon travail et mes connaissances : Dr. Natacha Lauridant et Pr. Jocelyne Brendlé (MPC, UHA) pour leurs compétences sur la synthèse des nanocristaux de zéolithe Bêta et des cristaux de beidellite sodique respectivement. Mme Laure MICHELIN et Dr. Ludovic JOSIEN (MPC, UHA) pour l'exploitation des diagrammes de diffraction de rayons X pour la première et la formation à l'utilisation du microscope électronique à balayage pour le deuxième.

Je voudrais remercier de tout cœur l'ensemble des membres des laboratoires MPC et LPMT, qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de cette étude, dans une ambiance toujours amicale et stimulante. Je remercie aussi tous les jeunes chercheurs de ces deux laboratoires, avec qui j'ai eu l'occasion de partager de bons moments inoubliables. Merci à Anne-Flore, Guylaine, Guillaume, Safi, Anwar, Bisma, Foued, Riaz, Pauline, Dong Liang.

Je voudrais remercier tout particulièrement Françoise et Dieudonné AYISSI MBILI pour leur soutien multiforme.

Que tous mes enseignants en général et en particulier ceux du Laboratoire de Sciences des Matériaux du Département de Physique de l'Université de Yaoundé I trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la formation qu'ils m'ont donnée.

## TABLE DES MATIERES

<b>DÉDICACE</b> .....	<b>x</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>xi</b>
<b>LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS</b> .....	<b>xvii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>xx</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>RESUME</b> .....	<b>xiv</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xiv</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : RAPPORT BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>4</b>
<b>1 Biopolymères</b> .....	<b>6</b>
1.1 Biopolymères issus de ressources renouvelables .....	6
1.1.1 Biopolymères d'origine bactérienne .....	7
1.1.2 Biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie .....	7
1.1.3 Biopolymères issus de la biomasse .....	7
1.2 Biopolymères issus de la pétrochimie .....	8
1.3 Domaines d'application .....	9
<b>2 L'amidon</b> .....	<b>11</b>
2.1 Composition et structure primaire de l'amidon .....	12
2.1.1 L'amylose .....	12
2.1.2 L'amylopectine .....	13
2.2 Morphologie et structure fine de l'amidon .....	15
2.2.1 Morphologie des grains d'amidon.....	15
2.2.2 Ultrastructure des grains d'amidon .....	15
2.2.3 Structure cristalline des grains d'amidon .....	18
2.3 Comportement hydrothermique des grains d'amidon .....	21
2.3.1 Gélatinisation .....	22
2.3.2 Rétrogradation .....	23
<b>3 Films à base de biopolymères naturels</b> .....	<b>23</b>
3.1 Films à base de polysaccharides .....	25

3.2 Films à base de protéines .....	26
3.3 Films à base de lipides .....	26
3.4 Films composites .....	27
3.5 Additifs .....	27
3.6 Mise en forme des films .....	28
3.6.1 Procédés par voie sèche .....	28
3.6.2 Procédés par voie humide.....	29
<b>4 Transfert de matière au travers des films à base de biopolymères .....</b>	<b>30</b>
4.1 Isothermes de sorption .....	30
4.1.1 Teneur en eau .....	30
4.1.2 Isothermes de sorption .....	30
4.1.3 Métrologie .....	32
4.2 Perméabilité des films.....	33
4.2.1 Coefficient de diffusion .....	33
4.2.2 Coefficient de solubilité .....	35
4.2.3 Coefficient de perméabilité .....	35
4.2.4 Influence de la température .....	36
<b>5 Modification des propriétés barrières et mécaniques des films à base d'amidon par une charge de renfort .....</b>	<b>37</b>
5.1 Les charges de renfort .....	37
5.1.1 Les zéolithes .....	37
5.1.2 Les argiles .....	42
5.2 Performances barrières à l'eau des films à base d'amidon .....	49
5.3 Performances mécaniques des films à base d'amidon .....	51
5.3.1 Influence de l'origine botanique .....	51
5.3.2 Influence du vieillissement.....	51
5.3.3 Influence du temps de séchage .....	53
5.3.4 Influence d'une charge de renfort .....	54
 <b>CHAPITRE 2 : TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX .....</b>	 <b>57</b>
<b>1 Techniques de caractérisation .....</b>	<b>58</b>
1.1 Essais mécaniques aux grandes déformations .....	58

1.1.1 Appareillage .....	58
1.1.2 Essai de traction uniaxiale.....	59
1.1.3 Géométrie des éprouvettes .....	61
1.1.4 Chargement et rupture de l'éprouvette .....	62
1.2 Diffraction de rayons X (DRX) .....	62
1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	64
1.4 Microscopie électronique en transmission (MET) .....	64
1.5 Diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	65
1.6 Analyse élémentaire par fluorescence des rayons X .....	65
1.7 Epaisseur des films .....	66
1.8 Taux d'humidité des films (X) .....	66
1.9 Solubilité des films dans l'eau .....	66
1.10 Perméabilité des films à la vapeur d'eau .....	67
<b>2 Protocoles expérimentaux .....</b>	<b>69</b>
2.1 Extraction de l'amidon .....	69
2.2 Synthèse hydrothermale et lyophilisation des nanocristaux de zéolithe Beta .....	70
2.3 Synthèse hydrothermale et séchage de la beidellite-Na .....	71
2.4 Elaboration des films : principe général .....	72
2.4.1 Films plastifiés .....	74
2.4.2 Films renforcés .....	75
 <b>CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>	 <b>76</b>
<b>1 Amidons de manioc et de manioc arbuste .....</b>	<b>77</b>
1.1 Composition .....	77
1.2 Morphologie .....	78
1.3 Type cristallin .....	78
<b>2 Caractérisations des films plastifiés .....</b>	<b>79</b>
2.1 Apparence visuelle et épaisseur des films .....	79
2.2 Diffraction de rayons X .....	81
2.3 Propriétés barrières à l'eau des films .....	82
2.3.1 Influence de la concentration sur la teneur en eau des films .....	83
2.3.2 Influence de la concentration sur la solubilité dans l'eau des films .....	84

2.3.3 Influence de la concentration de glycérol sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films .....	85
2.4 : Propriétés mécaniques des films .....	87
<b>3 Caractérisation des particules minérales .....</b>	<b>90</b>
3.1 Caractérisation des nanocristaux de zéolithe Bêta .....	90
3.2 Caractérisation de la beidellite-Na .....	92
<b>4 Caractérisation des films renforcés .....</b>	<b>92</b>
4.1 Caractéristiques des gels .....	93
4.2 Morphologie des films .....	94
4.2.1 Aspect visuel et épaisseur des films .....	94
4.2.2 Analyse par MEB de la surface des films .....	95
4.2.3 Analyse par MET des films .....	95
4.3 Diffractogrammes de rayons X des films renforcés .....	96
4.3.1 Diffractogrammes de rayons X des films AMB-p (p = 1, 2 et 4) .....	96
4.3.2 Diffractogrammes de rayons X des films AMBL-p et AMBNL-p .....	98
4.4 Propriétés barrières à la vapeur d'eau des films renforcés .....	100
4.4.1 Teneur en eau des films renforcés .....	100
4.4.2 Solubilité dans l'eau des films renforcés .....	102
4.4.3 Perméabilité à la vapeur d'eau des films renforcés .....	103
4.5 Propriétés mécaniques des films renforcés .....	104
 <b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	 <b>112</b>

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

$\Delta H_s$  : enthalpie de sorption ou chaleur de solubilisation

$\Delta L$  : allongement de l'éprouvette

2D : bidimensionnel

3D : tridimensionnel

A : aire du film exposée au transfert

AED ou DSC : analyse enthalpique différentielle

AFM : microscopie à force atomique

AM : amidon de manioc amer

AMA : amidon de manioc arbuste

AMA-q : Films élaborés à partir de l'amidon de manioc arbuste et contenant q % de glycérol

AMBL-p : Films élaborés à partir de l'amidon de manioc amer, renforcé par les cristaux de zéolithe Bêta lyophilisés (p = 1, 2 et 4)

AMBNL-p : Films élaborés à partir de l'amidon de manioc amer, renforcé par les cristaux de zéolithe Bêta non lyophilisés (p = 1, 2 et 4)

AMB-p : Films élaborés à partir de l'amidon de manioc amer, renforcé par la beidellite-Na (p = 1, 2 et 4)

AM-q : Films élaborés à partir de l'amidon de manioc amer et contenant q % de glycérol

*ASTM: American Society for Testing and Materials*

$a_w$  : activité de l'eau

BET : modèle de Brunauer-Emmett- Teller

C : concentration de la matière pénétrante

$C_{1,2}$  : concentrations de part et d'autre de la membrane

CEC : capacité d'échange cationique

D : coefficient de diffusion

d : distance interréticulaire

DLS : diffusion dynamique de la lumière

DP : degré de polymérisation

DRX : diffraction de rayons X

E : module de Young  
E<sub>a,P</sub> et E<sub>a,D</sub> : énergies apparentes d'activation des phénomènes de perméation et de diffusion  
F : force nécessaire à l'allogement  $\Delta L$   
GAB : modèle de Guggenheim-Andersson-DeBoer  
HR : humidité relative  
J : flux de matière par diffusion  
L<sub>0</sub> : longueur utile initiale de l'éprouvette  
L<sub>v</sub> : chaleur latente de vaporisation de la substance  
M : masse molaire de la substance  
M : masse totale de produit  
m<sub>A</sub> : masse d'amidon  
M<sub>e</sub> : masse d'eau  
MEB : microscopie électronique à balayage  
MET : microscopie électronique à transmission  
MMT : montmorillonite  
M<sub>s</sub> : masse de matière sèche  
OG : oxyde de graphène  
P : coefficient de perméabilité  
P : perméabilité à la vapeur d'eau  
p : pression partielle  
P.T.F.E. : polytétrafluoroéthylène  
P<sub>0</sub>, S<sub>0</sub> et D<sub>0</sub> : facteurs pré-exponentiels de perméabilité, de solubilité et de diffusion  
p<sub>1,2</sub> : pressions partielles de la matière pénétrante de part et d'autre de la membrane  
PBAT: poly(butylène adipate-co-terephthalate)  
PBSA: poly(butylène succinate-co-adipate)  
PCL : polycaprolactone  
PE: polyéthylène  
PEA : poly(ester amide)  
PHA : polyhydroxylalcanoate  
PHB : polyhydroxybutyrate  
PHBV: polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate  
PHV: polyhydroxyvalérate  
PLA : poly acide lactique

$P_{\text{sat}}(T)$  : pression de vapeur saturante  
 $q$  : quantité de matière pénétrante  
 $R$  : constante des gaz parfaits  
 $S$  : coefficient de solubilité  
 $S(t)$  : section de l'éprouvette au temps  $t$   
 $S_0$  : section initiale de l'éprouvette  
 $T$  : coefficient de transmission de la vapeur d'eau  
 $T$  : température  
 $t$  : temps  
 $T_0$  : température d'ébullition de la substance à une pression  $p_0$  donnée  
 $T_G$  : température de transition vitreuse  
 $TS$  : taux de solubilité  
 $V(t)$  : volume de l'éprouvette au temps  $t$   
 $V_0$  : volume initial de l'éprouvette  
 $x$  : épaisseur de la membrane  
 $X$  : teneur en eau ou humidité en base sèche  
 $X_c$  : taux de cristallisation  
 $X_h$  : teneur en eau en base humide  
 $\delta m / \delta t$  : masse de vapeur d'eau transférée par unité de temps  
 $\epsilon_n$  : déformation nominale  
 $\epsilon_v$  : déformation vraie  
 $\theta$  : angle de diffraction des rayons  $X$   
 $\lambda$  : longueur d'onde des rayons  $X$   
 $\sigma_n$  : contrainte nominale  
 $\sigma_v$  : contrainte vraie

## LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Structures chimiques de l'amylose et du D-glucopyranose. Représentation schématique de l'amylose .....	9
Figure 1-2 : Structure chimique et représentation schématique de l'amylopectine .....	10
Figure 1-3 : Modèle de structure en grappes de l'amylopectine .....	10
Figure 1-4 : Observations par MEB des grains d'amidon de manioc et par microscopie optique en lumière polarisée des grains de maïs cireux.....	11
Figure 1-5 : Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de maïs cireux partiellement hydrolysé à l'acide chlorhydrique .....	12
Figure 1-6 : Représentation schématique de la structure lamellaire des grains d'amidon. ....	12
Figure 1-7 : Organisation du grain d'amidon en « blocklets ».....	13
Figure 1-8 : Diffractogramme de rayons X des amidons de type cristallin A, B et C .....	14
Figure 1-9 : Influence de la teneur en eau sur la résolution du spectre de diffraction de rayons X d'un amidon de pomme de terre .....	16
Figure 1-10 : Modèle de double hélice de l'amylose .....	16
Figure 1-11 : Polymorphes de types A et B de l'amylose .....	17
Figure 1-12 : Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle de l'amidon de pomme de terre à différentes teneurs en eau .....	18
Figure 1-13 : Allure générale des isothermes de sorption .....	27
Figure 1-14 : Schéma de mécanismes de perméation au travers d'une membrane .....	30
Figure 1-15 : Exemples de quatre types d'assemblage des zéolithes.....	34
Figure 1-16 : Représentation schématique des différentes étapes d'une synthèse zéolithique .....	37
Figure 1-17 : Structure d'un phyllosilicate dioctaédrique.. ..	39
Figure 1-18 : Structure d'un phyllosilicate 2 :1 .....	40
Figure 1-19 : Empilements de feuillets .....	42
Figure 1-20 : Représentation schématique de la structure multi-échelles de l'argile .....	42
Figure 1-21 : Evolution du taux de cristallisation $X_C$ en fonction du temps de vieillissement $t$ en jours, pour des films à base d'amidon de pomme de terre stockés à différentes humidités relatives .....	48

Figure 1-22 : diffractogrammes de rayons X des films à base d'amidon de pomme de terre obtenus dans différentes conditions de séchage .....	49
Figure 2-1 : Schéma d'un dynamomètre classique .....	54
Figure 2-2 : Représentation schématique de l'essai de traction.. .....	55
Figure 2-3 : Schéma d'une courbe contrainte – déformation d'un matériau ductile. ....	56
Figure 2-4 : Eprouvette en forme d'haltère .....	57
Figure 2-5 : Eprouvette rectangulaire .....	58
Figure 2-6 : Réflexion de rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d. ....	59
Figure 2-7 : Tubercules de manioc .....	65
Fig. 2.8 : Schéma d'extraction de l'amidon de manioc .....	66
Figure 3-1 : Clichés MEB des granules d'amidon de manioc arbuste et d'amidon de manioc amer .....	74
Figure 3-2 : Diffractogrammes de rayons X de AM et AMA. ....	75
Figure 3-3 : Apparence visuelle des films plastifiés .....	76
Figure 3-4 : Diffractogrammes de rayons X des films (AM-q) (AMA-q). ....	78
Figure 3-5 : Influence de la concentration de glycérol sur la teneur en eau des films.....	79
Figure 3-6 : Influence de la concentration de glycérol sur le taux de solubilité dans l'eau des films .....	80
Figure 3-7 : Influence de la concentration du glycérol sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films. ....	82
Figure 3-8 : Influence de la concentration de glycérol sur la contrainte à la rupture .....	84
Figure 3-9 : Influence de la concentration de glycérol sur la déformation à la rupture .....	85
Figure 3-10 : Influence de la concentration de glycérol sur le module de Young. ....	85
Figure 3-11 : Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de zéolithe Bêta (non calcinés) utilisés comme charge de renfort .....	87
Figure 3-12 : Images MET des nanocristaux de zéolithe Bêta .....	87
Figure 3-13 : Distribution en taille des nanocristaux de zéolithe (non lyophilisés) obtenue par diffusion dynamique de la lumière. ....	87
Figure 3-14 : Diffractogramme de rayons X de la beidellite-Na .....	88
Figure 3-15 : Aspect visuel des films AMB-p et AMBNL-p et des films AMBL-p. ....	90
Figure 3-16 : Clichés MEB de la surface des films AMB-2 et AMB-4.....	91
Figure 3-17 : Clichés MET des films AMBNL-2 et AMB-4 .....	92

Figure 3-18 : Diffractogrammes de rayons X de la beidellite-Na, du film d'amidon témoin (AM), et des films composites AMB-1, AMB-2 et AMB-4 .....	93
Figure 3-19 : Diffractogrammes de rayons X des nanocristaux de zéolite Bêta, du film d'amidon témoin (AM), et des films nanocomposites AMBL-1, AMBL-2 et AMBL-4 .....	94
Figure 3-20 : Diffractogrammes de rayons X des nanocristaux de zéolite Bêta, du film d'amidon témoin (AM), et des films nanocomposites AMBNL-1, AMBNL-2 et AMBNL-4.	96
Figure 3-21 : Teneur en eau du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL).....	97
Figure 3-22 : Solubilité dans l'eau du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) .....	99
Figure 3-23 : Détermination par régression linéaire de la masse d'eau par unité de temps adsorbée sur le desséchant. Cas du film AMB-1, essai 1.....	100
Figure 3-24 : Perméabilité à la vapeur d'eau du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) .....	101
Figure 3-25 : Comportement en traction du film vierge (AM) et des films composites et nanocomposites chargé à 1 % (AMB-1, AMBL-1 et AMBNL-1). .....	104
Figure 3-26 : Contrainte à la rupture du film de contrôle (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) .....	105
Figure 3-27 : Module de Young du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) .....	106
Figure 3-28 : Déformation à la rupture du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) .....	107

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères .....	5
Tableau 1-2 : Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues .....	6
Tableau 1-3 : Angles de diffraction caractéristiques des polymorphes A et B.....	15
Tableau 1-4 : Valeurs de HR de l'air au-dessus des solutions salines saturées à 25°C .....	28
Tableau 1-5 : Classification simplifiée des phyllosilicates .....	40
Tableau 1-6 : Propriétés barrières à l'eau des films à base d'amidon .....	46
Tableau 1-7 : Propriétés mécaniques des films à base d'amidon.....	51
Tableau 2-1 : Composition des différents films élaborés .....	70
Tableau 2-2 : Volumes de la suspension de zéolithe non lyophilisée correspondants aux taux de charge .....	71
Tableau 3-1 : Composition élémentaire des amidons. ....	73
Tableau 3-2 : Epaisseur des films en fonction de la concentration du glycérol.....	76
Tableau 3-3 : Propriétés barrières à l'eau des films .....	79
Tableau 3-4 : Propriétés mécaniques des films en fonction de la concentration de glycérol .....	83
Tableau 3-5 : Caractéristiques des gels .....	89
Tableau 3-6 : Epaisseur des films .....	90
Tableau 3-7 : Teneur en eau des films composites et nanocomposites.....	96
Tableau 3-8 : Solubilité dans l'eau des films renforcés .....	98
Tableau 3-9 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films renforcés .....	100
Tableau 3-10 : Propriétés mécaniques des films composites et nanocomposites. ....	103

## RESUME

Des films composites et nanocomposites ont été élaborés par la méthode du *casting* à partir d'amidon natif de manioc. Ils ont été plastifiés par le glycérol et renforcés par des charges minérales synthétiques de zéolithe Beta et de beidellite sodique. L'influence du type de charge, de l'état de la charge (lyophilisé ou non-lyophilisé ou séchage à l'air) ainsi que du taux de charge sur les propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau des films correspondants a été étudiée. Les valeurs de la solubilité dans l'eau et de la perméabilité à la vapeur d'eau des échantillons renforcés par des nanocristaux de zéolithe Beta lyophilisés sont plus grandes que celles du film de contrôle. Une augmentation significative des propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young de ces films a aussi été observée. Une amélioration de la perméabilité à la vapeur d'eau des films composites contenant des cristaux de beidellite sodique et des films nanocomposites contenant des nanocristaux de zéolithe Beta a été trouvée. Tous les films ont été caractérisés par diffraction de rayons X.

*Mots clés* : film composite ; film nanocomposite ; zéolithe ; beidellite ; propriétés barrières à la vapeur d'eau; propriétés mécaniques.

## ABSTRACT

Composite and nanocomposite films were prepared by casting method, using native cassava starch. The films were plasticized with glycerol and reinforced with synthetic Beta zeolite nanocrystals and Na-beidellite crystals. We studied the effect of the filler contents and type on the mechanical and water barrier properties of the resulting films. We found that films reinforced with lyophilized Beta zeolite nanocrystals present both high water solubility (WS) and high water vapor permeability (WVP) values compared to those of the pristine film. A drastic increase of the mechanical properties, especially in the Young's modulus, of these films was also observed. An improvement of the WVP was found for composites prepared from Na-beidellite crystals and for nanocomposites from non-lyophilized Beta zeolite nanocrystals. All the films were characterized by X-ray diffraction.

*Keywords*: composite film; nanocomposite film; zeolite; beidellite; water vapour barrier properties; mechanical properties.

**Introduction générale**

---

Notre environnement est envahi de matériaux utilisés quotidiennement - les matériaux d'emballage par exemple - qui ne se dégradent pas ou qui prennent des dizaines, voire des centaines d'années pour se dégrader. L'épuisement des ressources fossiles dont la conséquence est l'augmentation sans cesse croissante du prix du pétrole, la diminution drastique du nombre de décharges, le problème de pollution causée par les matériaux plastiques non-biodégradables à base de pétrole ou les matériaux composites et l'émission de gaz à effet de serre sont des préoccupations d'environnement et de développement durable qui ont conduit à des recherches à travers le monde entier pour trouver des solutions à la pollution due aux matériaux d'emballage et aux matériaux composites.

Environ 265 millions de tonnes de plastiques ont été produits en 2011 dans le monde entier (soit 8400 kg/s), et leur production ainsi que leur consommation continuent d'augmenter. La plupart de ces plastiques sont à base de pétrole brut et une augmentation de leur production conduit à une augmentation de la consommation de pétrole. Les déchets issus de ces plastiques provoquent une grave pollution de l'environnement. Une des stratégies pour résoudre ce problème de pollution est le recyclage complet des déchets générés par les matériaux polymères issus du pétrole. Toutefois, le recyclage de ces matériaux est limité et consomme une quantité considérable d'énergie. En outre, les plastiques ne peuvent pas être recyclés *ad infinitum*, ils sont donc *in fine* destinés à être incinérés ou enfouis dans des décharges.

La combustion des plastiques issus du pétrole pose un autre problème, celui du traitement des fumées, en particulier pour les plastiques contenant des halogènes ou du soufre, et de la réduction des émissions du dioxyde de carbone. Le recyclage biologique ou biodégradation des polymères peut alors être considéré comme une alternative aux procédures de recyclage plus traditionnel, ce qui a poussé des chercheurs à synthétiser et à utiliser de nouveaux polymères qui peuvent être renvoyés au cycle biologique après utilisation. Par conséquent, l'utilisation de biopolymères naturels qui sont facilement biodégradables permettrait de résoudre ces problèmes. C'est dans ce contexte qu'on observe actuellement un regain d'intérêt pour le développement de matériaux biodégradables issus de biopolymères naturels (Kaplan et *al.*, 1993 ; Kaplan, 1998 ; Chandra et Rustgi, 1998 ; Steinbuchel, 2003 ; Averous et Boquillon, 2004 ; Averous, 2008 ; Garlotta, 2001 ; Wee et *al.*, 2006 ; Moon et *al.*, 2000 ; Okada, 2002).

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement, en particulier pour les applications de matériaux d'emballage et de matériaux jetables (Mutungi et *al.*, 2011 ; Ma et *al.*, 2010 ; Hughes et *al.*, 2009 ; Perdomo et *al.*, 2009 ; Blazek et *al.*, 2009 ; Mathew et Abaham, 2007 ; Shujun et *al.*, 2006 ; Frost et *al.*, 2009 ; Wickramasinghe et *al.*, 2009 ; Farahnaky et *al.*, 2009). Ceci est dû à sa faible densité, à son caractère renouvelable et à sa biodégradabilité complète, à sa disponibilité dans le monde entier sous différentes formes et à faible coût. Les principaux inconvénients des matériaux amylicés par rapport aux matériaux à base de polymères issus du pétrole, sont leur caractère hydrophile et leurs mauvaises propriétés mécaniques qui conduisent à une faible stabilité. Afin de remplacer ces derniers matériaux par les premiers, ces inconvénients doivent être contournés.

Le premier objectif de notre étude a consisté à extraire l'amidon des tubercules de manioc amer (*Manihot Esculenta*) et de manioc arbuste (*Manihot Glaziovii*, Müll.-Arg) et de synthétiser les particules minérales de beidellite-Na et de zéolithe Beta qui ont servi ultérieurement comme charges de renfort. Parmi les multiples sources d'amidon, on retrouve le manioc, qui est une plante de la famille des Euphorbiacées largement cultivée dans les régions tropicales et subtropicales. Le manioc arbuste est une espèce sauvage de manioc dont les tubercules présentent un bon rendement en amidon. L'amidon extrait et les particules minérales synthétisés ont été caractérisés du point de vue structural et morphologique.

Le deuxième objectif de notre travail a été l'amélioration des propriétés barrières à la vapeur d'eau et des propriétés mécaniques des films. Pour y parvenir, nous avons incorporé des nanoparticules synthétiques de zéolithe Beta et de beidellite-Na dans des films à des taux différents. Les films obtenus ont été caractérisés du point de vue structural, de la teneur en eau, de la solubilité dans l'eau, de la perméabilité à la vapeur d'eau et mécanique.

Le chapitre 1 de ce manuscrit présente l'état de l'art des biofilms. La première partie du chapitre est dédiée aux biopolymères, ceux issus de l'industrie pétrochimique et ceux issus de ressources renouvelables. L'amidon étant la matière première utilisée dans le cadre de ce travail, la deuxième partie du chapitre est consacrée à sa description détaillée. Les films à base de biopolymères naturels et les différentes techniques de leur mise en œuvre sont développés dans la troisième partie. Enfin les propriétés barrières à l'eau et les propriétés mécaniques des films à base d'amidon sont abordées dans la dernière partie du chapitre.

Dans le chapitre 2 sont exposés, en première partie, les différentes techniques de caractérisation, et en deuxième partie, les différents protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail.

Le chapitre 3 est consacré aux résultats et à la discussion générale. La première partie du chapitre est dédiée à la caractérisation de l'amidon extrait et des particules minérales synthétisées. Les propriétés barrières à l'eau et mécaniques des films en fonction du taux de plastifiant sont présentées dans la deuxième partie du chapitre. Dans la troisième partie, les propriétés barrières à la vapeur d'eau et mécaniques des films plastifiés en fonction du taux de charge sont aussi présentées. Enfin la dernière partie est réservée à la discussion générale et à la conclusion.

**Chapitre 1**

---

**Rapport Bibliographique**

Notre environnement est envahi de matériaux utilisés quotidiennement qui ne se dégradent pas ou qui prennent des dizaines, voire des centaines d'années pour se dégrader. Parmi ces matériaux, les emballages alimentaires constituent une part considérable. L'épuisement des ressources fossiles, dont la conséquence est l'augmentation sans cesse croissante du prix du pétrole et le problème de pollution causée par des matériaux plastiques non-biodégradables à base de pétrole sont des préoccupations environnementales et de développement durable qui ont conduit à un regain d'intérêt dans le développement des matériaux biodégradables à partir de biopolymères naturels tels que les polyesters biodégradables (Kaplan et *al.*, 1993 ; Kaplan, 1998 ; Chandra et Rustgi, 1998 ; Steinbuchel, 2003), les protéines (Averous et Boquillon, 2004 ; Averous, 2008 ; Garlotta, 2001) ou les polysaccharides (Wee et *al.*, 2006 ; Moon et *al.*, 2000 ; Okada, 2002).

Dans ce rapport bibliographique, nous allons dans la première partie présenter l'état de l'art des biopolymères en général, et de l'amidon en particulier, celui-ci étant la principale matière première utilisée dans le cadre de cette thèse. La deuxième partie est dédiée aux films à base de biopolymères et aux principales techniques de mise en forme de ces films. Les paramètres influençant les propriétés barrières à l'eau et mécaniques des films à base d'amidon sont abordés dans la dernière partie.

## **1 Biopolymères**

Plusieurs définitions de biopolymère existent mais certaines sont ambiguës, mais il est actuellement admis que les biopolymères sont des matériaux biodégradables capables de se dégrader par attaque microbienne (micro-organismes) (ASTM, 1994). En fonction des conditions de dégradation (aérobie ou anaérobie) et du milieu, le matériau se décompose en H<sub>2</sub>O, en composés inorganiques, en CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub> et en une nouvelle biomasse. Les biopolymères peuvent être regroupés en deux catégories, en fonction de l'origine des matières premières et des voies de synthèse : les biopolymères issus de l'industrie pétrochimique et les biopolymères issus de ressources renouvelables.

### **1.1 Biopolymères issus de ressources renouvelables**

Ces biopolymères sont une réponse élégante et innovante pour remplacer les produits dérivés du pétrole et s'adaptent à une démarche de développement durable réel. Trois grands groupes composent ce type de biopolymères : les biopolymères d'origine bactérienne, les

biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie et les biopolymères issus de la biomasse.

### **1.1.1 Biopolymères d'origine bactérienne**

Ils sont issus de la fermentation microbienne qui consiste en la fabrication « *in situ* » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées dans des conditions de fermentation, les matières fermentescibles étant principalement des sucres et l'amidon. Parmi ces biopolymères, on a le polyhydroxylalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV).

Les polyhydroxyalkanoates (PHA) sont produits par *Alcaligenes eutrophus* ou *Pseudomonas oleovorans*. Ces bactéries produisent le monomère en état de stress ; ce stress peut être créé par un excès en sucre et par un manque en l'un des nutriments essentiels suivants : azote, sulfate, phosphate, fer, magnésium ou potassium. Dans la cellule, l'accumulation de PHA apparaît sous forme d'inclusions ou de granules dans le cytoplasme. Les polymères à base de PHA ont d'excellentes propriétés filmogènes. Ils sont non hydrosolubles et sont facilement industrialisables du fait d'un procédé de fabrication similaire au polyéthylène ou polypropylène. Actuellement, la seule limite à leur utilisation est leur coût de production à cause de l'étape de purification après réaction dans le fermenteur. Le caractère hydrophobe des films de PHA, comparés aux films polyosidiques ou protéiques, donne de bonnes propriétés barrière à l'eau.

### **1.1.2 Biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie**

Encore appelés polymères synthétiques ou chimio-synthétiques, ils sont obtenus par voie fermentaire, par polymérisation de monomères issus de produits agricoles. Le plus connu est le poly acide lactique (PLA) qui est obtenu par polymérisation des molécules d'acide lactique, elles mêmes obtenues par la fermentation bactérienne des ressources renouvelables (l'amidon par exemple).

### **1.1.3 Biopolymères issus de la biomasse**

Ce sont des matériaux extraits de la biomasse (végétaux, animaux et micro-organismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre, ...), la cellulose, la lignine, le chitosan (chitine des crustacées) en constituent la famille la plus importante. Une autre famille est constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine), et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten, zéine).

## 1.2 Biopolymères issus de la pétrochimie

Ce sont des polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles. Dans cette catégorie, on a des matériaux biofragmentables, des matériaux fragmentables et des matériaux biodégradables.

Les matériaux biofragmentables sont obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique tels que le polyéthylène et d'un composé naturel biodégradable qui peut être l'amidon ou la cellulose. Des pro-dégradants (catalyseurs) peuvent être ajoutés pour provoquer la rupture chimique des chaînes, permettant aux micro-organismes de consommer l'amidon en laissant un polymère biofragmenté.

Les matériaux fragmentables sont une nouvelle catégorie de polymères dits oxo-dégradables. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant, tel que le dithio isocyanate de fer, de nickel, de manganèse ou le stéarate de nickel qui favorise la dégradation. Par ailleurs, les additifs utilisés contiennent souvent des métaux lourds et/ou des constituants toxiques (dithio isocyanate) qui ne répondent pas aux normes ni aux labels sur la biodégradabilité des matériaux.

Les matériaux biodégradables sont obtenus à partir de polymères de synthèse biodégradables tels que la polycaprolactone (PCL), le poly(ester amide) (PEA), le poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA), le poly(butylène adipate-co-terephthalate) (PBAT). La plupart de ces matériaux répondent aux normes sur la biodégradabilité et certains ont obtenu le label « biodégradable ».

Les principales caractéristiques des biopolymères et celles des polymères synthétiques sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Composition	Polymères synthétiques	Polymères biodégradables (polymères synthétiques + naturels)	Polymères biodégradables (Polymères naturels)
Matière première	Renouvelable	Seule une infime partie est renouvelable	Renouvelable
Exemples	Polyéthylène (PE), Polypropylène, Polystyrène, etc,	PE + Amidon, PE + Cellulose, etc,	Plastiques à base de cellulose, Plastiques à base d'amidon
Biodégradabilité	Pas du tout ou très mauvaise	Seuls les polymères naturels sont attaqués par des micro-organismes	Excellente
Photo-dégradabilité	Addition de pro-dégradants qui favorisent une faible attaque chimique	Addition de pro-dégradants qui provoquent la rupture chimique et permettent l'attaque des polymères naturels par des micro-organismes	Peut contribuer à la biodégradabilité ou l'accélérer
Prix	Très bon marché pour les produits courants	Moyen	Très cher actuellement mais s'améliorent avec les capacités de production.
Propriétés physiques et mécaniques	Très bonnes à très variables	Variables	Bonnes et variables selon les applications
Pendant la combustion	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques peuvent être produits	Des polluants toxiques ne devraient pas être produits
Compostabilité	Nulle	Faiblement compostable	Majoritairement compostable
Dans les décharges	Stable, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Moins stable, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Instable. Des polluants ou effluents toxiques ne devraient pas être produits
Recyclage	Bon	Mauvais	Plutôt mauvais, mais peut être amélioré

Tableau 1-1 : Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères (Bewa, 2006)

Malgré les multiples avantages que présentent les biopolymères naturels (excellente biodégradabilité, absence de polluants toxiques, renouvelabilité,...) par rapport aux polymères synthétiques, ils présentent une mauvaise recyclabilité et sont encore très chers.

### 1.3 Domaines d'application

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles (tableau 1-2) dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole par des composés biodégradables.

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatique, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anticondensations, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide

Tableau 1-2 : Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues (Jarroux, 2011)

Trois grands domaines d'application des biopolymères émergent :

- Le domaine agricole
- Le domaine d'emballage
- Le domaine médical

Dans le domaine agricole, des films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement. Leurs principales applications sont : la libération contrôlée de pesticides et de nutriments, le conditionnement des sols, la protection de graines et de plants. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. La biodégradation rapide *in situ* de ces films évite l'incinération habituelle des films de paillage en thermoplastiques traditionnels qui polluent l'environnement.

Dans le domaine d'emballage, on a les emballages alimentaires et les emballages industriels. Pour les applications dans le domaine alimentaire, ce sont principalement les biopolymères d'origine biologique qui sont utilisés en raison de leur caractère comestible. Des biopolymères à base de polysaccharides sont aussi utilisés comme matériaux de revêtement de films d'emballage. Le domaine industriel est dominé par des produits de calage (Jarroux,

2011) qui sont réalisés avec essentiellement de l'amidon extrudé qui se présentent sous forme de chips ou autres formes et qui sont destinés à l'absorption de chocs.

Les premières applications des biopolymères ont été médicales (Wyart, 2011) d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Des biopolymères ont été développés comme implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire, comme matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments et comme fils chirurgicaux résorbables.

Bien que leur utilité et leurs performances soient plus limitées que celles des polymères conventionnels, les polymères biodégradables commencent à pénétrer avec succès certains marchés de niche, voire de masse. Les facteurs clés de ce succès résident dans le fait que les procédés de transformation de ces nouveaux polymères sont semblables dans de nombreuses mises en œuvre aux procédés traditionnels. Par ailleurs, certains produits répondent déjà aux performances techniques attendues.

Dans le cadre de présents travaux, l'amidon étant la principale matière première, nous lui consacrons la section suivante.

## **2 L'amidon**

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. C'est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve dans les organes de réserve des plantes telles que les céréales (30-80 % de la matière sèche (ms)), les tubercules (60-90 % ms) et les légumineuses (20-25 % ms).

Des études sont activement menées de par le monde sur l'amidon pour différentes applications (Mutungi et *al.*, 2011 ; Ma et *al.*, 2010 ; Hughes et *al.*, 2009 ; Perdomo et *al.*, 2009 ; Blazek et *al.*, 2009 ; Mathew et Abaham, 2007 ; Shujun et *al.*, 2006 ; Frost et *al.*, 2009 ; Wickramasinghe et *al.*, 2009 ; Farahnaky et *al.*, 2009 ; Gomand et *al.*, 2010a ; Nwokocha et *al.*, 2009 ; Che et *al.*, 2008 ; Gomand et *al.*, 2010b ; Charles et *al.*, 2008 ; Chatakanonda et *al.*, 2003 ; Gunaratne, 2002 ; Demiate et *al.*, 2000 et Sriroth et *al.*, 1999). Dans l'industrie des composites et des nanocomposites, l'amidon peut être utilisé comme charge renforçante et/ou comme résine. À cause de sa biodégradabilité et de sa renouvelabilité, l'amidon est une solution aux problèmes d'emballages plastiques. Dans l'industrie alimentaire, l'amidon constitue la principale source d'énergie pour l'alimentation humaine et animale, c'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable et peu coûteux.

Avec des propriétés fonctionnelles souhaitées, l'amidon pourrait jouer un rôle dans l'amélioration de la qualité de différents produits alimentaires et pourrait remplacer l'amidon chimiquement modifié qui est couramment utilisé dans de nombreux produits comme épaississant, gélifiant, liant, matières sucrantes. Dans l'industrie agronomique, les résultats d'études sur les amidons permettent de cultiver des espèces qui produisent l'amidon avec des propriétés souhaitées. L'amidon est également utilisé dans d'autres nombreux secteurs industriels : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile, etc. Il est également devenu ces dernières années un candidat potentiel pour la fabrication de biocarburants.

### **2.3 Composition et structure primaire de l'amidon**

La composition et la structure de l'amidon, qui dépendent de l'origine botanique, ont fait l'objet de nombreuses revues bibliographiques (Buléon *et al.*, 1998 ; Singh *et al.*, 2003 ; Hoover, 2001 ; Tester *et al.*, 2004 ; Liu *et al.*, 2009 ; Karim, 2000 ; Jayakody *et al.*, 2007 et Morgan *et al.*, 1995).

L'amidon est un hydrate de carbone de formule brute  $C_6H_{10}O_5$ . Il est constitué à 98–99 % d'un mélange de deux polymères naturels : l'amylose et l'amylopectine qui se composent de molécules de  $\alpha$ -D-glucopyranose (ou  $\alpha$ -D-glucose ou encore anhydroglucose) et se présentent sous forme cyclisée. L'amylose est une macromolécule quasiment linéaire et l'amylopectine est une macromolécule très fortement ramifiée. Les autres constituants (1-2 %) de l'amidon sont les lipides, les protéines, les minéraux et le phosphore localisés aussi bien à la surface de l'amidon qu'à l'intérieur. Ces constituants, quoique mineurs et présents en faible quantité, sont susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques de l'amidon.

Du point de vu du taux d'amylose (qui dépend de l'origine botanique), il existe trois types d'amidon : l'amidon standard (20-35 % d'amylose), l'amidon cireux (moins de 15 % d'amylose) et l'amidon mutant ou amylo (+ de 40 % d'amylose). Certaines espèces aux génotypes dits mutés ont des teneurs en amylose très faibles ou très élevées. C'est le cas du maïs cireux (*waxy maize*) (moins de 1 % d'amylose) et l'amylo maïs (près de 80 % d'amylose).

#### **2.3.1 L'amylose**

L'amylose est une macromolécule essentiellement linéaire constituée d'unités D-anhydroglucopyranose liées principalement par des liaisons de type  $\alpha$  (1-4) (Figure 1-1).

On trouve quelques points de branchement (liaisons  $\alpha$  (1-6)) [41]. Le nombre de ramifications est d'autant plus élevé que la masse moléculaire est élevée. Les deux extrémités ont des fonctionnalités différentes. En position C4 se trouve l'extrémité non réductrice et en position C1 l'extrémité réductrice due à une fonction hémiacétalique de l'alcool secondaire terminal. L'amylose native contient 500 à 6000 unités glucosyl selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation moyen (DP) est de l'ordre de 500 et sa masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  (Banks et Greenwood, 1975), ce qui est dix fois plus grande que celle des polymères conventionnels synthétiques.

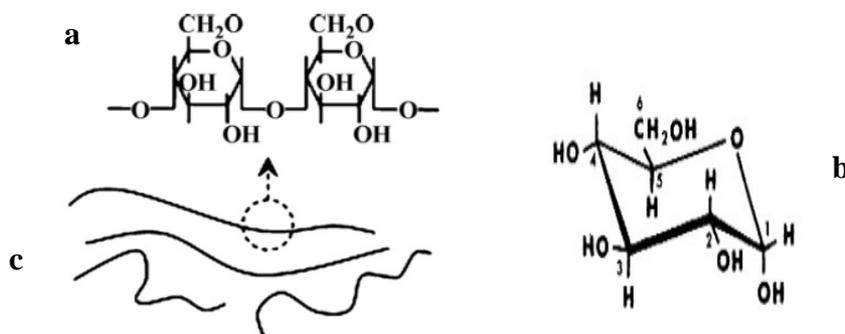


Figure 1-1 : Structures chimiques de : (a) l'amylose, (b) D-glucopyranose. Représentation schématique de l'amylose (c) (Liu et al., 2009).

L'amylose a la spécificité de pouvoir complexer des molécules hydrophobes telles que l'iode, les acides gras et les alcools. Sa conformation et son mode de liaison lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 unités de glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène intramoléculaires. L'amylose peut être extraite à partir de grains d'amidon dispersés dans l'eau par complexation avec certains alcools (Schoch, 1945). L'amylose peut également être synthétisée « *in vitro* » par voie enzymatique (Ball et al., 1998 ; Pfannemüller, 1987 et Potocki-Veronese et al., 2005).

### 2.3.2 L'amylopectine

L'amylopectine est l'amylose ramifiée (figure 1-2). Elle est constituée de 10 000 à 100 000 unités répétitives de glucose. En plus des liaisons  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  4) de l'amylose, 4 à 5 % de points de ramifications sont présents dans l'amylopectine à travers des liaisons acétales  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6). Son degré de polymérisation et sa masse molaire sont respectivement dans les intervalles 9600-15900 et  $10^7$ - $10^9$  en fonction de l'origine botanique de l'amidon. La masse molaire élevée de l'amylopectine et sa structure ramifiée réduisent la mobilité des chaînes polymériques.

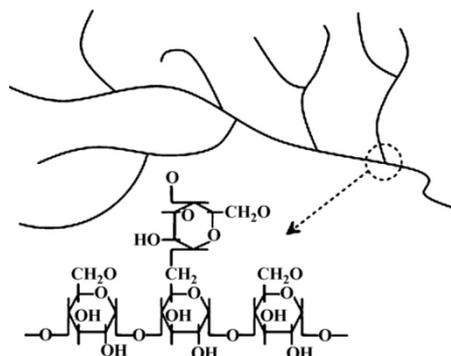


Figure 1-2 : Structure chimique et représentation schématique de l'amylopectine (Liu et *al.*, 2009)

Plusieurs modèles ont été proposés pour schématiser la macromolécule d'amylopectine. Actuellement, le modèle accepté est le modèle en grappes (Kainuma et French, 1972 ; Robin et *al.*, 1975 et Hizukuri, 1986). Ce modèle est constitué de chaînes intérieures longues (chaînes B ou chaînes L) de DP 45 – 55, qui forment l'ossature de la macromolécule, de chaînes extérieures courtes (chaînes A ou chaînes S) de DP moyen 14 – 18 liées au reste de la molécule par leur unique extrémité réductrice et de l'unique chaîne C par molécule, de DP > 60 qui porte l'extrémité réductrice de la macromolécule. Les chaînes B supportent les « grappes » constituées des chaînes A. les différences de structure fine existant entre les molécules d'amylopectine de diverses origines botaniques portent essentiellement sur le rapport chaînes longues L sur chaînes courtes S. Ce rapport en nombre est de 5 – 6 pour les amylopectines de tubercules et de 8 – 10 pour les amylopectines des céréales.

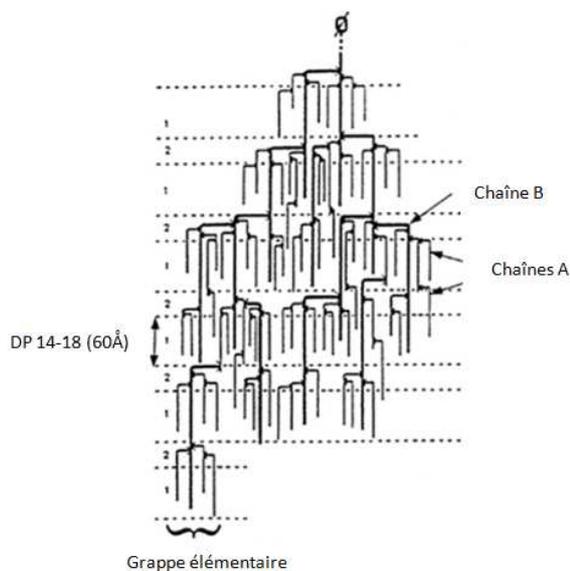


Figure 1-3 : Modèle de structure en grappes de l'amylopectine (Robin et *al.*, 1975).

## 2.4 Morphologie et structure fine de l'amidon

### 2.4.1 Morphologie des grains d'amidon

L'amidon se présente, après extraction et purification, sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Cette poudre, en fonction de l'origine botanique, est constituée d'entités microscopiques denses ( $\approx 1,5$ ) de stockage d'amidon dont la taille varie de 1 à 100  $\mu\text{m}$ . Ces entités sont appelées des grains d'amidon et leur forme varie aussi en fonction de leur origine botanique.

Observés en microscopie optique à lumière polarisée, les grains d'amidon sont biréfringents et présentent une croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile (point de départ de la croissance du grain d'amidon) (Biot, 1844). La biréfringence est positive ce qui implique une organisation radiale des chaînes macromoléculaires au sein du grain.

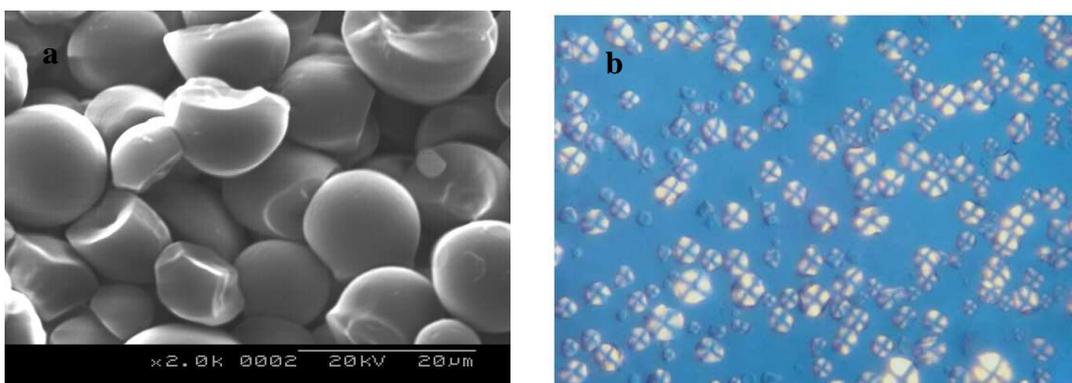


Figure 1-4 : Observations par microscopie électronique à balayage des grains d'amidon de manioc (a) et par microscopie optique en lumière polarisée des grains de maïs cireux (b) (Valbiom, 2011).

### 2.4.2 Ultrastructure des grains d'amidon

L'organisation du granule d'amidon est très complexe et dépend fortement de l'origine botanique. Avec le développement des techniques d'analyse et l'utilisation des microscopies plus résolutes, les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon ont été révélés en étudiant les résidus de l'hydrolyse acide ou enzymatique ménagée de grains d'amidon. L'observation en microscopie électronique en transmission (MET) de coupes ultrafines de tels grains montre une organisation de type « oignon » constituée de couches concentriques formées d'anneaux de croissance alternativement semi-cristallins et amorphes (Figure 1-5). La taille et le nombre de ces anneaux de croissance dépendent de l'origine botanique (Kainuma et French, 1972) et leur épaisseur varie de 120 à 400 nm (Yamaguchi et *al.*, 1979).

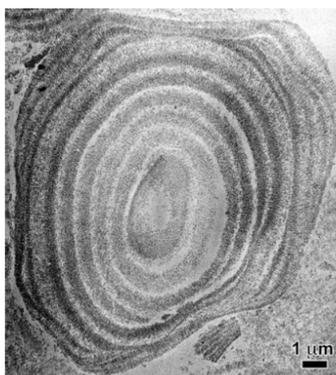


Figure 1-5 : Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de maïs cireux partiellement hydrolysé à l'acide chlorhydrique (inclusion dans une résine, colorée par une solution aqueuse d'acétate d'uranyle et de citrate de plomb) (micrographie : I. Paintrand, CERMAV) (Angellier, 2005).

L'existence des anneaux de croissance a été confirmée par diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS) (Oostergetel et van Bruggen, 1989). Donald et *al.* (1997) ont proposé un modèle d'organisation du grain d'amidon reprenant différentes échelles structurales (figure 1-6). L'épaisseur des répétitions semi-cristallines (9 – 10 nm) correspondrait à la structure en grappe de l'amylopectine. Les lamelles cristallines seraient constituées de courtes chaînes d'amylopectine tandis que les lamelles amorphes seraient constituées des points de branchement.

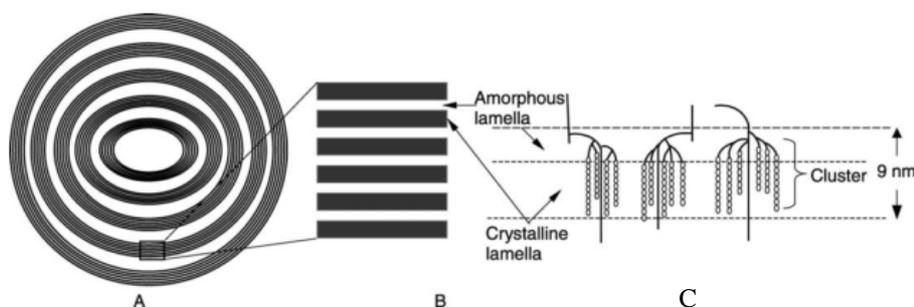


Figure 1-6 : Représentation schématique de la structure lamellaire des grains d'amidon (Donald et *al.*, 1997). (A) : Paquets de lamelles microcristallines séparés par des anneaux de croissance amorphes. (B) : Vues agrandies des régions amorphes et cristallines. (C) : Structures en double hélices formées par des chaînes adjacentes de l'amylopectine qui donnent lieu à des lamelles cristallines.

Les couches semi-cristallines ont-elles mêmes une structure lamellaire (Yamaguchi et *al.*, 1979). Les lamelles sont tangentes aux anneaux de croissance et à la surface du grain. Gallant et *al.* (1997) ont proposé un modèle où les lamelles seraient organisées au sein de blocs sphériques (« blocklets ») ayant un diamètre compris entre 20 et 500 nm, selon l'origine botanique et leur localisation dans le grain d'amidon. Ce modèle est basé sur des observations

réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB), à transmission (MET) et à force atomique (AFM). Depuis quelques années, des études menées par microscopie à force atomique sur la surface des grains d'amidon (Baldwin *et al.*, 1998) et au sein de leur structure (Ridout *et al.*, 2002 ; Ridout *et al.*, 2003 ; Ridout *et al.*, 2004 et Oostergetel et van Bruggen, 1989) ont permis de renforcer ce concept de « blocklets » proposé par Gallant *et al.* La taille des blocklets d'amidon de blé (type cristallin A) varie de 10 à 50 nm (Baldwin *et al.*, 1998) alors que les amidons de pois lisse (type cristallin B) forment des blocklets beaucoup plus importants avec une taille variant de 200 à 300 nm.

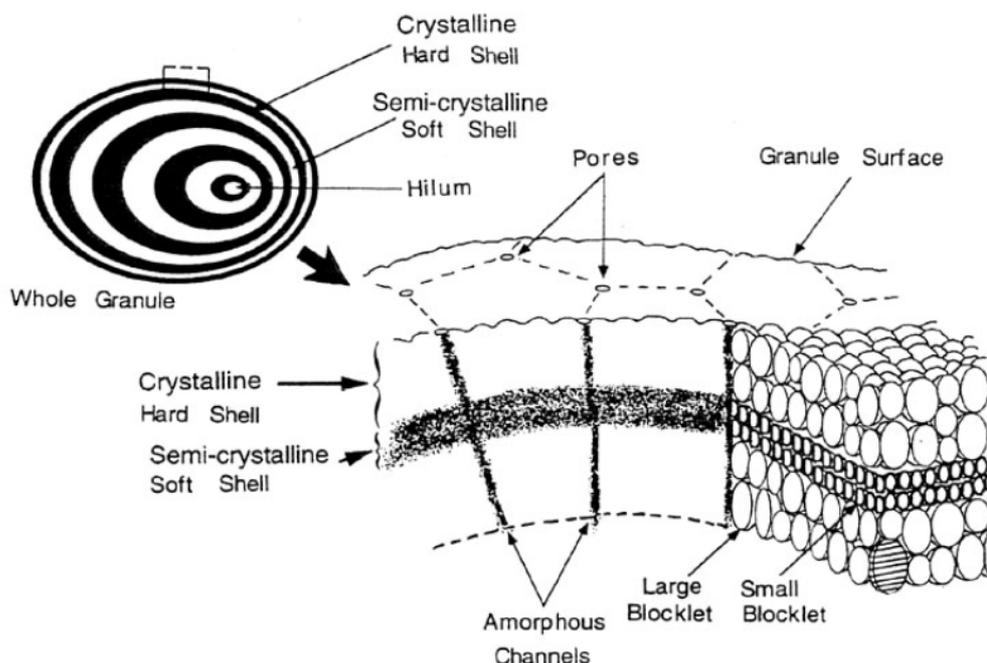


Figure 1-7 : Organisation du grain d'amidon en « blocklets » (Gallant *et al.*, 1997).

L'amylopectine constituerait le support des structures cristallines. Les courtes chaînes d'amylopectine ont un DP suffisant pour former des doubles hélices, elles mêmes associées parallèlement pour former des grappes. Les grappes s'organisent pour former des lamelles d'épaisseur comprise entre 9 et 10 nm, caractérisées par l'alternance de régions cristallines (doubles hélices) et de régions amorphes (points de branchement). L'amylose permettrait de relier entre eux les blocklets et améliorerait la résistance du grain d'amidon (Ridout *et al.*, 2003). Des études de dureté locale réalisées par l'AFM sur la section des grains d'amidon ainsi que le mouillage et le gonflement de ces sections ont permis de localiser un matériau cristallin et amorphe dans le grain d'amidon (Ridout *et al.*, 2002). Les analyses détaillées de la structure interne des grains d'amidon de pois par AFM ont montré que les blocklets sont

distribués uniformément et que les anneaux amorphes de croissance résultent des défauts localisés dans la croissance des grains (Ridout *et al.*, 2004).

### 2.4.3 Structure cristalline des grains d'amidon

L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin. L'amylose et les points de ramification de l'amylopectine forment les régions amorphes tandis que les courtes chaînes ramifiées de l'amylopectine forme les phases cristallines.

Les amidons natifs peuvent être classés en trois types cristallins selon leur diagramme de diffraction : types A, B et C (figure 1-8). Le type A, caractéristique des amidons de céréales (blé, maïs, riz), est favorisé par de courtes chaînes latérales et des points de ramifications proches les uns des autres. Le type B, caractéristique des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose, est favorisé par des longues chaînes latérales et des points de ramifications distants les uns des autres. Le type C est caractéristique des légumineuses, mais aussi des céréales cultivées dans des conditions spécifiques de température. C'est un mélange des types A et B (Banks et Greenwood, 1975 ; Sarko et Wu, 1978 ; French, 1984 ; Veregin *et al.*, 1986 ; Blanshard, 1987 ; Gidley et Bulpin, 1987 ; Zobel, 1988a ; Zobel, 1988b ; Zobel, 1992 ; Gernat *et al.*, 1990 ; Imberty *et al.*, 1991 ; Cairns *et al.*, 1997 ; Biliaderis, 1998 ; Buléon *et al.*, 1998 ; McPherson et Jane, 1999 et Sevenou *et al.*, 2002). Aux trois types cristallins observés pour les amidons natifs, il convient d'ajouter le type V (de l'allemand « Verkleiterung », gélatinisation), caractéristique des amidons après traitement thermique.

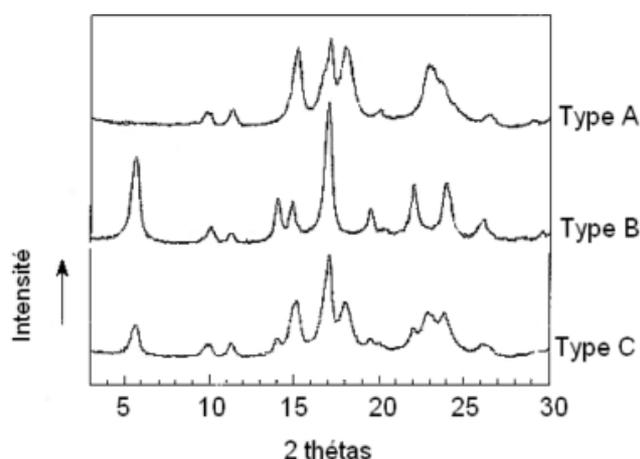


Figure 1-8 : Diffractogrammes de rayons X des amidons de type cristallin A, B et C (Lafargue, 2002).

Les polymorphes A et B se distinguent normalement par de fortes réflexions à certains angles et des réflexions additionnelles à d'autres angles. Le tableau ci-dessous présente les angles de diffraction caractéristiques de certains amidons.

Nature	Radiation	2θ (°)	Type cristallin	Références
manioc recristallisé	Cu Kα (λ = 0,154 nm)	10, 11, 15, 17, 18, 20, 23, 26, 30, 33	A + B	Mutungi et al., 2011
blé	Cu Kα (λ = 0,15418 nm)	17,6 ; 19,9 ; 20,8 ; 26,7	A	Blazek et al., 2009
maïs	Cu Kα (λ = 0,1542 nm)	15 ; 23	A	Cheetham et Tao, 1998
pois	Cu Kα (λ = 0,15406 nm)	6 ; 15 ; 17 ; 22 ; 24	B	Xie et al., 2011
pois	Cu Kα (λ = 0,154 nm)	5,7 ; 15,1 ; 19,9 ; 22,1	A + B	Li et al., 2011
<i>Polygonatum multiflorum ; Angelica dahurica</i>	Co Kα (λ = 0,178901 nm)	5,6 ; 17 ; 15 ; 22 ; 24	B	Ma et al., 2010
<i>Trichosanthes kirilowii</i>	Co Kα (λ = 0,178901 nm)	14,8 ; 16,9 ; 23,1	C	Ma et al., 2010
Pomme de terre	Cu Kα (λ = 0,154 nm)	15 ; 17 ; 20 ; 22 ; 24	B	Mathew et Abraham, 2007
<i>Fritillaria</i>	Co Kα (λ = 0,178901 nm)	6,6 ; 17 ; 23 ; 26 ; 28 ; 30	B	Shujun et al., 2007
<i>Discorea opposita</i> , Thunb	Co Kα (λ = 0,178901 nm)	6,5 ; 17,8 ; 20,1 ; 27,4	C	Shujun et al., 2006
Igname	n.i.	5,5 ; 17 ; 22 ; 24	B	Gunaratne, 2002
Innala	n.i.	5,5 ; 17 ; 18 ; 20 ; 23,5	C	Jayakody et al., 2005
Pois natif	Cu Kα (λ = 0,154 nm)	5,4 ; 14,8 ; 17,8 ; 19,4 ; 21,2	B	Chen et al., 2008
Nanocristaux d'amidon de pois	Cu Kα (λ = 0,154 nm)	9,7 ; 11,4 ; 17,8 ; 22,9 ; 23,8	A	

Tableau 1-3 : Angles de diffraction caractéristiques des polymorphes A et B.

L'allure du diffractogramme de rayons X de l'amidon dépend de la teneur en eau des grains au cours de la mesure (Figure 1-9). Plus l'amidon est hydraté, plus les raies s'affinent jusqu'à une certaine limite. L'eau fait donc partie intégrante de l'organisation cristalline des amidons de types A et B. Le taux de cristallinité de l'amidon varie de 15 % à 45 % selon l'origine botanique (0 étant la référence pour un matériau totalement amorphe et la référence 100 étant pour un matériau parfaitement cristallin) (Zobel, 1988b).

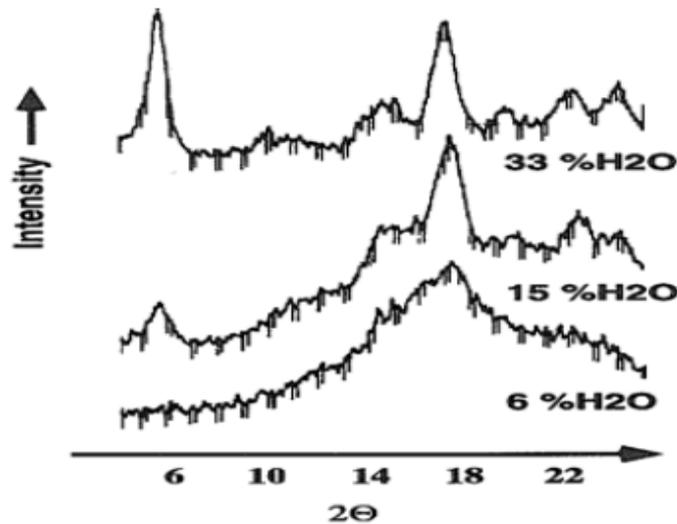


Figure 1-9 : Influence de la teneur en eau sur la résolution du spectre de diffraction des rayons X d'un amidon de pomme de terre (Buléon et *al.*, 1982).

L'intensité des pics de diffraction et les diagrammes de diffraction des amidons de type B augmentent à partir d'une teneur en eau de 10 % jusqu'à un maximum de 33 % (Cleven et *al.*, 1978). Pour les polymorphes A et B, les chaînes linéaires d' $\alpha$ -glucose s'organisent en doubles hélices comportant 2x6 unités glycosyl par tour (figure 1-10). Chaque double hélice est disposée parallèlement à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de la double hélice. Cette structure est stabilisée par des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène.



Figure 1-10 : Modèle de la double hélice d'amylose (Zobel, 1988b).

La principale différence entre ces deux principaux polymorphes réside dans l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline et la quantité d'eau présente entre les doubles hélices. Le polymorphe de type A est relativement plus compact avec une faible teneur en eau, tandis que le polymorphe de type B a une structure plus ouverte contenant un noyau hélicoïdal hydraté (Tester et *al.*, 2004). La structure du grain d'amidon peut varier du hile (au

centre) à la périphérie (Sevenou et *al.*, 2002). Certains pois aux génotypes mutants, montrent des proportions différentes des polymorphes de type A et de type B au sein du grain d'amidon et servent de modèles utiles pour comprendre l'évolution des différents polymorphes (Bogracheva et *al.*, 1999 et Hedley et *al.*, 2002). En effet, les centres de granules d'amidon de pois sont riches en polymorphe de type B tandis que les régions périphériques sont riches en polymorphe de type A (Bogracheva et *al.*, 1998). Cheetham et Tao (1998) ont observé une transition du polymorphe A au polymorphe B au sein des grains de maïs, cette transition s'accompagnant d'une diminution de la cristallinité et d'une augmentation du taux apparent d'amylose.

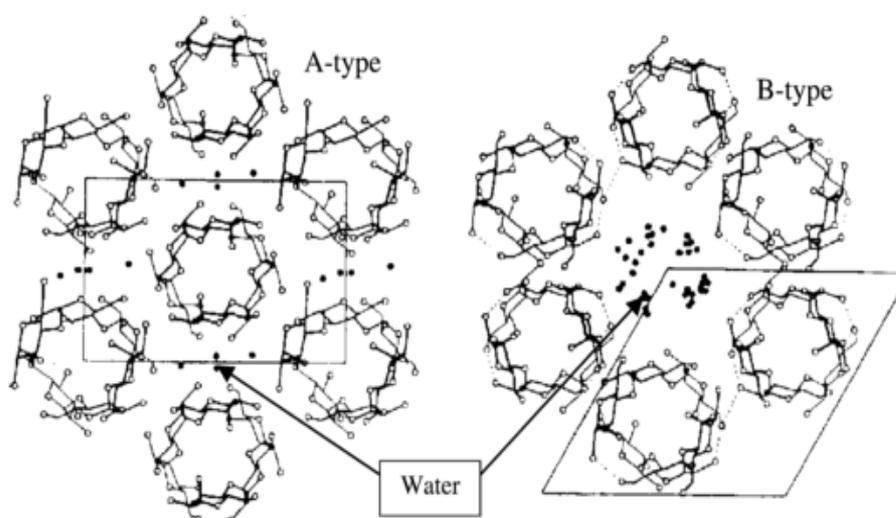


Figure 1-11 : Polymorphes de types A et B de l'amylose (Sarko et Wu, 1978).

Le polymorphe de type A se caractérise par une maille monoclinique ( $a = 2,124$  nm ;  $b = 1,172$  nm et  $c = 1,069$  nm) (Popov et *al.*, 2006). Chaque double hélice a six voisines, formant ainsi une structure plus dense. En revanche, le polymorphe B se caractérise par une maille hexagonale ( $a = b = 1,85$  nm et  $\gamma = 120^\circ$ ). Chaque double hélice a trois voisines. Les hélices sont disposées autour d'une cavité centrale qui contient des molécules d'eau (Imberty et Perez, 1988).

## 2.5 Comportement hydrothermique des grains d'amidon

Le grain d'amidon, lorsqu'il est chauffé en présence d'un excès d'eau à une température supérieure à  $60^\circ\text{C}$ , passe successivement par trois états : gonflement, gélatinisation et solubilisation. Un gel physique se forme au cours du refroidissement : c'est la rétrogradation.

### 2.5.1 Gélatinisation

La gélatinisation ou l'empesage correspond à un gonflement irréversible et une solubilisation partielle du grain d'amidon en présence d'un excès d'eau et à des températures supérieures à 60°C. Lors du chauffage, les grains d'amidon absorbent de l'eau dans les zones amorphes. Ce gonflement conduit à la déstructuration du grain (rupture des liaisons hydrogène dans les zones cristallines, disparition de la Croix de Malte). Au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogène, l'amylose diffuse hors du grain et se solubilise dans le milieu : c'est la phase d'empesage qui conduit à l'obtention d'un empois d'amidon. Cet empois est une suspension dans laquelle les grains d'amidon gonflés constituent la phase dispersée, et les macromolécules solubilisées de l'amylose forment la phase continue.

En milieu fortement hydraté (teneur en eau supérieure à 70 %), l'analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) met en évidence un endotherme de fusion qui correspond à une transition thermique du premier ordre. Il s'agit d'une transition ordre (structure semi-cristalline) – désordre (structure amorphe). Le pic de l'endotherme correspond à la température de gélatinisation, elle est notée  $T_G$ . Elle dépend de l'origine botanique et de la teneur en eau. L'évolution caractéristique des endothermes en fonction de la teneur en eau est présentée ci-dessous (figure 1-12) dans le cas de l'amidon de pomme de terre (Donovan, 1979).

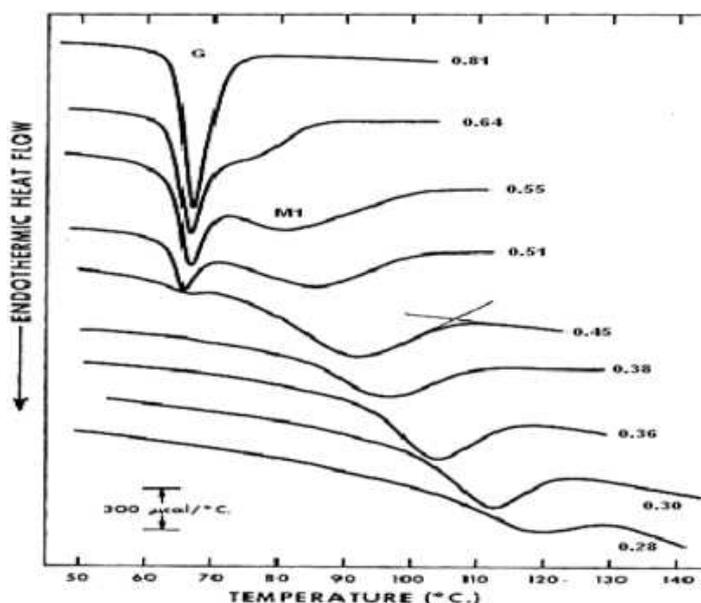


Figure 1-12 : Thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle de l'amidon de pomme de terre à différentes teneurs en eau (de bas en haut, 0,28 à 0,81) (Donovan, 1979).

En milieu faiblement hydraté (teneur en eau inférieure à 70 %), les mécanismes de transformation de l'amidon deviennent complexes, un deuxième endotherme (M1) est mis en évidence par AED (Donovan, 1979). Les deux endothermes (G et M1) ont été observés pour de nombreux amidons (pomme de terre, maïs normal, maïs cireux, amylomais, pois lisse, pois ridé, etc) mais leur origine est interprétée différemment. Pour Donovan (1979) et Blanshard (1987), les deux endothermes correspondent respectivement à la gélatinisation en excès d'eau et à la fusion en milieu peu hydraté. Biliaderis *et al.* (1986) associent le deuxième endotherme à une fusion hors équilibre.

### **2.5.2 Rétrogradation**

La rétrogradation désigne la réorganisation structurale (ou recristallisation) qui s'opère lors du refroidissement d'une suspension d'amidon déstructuré. Au cours du refroidissement, lorsque la concentration du polymère est suffisante (> 1 %), un gel blanc opaque se forme : c'est la gélification. Elle s'effectue en deux étapes (Miles *et al.*, 1985) caractérisées par une transition du type pelote statistique/double hélice au niveau des segments de chaînes polymères puis par une cristallisation par empilement des chaînes (Buléon *et al.*, 1990). L'amylose gélifie rapidement (Miles *et al.*, 1985) alors que la gélification de l'amylopectine est plus lente et limitée en raison de sa structure branchée (Ring *et al.*, 1987). Les gels d'amidon peuvent être assimilés à des matériaux composites avec un gel d'amylose comme matrice et les fantômes de grains riches en amylopectine comme renfort.

Les gels sont formés de deux phases et la composition de chacune d'elles dépend principalement du degré de gélatinisation et du rapport amylose/amylopectine du grain d'amidon (Buléon *et al.*, 1990 ; Ring *et al.*, 1987 et Leloup *et al.*, 1991). La fusion de l'amylose recristallisée a lieu vers 120°C alors que les cristaux rétrogradés d'amylopectine fondent à basse température (Miles *et al.*, 1985). Les structures cristallines rétrogradés sont de type B quelle que soit la macromolécule. C'est la rétrogradation qui gouverne la formation des films à base d'amidon.

## **3 Films à base de biopolymères naturels**

Ces dernières années, on rencontre fréquemment dans la littérature liée aux emballages des mots tels que « biodégradable », « biocompatible », « compostable », « durable », « vert » et « biopolymères ». Cela reflète les préoccupations de la société sur les problèmes environnementaux causés par les déchets solides non-biodégradables et l'épuisement des

ressources naturelles. Bien que les produits à base de polymères synthétiques issus de la pétrochimie aient été largement utilisés dans une variété de matériaux d'emballage, ils deviennent une source importante de déchets après leur utilisation en raison de leur faible biodégradabilité.

Avec la demande croissante des consommateurs pour des aliments de haute qualité et des préoccupations sur des ressources naturelles limitées et l'environnement, l'utilisation des ressources renouvelables pour produire des matériaux d'emballage biodégradables / comestibles qui peuvent maintenir la qualité des produits et réduire le problème d'élimination des déchets est largement explorée. Par conséquent, une variété de biopolymères renouvelables tels que les polysaccharides, les protéines, les lipides et leurs composites, issus de ressources végétales et animales ont été étudiés pour le développement des matériaux d'emballage comestibles / biodégradables pour remplacer leurs homologues non-biodégradables issus de la pétrochimie (Krochta et De Mulder-Johnston, 1997 et Kester et Fennema, 1986). Les matériaux d'emballage procurent une protection physique et créent de bonnes conditions physico-chimiques essentielles pour une durée de vie satisfaisante des produits.

Le système d'emballage, doté de propriétés barrières à l'eau et aux gaz et de propriétés mécaniques appropriées, empêche la détérioration du produit due à des facteurs physico-chimiques ou biologiques et maintient la qualité globale au cours du stockage et de la manutention. Après leur durée de vie utile, il est souhaitable que les matériaux d'emballage se biodégradent dans un délai raisonnable sans causer de problèmes de déchets sur l'environnement. Dans ce sens, les matériaux d'emballage à base de biopolymères améliorent la qualité et prolongent la durée de vie du produit en réduisant au minimum la croissance microbienne dans celui-ci. Ils peuvent servir non seulement comme barrières à l'humidité, à la vapeur d'eau, aux gaz et aux solutés, mais aussi servir de vecteurs de certaines substances actives. En outre, les films biopolymères permettent l'incorporation d'une grande variété d'additifs tels que les antioxydants, les agents antifongiques, les agents antimicrobiens, les couleurs et d'autres nutriments (Han, 2000 ; Baldwin, 1994).

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement à cause de sa faible densité, de son caractère renouvelable et de sa biodégradabilité, de sa disponibilité à travers le monde sous différentes formes et à des faibles

coûts. Cependant, les propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau relativement pauvres des films biopolymères sont à l'origine d'une limitation majeure à leur utilisation industrielle. Les films à base de protéines et de polysaccharides possèdent en général de bonnes propriétés barrières à l'oxygène à faible humidité relative et ont de bonnes propriétés mécaniques, mais leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau sont médiocres en raison de leur caractère hydrophile (Kester et Fennema, 1986 ; Han, 2000 ; Baldwin, 1994 et Avena-Bustillos et Krochta, 1993). Des efforts de recherche portant sur l'amélioration des propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau des films à base de biopolymères naturels sont faits (Rhim, 2004a ; Rhim, 2004b et Rhim et Weller, 2000).

Les avantages des films à base de biopolymères naturels sur les matériaux plastiques conventionnels sont nombreux. On peut citer entre autres leur comestibilité et leur biodégradabilité ; leur amélioration des propriétés organoleptiques des aliments telles que l'apparence, l'odeur, la saveur ; leur faible coût et leur abondance et leur renouvelabilité annuelle (Rhim et Perry, 2007).

### **3.1 Films à base de polysaccharides**

Les films à base de polysaccharides, aussi appelés films à base d'hydrates de carbone, sont des polymères hydrophiles et présentent donc de très faibles propriétés barrières à l'humidité (Rhim et Perry, 2007). Une variété de polysaccharides et leurs dérivés ont été utilisés comme matrices filmogènes biodégradables. Ils comprennent l'amidon et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés, les alginates, les pectines, le carraghénane, le chitosane et divers gommes (Krochta et De Mulder-Johnston, 1997 et Kester et Fennema, 1986). La plupart des efforts pour améliorer les propriétés de ces films ont été, à l'origine, consacrée à la cellulose et à l'amidon. En tant que biopolymères, ces polysaccharides sont d'un intérêt primordial en raison de leur disponibilité et de leur coût relativement faible, mais la faible élasticité de ces matériaux est un inconvénient important qui limite leur application.

Le mécanisme majeur de formation de films à base de polysaccharides est la rupture des segments polymères et la reformation des chaînes polymères dans la matrice filmogène ou dans le gel par évaporation d'un solvant et création de liaisons hydrogène (Rhim et Perry, 2007).

### 3.2 Films à base de protéines

Les protéines présentent des propriétés avantageuses dans la préparation d'emballages bio telles que leur capacité à former des réseaux, leur plasticité et leur élasticité. La capacité filmogène de plusieurs substances protéïniques est utilisée dans des applications industrielles depuis de longues dates (Cuq et *al.*, 1997). Les anciens Égyptiens, les Chinois, les Grecs, les Romains ont utilisé la caséine dans la colle en raison de sa résistance à l'eau. La caséine a également été utilisée dans les peintures, les finitions en cuir et les revêtements de papier. La zéine de maïs a été utilisée comme revêtement dans la fabrication d'encre d'imprimerie, le revêtement interne des papiers sulfurisés. La gélatine a été l'un des premiers matériaux utilisés dans la formation des parois polymères des capsules dans la micro-encapsulation (Baldwin, 1995).

Des études sur le potentiel de formation de films à base de protéines de différentes plantes se sont principalement concentrées sur la protéine de soja (Sobral et *al.*, 2005), le gluten de blé (Gontard et Ring, 1996) et des protéines extraites du sorgho, du riz, d'arachides, de zéine de maïs et de pois (Cuq et *al.*, 1997). Les protéines issues de sources animales telles que le collagène, la gélatine, la protéine myofibrillaire de poissons, la kératine, le blanc d'œuf, la caséine et la protéine de petit lait sont également utilisés pour la préparation de films biodégradables / comestibles (Krochta et De Mulder-Johnston, 1997 et Kester et Fennema, 1986).

### 3.3 Films à base de lipides

Les substances lipidiques telles que la cire d'abeille, la cire de cadellila, la cire de carnauba, les triglycérides, les monoglycérides acétylés, les acides gras, les alcools gras, les esters de saccharose et d'acides gras, ainsi que des résines telles que la gomme-laque et des résines terpéniques sont utilisés comme matières filmogènes comestibles (Rhim, 2004a). Le principal avantage des films comestibles à base de lipides est leurs caractéristiques barrières élevées en raison de leur polarité relativement faible. Cependant, ils ont des propriétés barrières à l'oxygène limitées et l'utilisation de graisses comme revêtements protecteurs pour des aliments peut avoir des inconvénients, tels que le rancissement des matières grasses des aliments (Kamper et Fennema, 1984). Comme les matériaux lipidiques ne sont pas des polymères, ils ne forment généralement pas des films cohésifs et autonomes. Cependant, ils peuvent être utilisés pour recouvrir des surfaces alimentaires ou des médicaments pour fournir

une barrière contre l'humidité ou pour fournir une composante anti-humidité d'un film composite.

### **3.4 Films composites**

Les films à base de protéines et de polysaccharides ont d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène et au dioxyde de carbone, tandis que leur résistance à la transmission de la vapeur d'eau est limitée en raison de leur caractère hydrophile. La plupart de ces films ont également des propriétés mécaniques souhaitées, ce qui les rend utiles pour améliorer l'intégrité structurelle des produits fragiles. Au contraire, les films lipidiques sont résistants à l'humidité, mais leurs propriétés mécaniques sont inférieures à celles des films protéiniques et de polysaccharidiques. Des films composites contiennent à la fois des lipides et des composants hydrocolloïdes (protéines ou polysaccharides) afin d'exploiter les avantages des lipides et des composants hydrocolloïdes. Quand un obstacle à la vapeur d'eau est souhaité, le composant lipidique peut remplir cette fonction alors que le composant hydrocolloïde offre la résistance mécanique nécessaire.

### **3.5 Additifs**

Des plastifiants et d'autres ingrédients sont combinés avec les biopolymères filmogènes pour modifier les propriétés physiques ou pour ajouter des fonctionnalités aux films. Les plastifiants sont des agents de faible poids moléculaire incorporé dans les matériaux polymères filmogènes pour augmenter la flexibilité et la traitabilité du film (Kester et Fennema, 1986 et Krochta, 2002). Ils provoquent une augmentation du volume libre de la structure du polymère ou la mobilité moléculaire d'une matrice polymère et une diminution de la proportion régions cristallines / régions amorphes et un abaissement de la température de transition vitreuse (Krochta, 2002 ; Sothornvit et Krochta, 2000). Parfois, d'autres ingrédients tels que des antioxydants, des antimicrobiens, des nutraceutiques, des arômes et des colorants sont ajoutés dans des solutions filmogènes pour réaliser des emballages actifs (Han, 2003).

Ces matières premières naturelles sont abondantes, renouvelables, et biodégradables, ce qui fait d'elles des matières premières attrayantes pour des plastiques écologiques. Toutefois, l'application des plastiques à base de biopolymères naturels est limitée en raison de leurs propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau qui sont inférieures à celles des plastiques synthétiques issus de la pétrochimie (Krochta et De Mulder-Johnston, 1997).

### 3.6 Mise en forme des films

Deux technologies de base, à savoir les procédés par voie sèche et les procédés par voie humide, sont utilisées pour la préparation de films à base de biopolymères.

#### 3.6.1 Procédés par voie sèche

Ces procédés sont basés sur les propriétés thermoplastiques de certains biopolymères. En effet, certains biopolymères manifestent un comportement thermoplastique, c'est-à-dire qu'ils peuvent, comme les polymères synthétiques thermoplastiques, être fondus de manière réversible. Les biopolymères thermoplastiques dans des conditions de faible teneur en humidité sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse par des méthodes d'extrusion ou de thermo-compression (Cuq *et al.*, 1997). Le chauffage des polymères amorphes au-dessus de leur température de transition vitreuse les fait passer dans un état mou et caoutchouteux, ce qui permet de former des films après refroidissement. Principalement des films à base d'amidon et de protéines ont été traités par voie sèche. Certaines protéines ayant un comportement thermoplastique peuvent être traitées par ce procédé sans traitement supplémentaire, mais d'autres protéines et l'amidon doivent être plastifiés avant traitement.

Les procédés par voie sèche ont été principalement appliqués à la préparation de biomatériaux d'emballage avec de l'amidon et des protéines plastifiés en utilisant des techniques de traitement classiques tels que le moulage par extrusion, la compression et l'injection (Chandra et Rustgi, 1998). L'extrusion de biopolymères est la méthode préférée pour la production à haut débit destinée à des applications telles que l'emballage. La méthode de thermo-compression est également utile en tant que méthode de traitement en raison de sa simplicité et sa capacité de produire des films sans solubilisation. La thermo-compression est une technologie qui permet d'assembler des matériaux hétérogènes sous l'action simultanée de la température et de la pression sans qu'aucune phase liquide ne se forme au cours du processus d'assemblage, le tout dans une atmosphère variable selon les cas. Dans ces procédés, l'énergie mécanique spécifique, l'impact de cisaillement, la pression, le plastifiant, le temps et la température sont des paramètres importants pour déterminer les propriétés du film.

Bien que les procédés par voie sèche nécessitent plus de matériel, ils ont quelques avantages majeurs par rapport à la voie humide: ils sont plus proches de

l'implémentation industrielle et ils diminuent considérablement la solubilité des films obtenus par la création d'un réseau hautement réticulé de film (Rhim et Perry, 2007).

### 3.6.2 Procédés par voie humide

Différents procédés existent pour réaliser des films par voie humide. La méthode du « *casting* » ou méthode de coulée - évaporation du solvant, est basée sur le séchage de la solution filmogène. Elle comprend la solubilisation, la coulée et le séchage. La première étape consiste à préparer une solution filmogène par dissolution d'un biopolymère dans un solvant approprié tel que l'eau, l'alcool, ou un solvant organique. La solution est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et évaporée à température ambiante ou à des températures élevées. La formation effective d'un film cohésif dépend de la nature, du type et de l'ampleur des interactions des polymères impliqués ainsi que des conditions de formation de film telles que la température et la vitesse de séchage, la teneur en humidité, le type de solvant, la concentration du plastifiant et le pH. La méthode du *casting* a été couramment utilisée pour la préparation de films à base de biopolymères (Souza et al., 2011 ; García et al., 2011 ; Alves et al., 2007 ; Cyras et al., 2008 ; Fama et al., 2006 ; Kampeerappun et al., 2007 ; Kechichian et al., 2010 ; Talja et al., 2007 ; Mali et al., 2002 ; López et al., 2011 ; Wu et al., 2009 ; Wilhelm et al., 2003a ; Wilhelm et al., 2003b ; Almasi et al., 2010 et Li et al., 2011).

D'autres méthodes telles que le « *dipping* » et le « *spraying* » permettent d'élaborer des films à base de biopolymères par voie humide. Le *dipping* ou méthode par trempage est utilisé pour appliquer un film protecteur sur certains aliments (Greener et Fennema, 1994), ou sur des produits techniques comme certaines céramiques (Santacruz et al., 2004). Cette technique est également utilisée pour la fabrication des gélules pharmaceutiques dures (Podczeck et Jones, 2004). L'objet à revêtir est trempé dans une solution de manière à former une couche gélifiée uniforme sur la surface de l'objet. Une fois l'épaisseur désirée atteinte, l'objet est retiré de la solution, puis séché. Le *spraying* consiste à pulvériser sur une surface une solution de polymère sous forme de gouttelettes afin d'obtenir un film d'une épaisseur très fine.

## 4 Transfert de matière au travers des films à base de biopolymères

Dans les emballages, les transferts de matière se produisent soit par flux capillaire dans les pores, les fissures au niveau de l'emballage lui-même et dans les zones de jonction et de fermeture, soit par les phénomènes de perméabilité ou de diffusion au travers de la membrane. De plus, le caractère hydrophile de l'amidon rend les matériaux à base d'amidon très dépendants des conditions dans lesquelles ils sont stockés.

### 4.1 Isothermes de sorption

#### 4.1.1 Teneur en eau

Tout produit qu'il soit d'origine végétale, animale ou minérale contient de l'eau. On peut alors distinguer dans tout produit de masse totale  $M$  :

- Une masse  $M_e$  d'eau
- Une masse de matière sèche ou masse anhydre  $M_s = M - M_e$

Comme pour l'air humide, on définit l'humidité ou teneur en eau du produit (base sèche) par :

$$X = \frac{M_e}{M_s} \quad (1-1)$$

L'humidité d'un produit peut aussi être définie par la teneur en eau en base humide par :

$$X_h = \frac{M_e}{M} \quad (1-2)$$

Les deux grandeurs sont liées par les relations :

$$X = \frac{X_h}{1 - X_h} \text{ et } X_h = \frac{X}{1 + X} \quad (1-3)$$

On utilise plus souvent la teneur en eau en base sèche et lorsqu'on parlera de teneur en eau sans autre précision, il s'agira de cette dernière. Dans notre cas, la teneur en eau est exprimée en g d'eau / 100 g de film sec.

#### 4.1.2 Isothermes de sorption

Les isothermes de sorption représentent les variations de la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau (l'activité de l'eau dans un produit n'est autre que l'humidité relative d'un air en équilibre avec le produit) notée  $a_w$  (Figure 1-13). Une hystérèse entre les isothermes d'adsorption et de désorption est généralement observée.

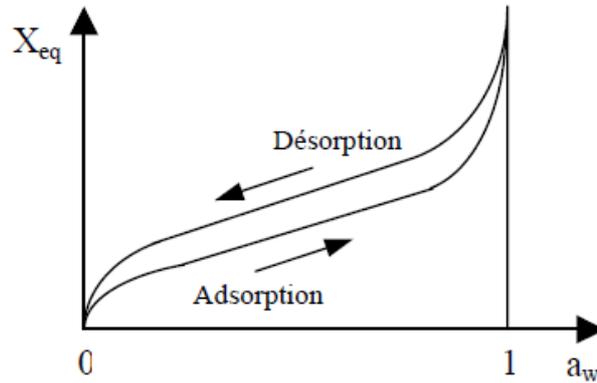


Figure 1-13 : Allure générale des isothermes de sorption

Les isothermes de sorption ont une allure de type sigmoïde et sont établis à partir de données expérimentales. Les points expérimentaux sont généralement obtenus à partir d'échantillons à l'équilibre conditionnés sous différentes humidités relatives. Plusieurs modèles mathématiques permettent de décrire les isothermes de sorption. Ces modèles peuvent être divisés en plusieurs catégories (Al-Muhtaseb et *al.*, 2004) : les modèles cinétiques basés sur une monocouche (modèle de Brunauer-Emmett- Teller (BET)), les modèles cinétiques basés sur une multicouche et un film condensé (modèle de Guggenheim-Andersson-DeBoer (GAB)), les modèles semi-empiriques (modèles de Fontan, de Henderson et de Haley) et les modèles empiriques (modèles de Smith et de Oswin). Les modèles les plus utilisés sont ceux de BET et de GAB, mais le modèle de Smith est aussi utilisé pour décrire les isothermes de sorption des matériaux biologiques tels que l'amidon et la cellulose.

Le modèle de BET est défini par l'équation :

$$X = \frac{X_0 C a_w}{[(1 - a_w)(1 - C \ln(1 - a_w))]} \quad (1-4)$$

L'application de ce modèle est limitée à une plage d'activité d'eau comprise entre 0,1 et 0,5.

Le modèle de GAB est défini par l'équation :

$$X = \frac{X_0 C K a_w}{[(1 - K a_w)(1 - K a_w + C K a_w)]} \quad (1-5)$$

Ce modèle peut être appliqué sur toute la courbe entière à différentes températures.

Le modèle de Smith est représenté par l'équation :

$$X = A + (B \log(1 - a_w)) \quad (1-6)$$

Dans les équations (1-4), (1-5) et (1-6),

- X : teneur en eau à l'équilibre (g/g)
- $X_0$  : teneur en eau de la monocouche (g/g)
- A et B sont des constantes sans dimension
- C et K sont les paramètres du modèle de GAB qui dépendent de la température, sans dimension
- $a_w$  : activité de l'eau dont la valeur est comprise entre 0 et 1

### 4.1.3 Métrologie

Pour les films à base de biopolymères en général et les films à base d'amidon en particulier, la méthode gravimétrique est utilisée pour déterminer les isothermes de sorption. Pour obtenir un point de l'isotherme, un échantillon du produit, en l'occurrence le film, est placé dans une enceinte maintenue à température (T) et à humidité relative (HR) constantes. L'échantillon est pesé à intervalle de temps régulier jusqu'à ce que sa masse ne varie plus, il est alors en équilibre avec l'air à (T, HR). Connaissant la masse humide de l'échantillon, il suffit alors de déterminer sa masse sèche pour en déduire sa teneur en eau X. le couple (HR, X) fournit un point de l'isotherme de sorption ou de désorption.

Dans la pratique, le produit est placé dans un récipient étanche (un dessiccateur par exemple) à l'intérieur duquel une solution saline saturée (généralement) maintient une HR constante. La température est maintenue constante en plaçant les récipients dans une enceinte thermostatée. On utilise alors autant de sels différents (et de récipients) que l'on veut obtenir de points sur l'isotherme. Le tableau 1-6 indique les HR de l'air au-dessus des solutions salines saturées (à 25°C) préconisées pour la mise en œuvre de cette méthode. Dans notre cas, nos échantillons étaient stockés dans une salle dont la température et l'humidité relative étaient contrôlées.

Sels	HR(%)	Sels	HR(%)	Sels	HR(%)	Sels	HR(%)
LiBr	6,4	KF	30,9	NaBr	57,6	NaCl	75,3
LiCl	11,3	MgCl <sub>2</sub>	32,8	CoCl <sub>2</sub>	64,9	KCl	84,3
KCH <sub>3</sub> O	22,5	KCO <sub>3</sub>	43,2	CuCl <sub>2</sub>	68,5	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97,3

Tableau 1-4 : Valeurs de HR de l'air au-dessus des solutions salines saturées à 25°C (Jannot, 2008).

## 4.2 Perméabilité des films

Le transfert de matière au travers d'un emballage est décrit par trois coefficients :

- Le coefficient de diffusion (D),
- Le coefficient de solubilité (S),
- Le coefficient de perméabilité (P).

### 4.2.1 Coefficient de diffusion

Le flux de matière par diffusion, J, de matière pénétrante dans un polymère est la quantité de matière passée au travers d'une membrane par unité de surface et de temps. Il est donné par l'équation :

$$J = \frac{1}{A} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1-7)$$

q : quantité de matière pénétrante (kg) pour les vapeurs ou (m<sup>3</sup>) pour les gaz non condensables

A : aire du film exposée au transfert (m<sup>2</sup>)

t : temps (s)

Le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration et le coefficient de proportionnalité noté D est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité. D est un paramètre cinétique qui correspond à la vitesse de transfert. Il traduit la facilité avec laquelle une molécule de matière pénétrante se déplace dans un milieu continu et isotrope et dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques (viscosité, densité, cristallinité, etc) et de la matière pénétrante (taille, forme, état physique). La figure 1-14 illustre les mécanismes de perméation au travers d'une membrane.

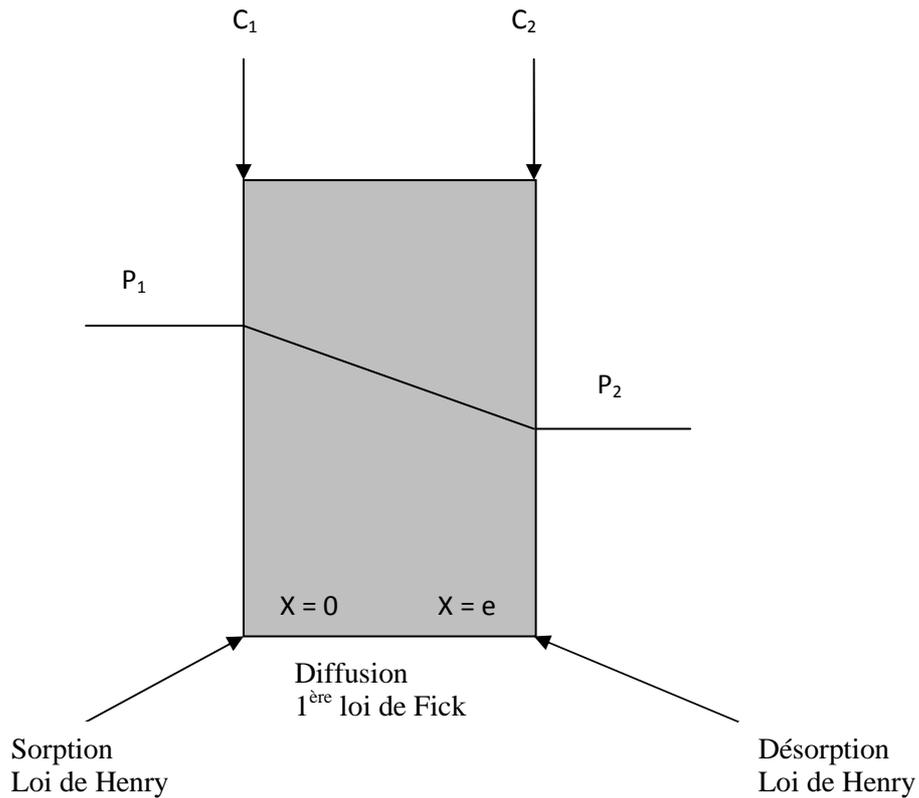


Figure 1-14 : Schéma des mécanismes de perméation au travers d'une membrane

Au sens large, la diffusion désigne des transferts obéissant aux lois de Fick, c'est-à-dire dont la composante macroscopique vérifie l'équation de diffusion. Le flux  $J$  peut alors être défini par les relations suivantes :

- A l'état stationnaire,  $J$  obéit à la 1<sup>ère</sup> loi de Fick et on peut écrire, en dimension 1 :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1-8)$$

$D$  : coefficient de diffusion de la matière pénétrante ( $m^2/s$ )

$C$  : concentration de la matière pénétrante

$x$  : épaisseur de la membrane

L'intégration de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick donne, dans le cas où  $C_1 > C_2$  :

$$J = D \frac{(C_1 - C_2)}{e} \quad (1-9)$$

$C_{1,2}$  : concentrations de part et d'autre de la membrane.

- Lorsque le différentiel de concentrations varie avec le temps (état transitoire), il ya accumulation de matière dans la membrane au cours du temps, la deuxième loi de Fick est alors applicable :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1-10)$$

#### 4.2.2 Coefficient de solubilité

A température constante et à saturation pour les gaz et les vapeurs, la concentration de matière pénétrante dans le polymère (C) est reliée à sa pression partielle (p) par la loi de Henry selon la relation:

$$C = S \cdot p \quad (1-11)$$

S est le coefficient de solubilité. C'est un paramètre thermodynamique déterminé à l'équilibre. Il dépend de la température mais peut aussi varier avec la pression partielle. A l'état stationnaire et lorsque la loi de Henry est vérifiée, le flux de matière peut encore s'exprimer par :

$$J = -D \frac{\partial(S \cdot p)}{\partial x} = -DS \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1-12)$$

Ce qui donne par intégration :

$$J = DS \frac{(p_1 - p_2)}{e} \quad (1-13)$$

$p_{1,2}$  : pressions partielles de la matière pénétrante de part et d'autre de la membrane.

#### 4.2.3 Coefficient de perméabilité

Le coefficient de perméabilité ou perméabilité P est le produit des coefficients de diffusion et de solubilité. Il est donné par la relation :

$$P = D \cdot S \quad (1-14)$$

Lorsque D et S sont indépendants de la concentration de la matière pénétrante, le flux de matière est relié à la perméabilité par la relation :

$$J = P \frac{\partial p}{\partial x} \quad (1-15)$$

Ce qui donne par intégration :

$$J = P \frac{(p_1 - p_2)}{e} \quad (1-16)$$

En combinant les relations (1-7) et (1-16), nous pouvons exprimer la perméabilité par la relation :

$$P = \frac{e}{A(p_1 - p_2)} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1-17)$$

Les équations qui décrivent les transferts de matière à l'état stationnaire ne sont valables qu'en l'absence d'interaction entre la matière pénétrante et le polymère. Cependant, la majorité des systèmes étudiés s'éloignent de cet idéal. Dans le cas des films à base d'amidon hydrophiles, l'eau interagit avec les groupes polaires du polymère provoquant la plastification et/ou le gonflement de la structure (Rogers, 1985). Un comportement analogue a été observé avec des vapeurs organiques pour des matériaux hydrophobes. La perméabilité est de ce fait une caractéristique du couple « film – perméant » (Pascot, 1986).

#### 4.2.4 Influence de la température

La température affecte tous les phénomènes cinétiques et thermodynamiques et par conséquent, elle modifie les coefficients de sorption de diffusion et de perméabilité selon la loi d'Arrhenius :

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_{a,P}}{RT}\right) \quad (1-18)$$

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (1-19)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{a,D}}{RT}\right) \quad (1-20)$$

$E_{a,P}$  et  $E_{a,D}$  : énergies apparentes d'activation des phénomènes de perméation et de diffusion ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),

$\Delta H_S$  : enthalpie de sorption ou chaleur de solubilisation ( $\text{J.mol}^{-1}$ ),

$P_0$ ,  $S_0$  et  $D_0$  : facteurs pré-exponentiels de perméabilité, de solubilité et de diffusion,

$R$  : constante des gaz parfaits,

$T$  : température (K).

Pour les gaz et les vapeurs, dont l'eau,  $\Delta H_s$  est négative, ce qui indique que la solubilité (encore appelée sorption) diminue avec l'augmentation de la température alors que  $E_{a,D}$  est positive, donc la diffusion augmente avec la température (Rogers, 1985). La perméabilité augmente ou diminue avec la température selon que le transfert est gouverné par les phénomènes cinétiques ou thermodynamiques. L'augmentation de la perméabilité avec l'abaissement de la température a été observée par plusieurs chercheurs (Landmann et al., 1960 ; Biquet et Labuza, 1988 ; Fennema et Kester, 1991) et peut résulter d'une forte hydratation des groupements polaires, d'une augmentation de la solubilité et d'une diminution de la température de transition vitreuse ou encore de l'apparition des défauts.

## **5 Modification des propriétés barrières et mécaniques des films à base d'amidon par une charge de renfort**

De nombreux travaux de recherche ont porté sur l'amélioration des propriétés physiques des films plastifiés à base d'amidon. L'incorporation de nano-charges de renfort dans la matrice polymère, pour fabriquer des matériaux nanocomposites, peut être une solution efficace pour améliorer ces propriétés. Des exemples de telles améliorations comprennent la diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau, l'augmentation de la stabilité thermique, la diminution du caractère hydrophile et l'augmentation des propriétés mécaniques.

### **5.1 Les charges de renfort**

Dans cette section, nous avons choisi de présenter en particulier deux types de charges de renfort, les zéolithes et les argiles. Ces charges étant celles utilisées dans le cadre de nos travaux.

#### **5.1.1 Les zéolithes**

##### **a) Origine et structure**

Les zéolithes sont des minéraux microporeux cristallins dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm. Celles-ci sont généralement des aluminosilicates et existent sous deux formes : les zéolites naturelles et les zéolites synthétiques.

Les zéolites naturelles se sont formées en plusieurs centaines ou milliers d'années là où les roches et les cendres volcaniques ont réagi avec des eaux souterraines alcalines, ou dans les couches de dépôts organiques de bassins superficiels. Elles sont très rarement pures (plus ou moins contaminées par d'autres minéraux métalliques, du quartz ou d'autres

zéolithes). Elles sont impropres à beaucoup d'applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles.

Très pures et de structure uniforme, les zéolithes synthétiques conviennent à diverses applications. On peut fabriquer des structures zéolitiques naturellement inconnues, qui maximisent l'efficacité des opérations auxquelles elles sont destinées.

La charpente des zéolithes résulte de l'assemblage tridimensionnel et régulier de tétraèdres  $TO_4$ , l'élément T étant généralement un atome de silicium ( $Si^{IV}$ ) ou un atome d'aluminium ( $Al^{III}$ ), chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres.

L'assemblage de ces tétraèdres peut être réalisé de différentes manières (Figure 1-15), ce qui est à l'origine de la grande diversité de topologies de charpente qui sont actuellement recensées. Le réseau cristallin forme un système de canaux et de cavités de dimensions moléculaires.

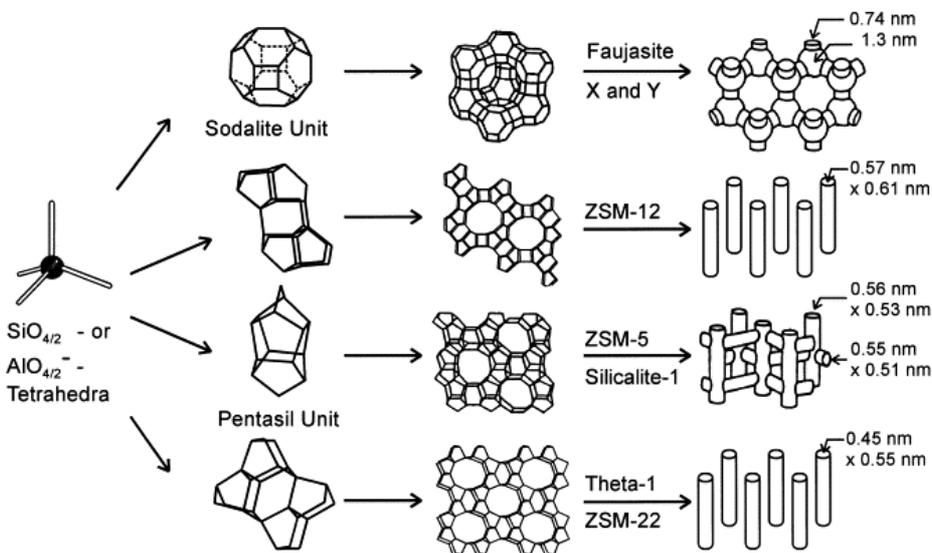


Figure 1-15 : Exemples de quatre types d'assemblage (Itani, 2010)

Le rapport Si/Al des zéolithes peut varier de 1 jusqu'à l'infini. Dans les matériaux purement siliciques ( $Si/Al = \infty$ ), la charpente minérale est neutre. La substitution partielle du silicium (tétravalent) par l'aluminium (trivalent) crée une charge négative au sein de la charpente minérale qui implique la présence de cations dans les cavités de celle-ci. Typiquement, les cations de compensation sont des métaux alcalins ( $Na^+$ ,  $K^+$ ...) ou alcalino-

terreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  ...) auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), alkyl- ou aryl-ammonium ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) par exemple.

Aujourd'hui, le terme « zéolithe » n'est pas restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents ( $\text{T} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{B}, \text{Fe} \dots$ ), tétravalents ( $\text{T} = \text{Ge}, \text{Ti}, \dots$ ).

### **b) Propriétés et applications**

Les propriétés des zéolithes viennent de leur structure poreuse particulière. Elles présentent un système de canaux et de cavités aux dimensions moléculaires, communiquant avec le milieu extérieur et une très grande surface spécifique pouvant atteindre plusieurs centaines de  $\text{m}^2/\text{g}$ . La plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et une stabilité mécanique intéressantes compatibles avec des applications industrielles dans divers domaines. Les zéolithes sont actuellement utilisées dans l'industrie, les trois applications principales étant l'échange d'ions, la séparation par adsorption sélective et la catalyse hétérogène.

#### **i) Echange ionique**

Les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolithique, peuvent être échangés par d'autres cations. La capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe. Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande. Les zéolithes sont alors largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs applications telles que :

- la détergence en tant qu'adoucisseurs d'eau (remplacement, dans les solutions aqueuses, des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions  $\text{Na}^+$  de la zéolithe) (Ciobanu et *al.*, 2007). Les zéolithes remplacent également les polyphosphates qui étaient utilisés dans les lessives et qui s'avéraient néfastes pour l'environnement,
- le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium ( $\text{Cs}^+$ ) ou du strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ )
- l'élimination des ions  $\text{NH}_4^+$  dans les eaux usées.

## ii) Séparation par adsorption sélective

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont très intéressantes. En effet, la présence de pores de taille fixe induit une certaine sélectivité et la présence de cations de compensation peut conduire à la rétention de certaines molécules. Les propriétés d'adsorption sont utilisées pour la déshydratation ou la purification de gaz ou de liquide par exemple. La régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, l'élimination du H<sub>2</sub>S dans les fumées d'usine et l'élimination de produits sulfurés dans certaines fractions pétrolières sont quelques exemples d'applications industrielles des zéolithes. Les propriétés de séparation sont également exploitées en pétrochimie, notamment pour séparer différentes fractions pétrolières.

## iii) Catalyse hétérogène

L'utilisation de zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans la charpente : la présence d'atomes d'aluminium dans la structure induit des charges négatives compensées par des cations, ou des protons. Les propriétés acides des zéolithes sont essentiellement utilisées en pétrochimie. La taille des pores est également un facteur important car il induit une sélectivité stérique. Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de métaux nobles (palladium ou platine) au sein des pores, conduisant à des catalyseurs bifonctionnels.

Dans le domaine des polymères, l'amélioration des performances mécaniques de ceux-ci peut être réalisée grâce à l'incorporation de matériaux inorganiques dans la matrice polymère et les particules de zéolithe ont montré qu'elles sont d'excellents candidats à cet effet (Ciobanu et *al.*, 2007). Contrairement aux charges traditionnelles, une grande diversité de topologies de charpente zéolithique existent, ce qui donne un large éventail de propriétés potentielles et la possibilité d'adapter les fonctions des matériaux composites obtenus (Kamisoglu et *al.*, 2008).

## c) Synthèse par voie hydrothermale

C'est la voie de synthèse la plus répandue pour la synthèse de zéolithes. Les synthèses par voie hydrothermale se font à une température généralement inférieure à 250°C et à une pression autogène inférieure à 20 bars, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours. Le mélange réactionnel appelé communément « gel », doit contenir :

- une source d'élément T (Si, Al...) formant la charpente zéolithique ;
- un agent minéralisant (ions OH<sup>-</sup> ou F<sup>-</sup>) ;

- un agent structurant qui peut être un cation alcalin, alcalino-terreux, un cation ou une molécule organique (ex cations alkyl- ou aryl-ammonium, amines, alcools...);
- un solvant (le plus souvent l'eau).

La figure 1-16 illustre la synthèse d'une zéolite.

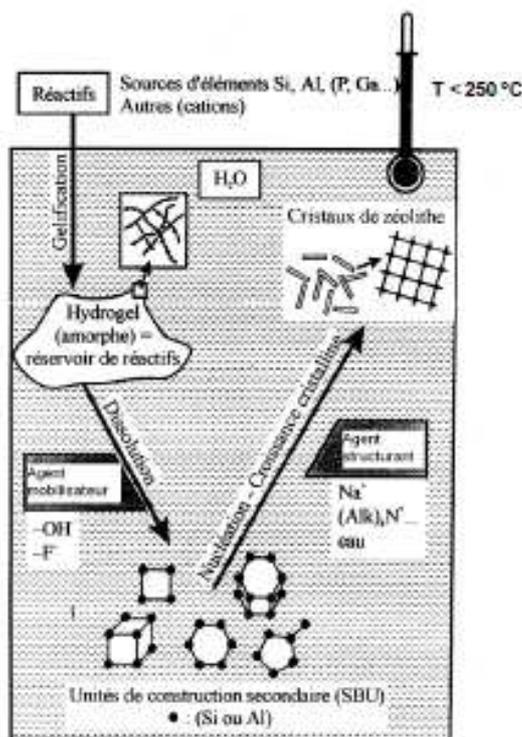


Figure 1-16 : Représentation schématique des différentes étapes d'une synthèse zéolithique (Itani, 2010).

### i) Rôle de l'agent structurant

Les agents structurants interviennent comme de véritables empreintes moléculaires autour desquelles vient cristalliser ou polycondenser la matière minérale. Ils prédéfinissent la taille et la forme des pores zéolithiques en imposant une organisation des espèces minérales autour de ces structurants et/ou une orientation de la cristallisation par adaptation à la forme et la symétrie de ces derniers. Après synthèse, les agents structurants se retrouvent occlus dans la porosité qui se libère après leur extraction ou leur élimination par calcination (pour les agents structurants de nature organique). Les cations alcalins ou alcalino-terreux restent par ailleurs dans les pores de la charpente zéolithique et agissent, la plupart du temps, comme cations de compensation de la charge négative de la charpente minérale.

## ii) Rôle de l'agent minéralisant

D'une manière générale, le rôle de l'agent minéralisant est de solubiliser les espèces alumino-siliciques. En milieu hydroxyde, les éléments Si et Al se trouvent sous forme d'anions silicates et aluminosilicates (Itani, 2010). Les ions  $\text{OH}^-$  augmentent la solubilité des espèces siliciques en ionisant les groupes silanols (équation 1-21) et en rompant les liaisons siloxanes (équation 1-22) :



Ces anions sont généralement en équilibre avec des anions plus complexes (oligomères) avec des cycles à 4, 5, 6 et 8 tétraèdres de Si. Par contre, l'aluminium reste sous forme  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  monomérique, la fonction Al-OH étant très difficilement ionisée. Lorsque les réactifs sont mélangés, un processus de polymérisation conduit à la formation d'un réseau d'espèces aluminosiliciques. Sous l'action des ions  $\text{OH}^-$  et des cations (organiques ou alcalins), et surtout lorsque la concentration des ions  $\text{OH}^-$  augmente, l'habilité des silicates à se condenser diminue (le rapport  $\text{SiO}^-/\text{SiOH}$  augmente) tandis que celle des aluminates reste constante. Par conséquent, des zéolithes riches en aluminium se forment à pH élevé alors qu'à faible pH la formation de zéolithes riches en silicium est favorisée. De plus, quand la concentration en ions  $\text{OH}^-$  est très élevée, des défauts de type  $(\equiv\text{SiO}^- \text{M}^+)$  peuvent être présents dans la charpente.

### 5.1.2 Les argiles

L'argile est une roche sédimentaire contenant essentiellement des minéraux tels que des *phyllosilicates* (ou silicates en feuillets), des silices (silice colloïdale, quartz) et des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium (Guggenheim et Martin, 1995 ; Bailey, 1980 ; Brindley et Brown, 1980). La taille de ses particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

#### a) Structures

Comme les zéolithes, les phyllosilicates sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) et sont classés en fonction de leur structure microscopique, obtenue par diffraction de rayons X (Brindley et Brown, 1980). Nous présenterons brièvement cette classification pour situer en particulier la famille des *smectites*, à laquelle appartient la beidellite que nous avons utilisée comme charge de renfort dans le cadre de cette thèse.

La structure en feuillet des smectites, ainsi que les propriétés des cations compensateurs, sont à l'origine d'une structure multi-échelle complexe issue de l'assemblage des feuillets, que nous décrivons ensuite avant de présenter les propriétés physico-chimiques des smectiques.

### i) Structure microscopique et classification

Les phyllosilicates sont formés de couches d'oxydes de silicium tétracoordonnées (couche T) et de couches d'oxydes d'aluminium hexacoordonnées (couche O). On les classe principalement selon trois critères :

- L'empilement des couches O et T,
- La quantité de sites octaédriques occupés par des ions  $Al^{3+}$ ,
- La quantité de substitutions des ions  $Al^{3+}$  par des ions bivalents (souvent  $Mg^{2+}$ ) dans la couche octaédrique ou des ions  $Si^{4+}$  par des ions trivalents ( $Al^{3+}$ ) dans les couches tétraédriques.

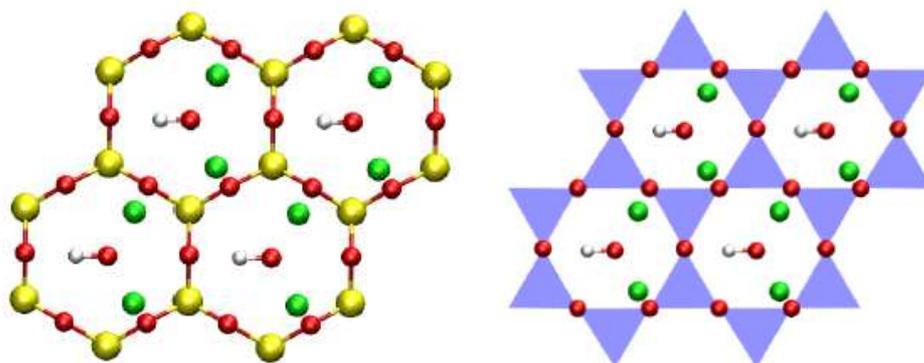


Figure 1-17 : Structure d'un phyllosilicate dioctaédrique. Les quatre cavités hexagonales ont été représentées en ne reportant qu'une des deux couches tétraédriques (voir figure 1-18). Les atomes de silicium sont en jaune, les Al en vert, les O en rouge et les H en blanc. Sur la figure de droite, les tétraèdres de coordination des Si, comprenant un oxygène non-visible car sous le Si, sont indiqués en bleu (voir aussi la figure 1-18) (Rotenberg, 2007).

Les couches T sont constituées de tétraèdres  $(SiO_4)^4-$  reliés par leurs sommets, comme indiqué sur la figure 1-17, dont l'assemblage forme des cavités hexagonales dites « siloxanes ». Le centre de ces cavités est occupé par des groupes hydroxyles OH. Les couches T s'empilent avec des couches d'octaèdres d'Al hexacoordonnés. La figure 1-18 illustre le cas d'un phyllosilicate de type 2 :1, formé d'une couche O comprise entre deux couches T. on distingue par ailleurs des phyllosilicates trioctaédriques, dont les sites

octaédriques de la couche O sont occupés pas des cations et des phyllosilicates dioctaédriques, dont seulement deux sites sur trois sont occupés par des cations, le dernier étant vacant. Les figures 1-17 et 1-18 correspondent à un phyllosilicate de type 2 :1 dioctaédrique, famille dont fait partie la beidellite. La liaison OH est dans ce cas presque dans le plan des feuillets, tandis qu'elle est perpendiculaire à ce dernier dans les phyllosilicates 2 :1 trioctaédriques.

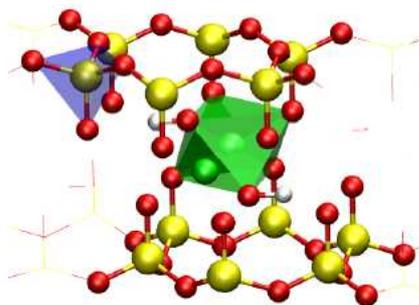


Figure 1-18 : Structure d'un phyllosilicate 2 :1 (Rotenberg, 2007). Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique (la coordination octaédrique des atomes de Al est illustrée en vert) comprise entre deux couches tétraédriques (la coordination tétraédrique des atomes de Si est illustrée en bleu). Les substitutions peuvent être soit dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ), soit dans la couche octaédrique ( $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ) et confèrent une charge négative au feuillet.

Le tableau 1-5 présente une classification simplifiée des phyllosilicates et fait apparaître l'empilement des couches selon les types TO (dont la kaolinite), TOT (dont les smectites) ou TOTO (chlorites) et la nature di- ou trioctaédrique. Cette classification distingue aussi les phyllosilicates selon la densité de charge du feuillet. Si la structure idéale des pyrophyllites de formule  $Si_4O_{10}Al_2(OH)_2$  est électriquement neutre, des substitutions d'ions  $Al^{3+}$  par des ions bivalents ( $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ ) dans la couche octaédrique ou d'ions  $Si^{4+}$  par des ions trivalents ( $Al^{3+}$ ) dans la couche tétraédrique, conduisent à une charge négative du feuillet. Cette charge structurale est compensée par la présence de contre-ions, souvent alcalins (sodium  $Na^+$  ou potassium  $K^+$ ) ou alcalino-terreux (calcium  $Ca^{2+}$ ), dont la nature varie selon le type d'argile et pour certaines d'entre elles, selon les conditions physico-chimiques du milieu environnant.

La formule chimique idéale des phyllosilicate 2 :1 dioctaédrique, par demi-maille, est :



où M désigne le cation de compensation (supposé monovalent). Les smectites sont modérément chargées, avec  $x$  de l'ordre de 0,2 à 0,6 par unité  $O_{10}(OH)_2$ . Dans le cas de la beidellite, les substitutions sont surtout tétraédriques (contrairement à la montmorillonite, phyllosilicate 2 :1 substitué majoritairement dans la couche octaédrique). En outre, le taux de substitution n'excède généralement pas la valeur de 0,3 dans les beidellites naturelles.

Caractéristiques cristallines	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
<b>Minéraux 1 :1</b>		
TO, Q = 0	Kaolinite	Serpentine
<b>Minéraux 2 :1</b>		
TOT, Q $\approx$ 0	Pyrophyllite	Talc
TOT, Q = 0,2 – 0,6	Smectite Al : <b>beidellite</b> , montmorillonite Fe : nontronite	Smectite Mg : saponite, hectorite
TOT, Q = 0,6 – 0,9	Vermiculite	Vermiculite
TOT, Q = 0,9 – 1,0	Illite	
TOT, Q = 1,0 – 2,0	Micas	Micas
<b>Minéraux 2 :1 :1</b>		
TOTO, Q variable	Chlorites	Chlorites

Tableau 1-5 : Classification simplifiée des phyllosilicates (Meunier, 2003). Q désigne la charge électrique par unité  $O_{10}(OH)_2$  (en charge élémentaire  $e$ ), T une couche tétraédrique et O une couche octaédrique.

## ii) Structure multi-échelle

L'épaisseur d'un feuillet de phyllosilicate 2 :1 est d'environ 1 nm et ses dimensions latérales peuvent atteindre 100 nm voire quelques  $\mu\text{m}$ . Cette très forte anisotropie, ainsi que la présence éventuelle de contre-ions, conduit à la formation de particules d'argiles, aussi appelées tactoïdes (empilements quasi-cristallins de quelques feuillets à quelques dizaines de feuillets dont la périodicité est visible par diffraction de rayons X). La stabilité de ces structures vient des interactions de Van der Waals et est favorisée par la très grande surface de contact entre feuillets, et le cas échéant par les interactions coulombiennes avec les cations situés dans l'espace interfoliaire. Les micas et les kaolinites forment les tactoïdes les plus épais. Les smectites forment en suspension dans l'eau des particules d'une dizaine de feuillets environ (Meunier, 2003).

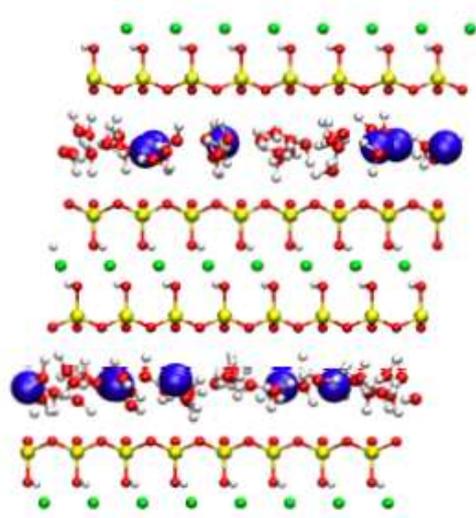


Figure 1-19 : Empilements de feuillets (Rotenberg, 2007): l'espace interfoliaire contient des contre-ions (en bleu) et éventuellement des molécules d'eau (selon le type et le nombre de substitutions, la nature du contre-ion et l'HR).

Lorsqu'on sèche une suspension d'argile, les particules s'agrègent en grains (figure 1-20a). A la porosité interfoliaire s'ajoute la porosité associée à l'espace entre les particules au sein d'un grain. Ces grains s'agrègent à leur tour pour former des structures plus larges avec une porosité intergranulaire correspondante (figure 1-20b).

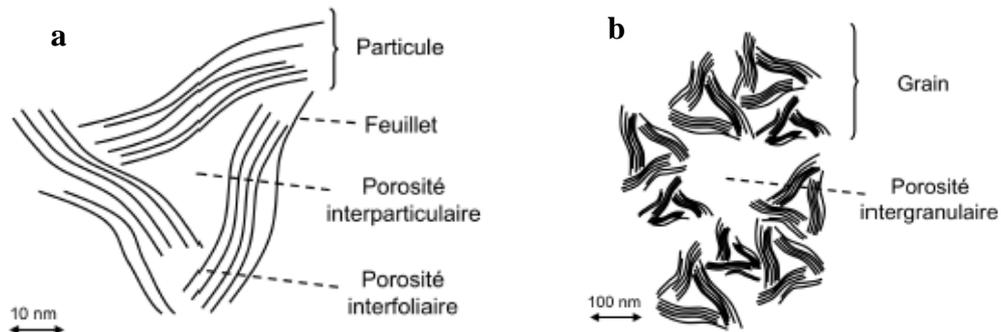


Figure 1-20 : Représentation schématique de la structure multi-échelles de l'argile (Rotenberg, 2007).

En fonction de leur taille, on distingue dans une argile compactée les porosités suivantes :

- L'espace interfoliaire ou nanoporosité ( $d_{int} \approx 1 \text{ nm}$ )
- La microporosité ( $2 \text{ nm} \leq \varnothing \leq 10 \text{ nm}$ ), associée à la porosité interparticulaire

- La mésoporosité ( $10 \text{ nm} \leq \emptyset \leq 50 \text{ nm}$ ), associée aux porosités interparticulaire et intergranulaire
- La macroporosité ( $\emptyset > 50 \text{ nm}$ , typiquement quelques  $\mu\text{m}$ ), associée à la porosité intergranulaire.

Le dernier type est quantifiable par porosimétrie de mercure. Seule l'adsorption d'eau ou d'azote permet de quantifier la porosité interfoliaire, la microporosité et la mésoporosité. Ces dernières techniques permettent aussi de mesurer la surface spécifique des argiles (surface par masse de solide,  $\text{m}^2/\text{g}$ ) qui dépend de la nature des feuillets. La kaolinite qui forme de grands feuillets a une surface spécifique de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , tandis que la montmorillonite, plus finement divisée, a une surface spécifique de l'ordre de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  (Villéras et *al.*, 1996).

### **b) Propriétés**

Trois propriétés fondamentales caractérisent les smectites : le gonflement, l'échange ionique et la présence de sites réactifs en bordure de feuillet.

On distingue trois régimes de gonflement. Partant de l'état sec, on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire, correspondant à une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche ou monohydraté), puis une seconde (état bicouche ou bihydraté) et d'une troisième (tricouche). L'écartement des feuillets se poursuit de façon continue, pour atteindre enfin un régime dispersé sous forme de suspension colloïdale. La distance interfoliaire est obtenue par diffraction de rayons X grâce à la mesure de la réflexion principale  $d_{001}$ .

Une autre propriété des argiles est la possibilité de substituer un cation interfoliaire par un autre de nature différente. L'échange cationique peut avoir lieu entre ions de même valence (par exemple  $\text{Cs}^+$  pour  $\text{Na}^+$ ) ou de valences différentes (par exemple un  $\text{Ca}^{2+}$  pour deux  $\text{Na}^+$ ). La quantité d'ions échangeables pour une argile donnée est appelée capacité d'échange cationique (CEC) et se mesure en milli-équivalents (mmol de charge) par 100 g d'argile (meq/100g). Une montmorillonite sodique a une CEC de l'ordre de 100meq/100g, soit environ 1 mole de  $\text{Na}^+$  par kilogramme d'argile.

Une dernière propriété est la présence de groupes silanols  $\text{SiOH}$  et aluminols  $\text{AlOH}_2$  en bordure de feuillets. Cette propriété est très importante pour la rétention des radionucléides. Selon le pH de la solution au contact de l'argile, ces sites sont susceptibles de perdre ou d'accepter des protons, ce qui confère une charge positive ou négative aux bords des feuillets.

En milieu acide, la plupart des argiles ne sont pas stables et se dissolvent. Par ailleurs, une argile au contact de l'eau pure conduit à un pH légèrement basique.

### c) Applications

Outre leur utilisation pour le stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde, les argiles sont utilisées dans des domaines industriels variés, en particulier comme agent de texture dans les peintures, le papier ou les matières plastiques, ou après cuisson pour la formation de porcelaine, de céramique, de briques ou de tuiles.

Des applications plus récentes sont liées à la formation de nanocomposites polymère/argile qui présentent en particulier de bonnes propriétés mécaniques et thermiques (Okada et Usuki, 2006). Beaucoup d'études ont été réalisées sur le renforcement des films à base d'amidon par des silicates lamellaires naturels (Cyras et *al.*, 2008 ; Kampeerappun et *al.*, 2007 ; Wilhelm et *al.*, 2003a ; Wilhelm et *al.*, 2003b ; Amasi et *al.*, 2010 ; Pascat, 1986 ; Avella et *al.*, 2005 ; Chung et *al.*, 2010 ; Müller et *al.*, 2011 ; Chivrac et *al.*, 2010a ; Chivrac et *al.*, 2010b ; De Carvalho et *al.*, 2001 ; Huang et *al.*, 2004), et spécialement par la montmorillonite, qui est un phyllosilicate de type 2 :1. Cet intérêt est principalement dû à leur disponibilité, leur polyvalence, leur facteur de forme élevé (50 – 1000) et l'épaisseur nanométrique de leurs plaquettes (Bordes et *al.*, 2009 ; Chivrac et *al.*, 2009). Selon la méthode de préparation, les micro-composites, les nanocomposites intercalés ou exfoliés peuvent être obtenus (Müller et *al.*, 2011).

- Dans le microcomposite, des particules entières d'argile sont dispersées dans la matrice polymère sans séparation de leurs feuillets, elles se comportent comme des renforts conventionnels.
- Dans les systèmes intercalés, des chaînes polymères sont insérées dans les galeries de l'argile, celle-ci conservant ses feuillets empilés.
- Dans les systèmes exfoliés ou délamérés, les feuillets d'argile sont séparés et dispersés de façon aléatoire dans la matrice polymère.

Les systèmes exfoliés présentent les meilleures propriétés mécaniques, avec des fractions volumiques plus faibles. La formation de l'intercalation ou de l'exfoliation dépend du type d'argile utilisée et aussi des conditions de mise en œuvre.

## 5.2 Performances barrières à l'eau des films à base d'amidon

La fonction la plus classique des films est de ralentir le transfert de vapeur d'eau. Il existe un grand nombre de données sur les transferts de vapeur d'eau en fonction de la nature des films. Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau sont difficilement comparables en raison de la diversité des conditions de température et surtout de gradient d'HR dans lesquelles sont réalisées les mesures.

La très grande variété qui existe dans la composition chimique des amidons se ressent au niveau de l'étendue de la gamme de perméabilité à la vapeur d'eau des films à base de ces amidons. La perméabilité des films à base d'amidon dépend du taux de plastifiant, de l'origine botanique de l'amidon et des conditions de mesure. Néanmoins, les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base d'amidon restent encore supérieures à celles des films synthétiques tels que le polyéthylène basse densité ( $0,0036 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) (Shellhammer et Krochta, 1997), mais elles sont inférieures à celles de l'amylose ( $11,95 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) (Rindlav-Westling et al., 1998) et de l'amylopectine ( $14,44 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) (Rindlav-Westling et al., 1998) et à celles d'autres films à base de biopolymères naturels.

L'incorporation de charges de renfort dans la matrice polymère permet de diminuer les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau des films (figure 1-8). Ceci s'explique généralement par le fait que les charges de renfort, lorsqu'elles sont bien dispersées dans la matrice polymère, créent un chemin tortueux pour la diffusion de la vapeur d'eau (Müller et al., 2011). Selon Akbari et Bagheri (Akbari et Bagheri, 2007), lorsque les charges de renfort sont des feuillettes d'argile, ceux-ci créent plusieurs couches parallèles et forcent les gaz à s'écouler à travers le composite par des chemins tortueux.

La diminution de la perméabilité des films peut aussi s'expliquer par de fortes interactions, du type liaisons hydrogène, entre la charge de renfort et la matrice polymère, qui conduisent à la réduction de la disponibilité des groupes OH hydrophiles (Tang et al., 2008).

Rapport bibliographique

Origine amidon	Gly (%)	HR (%)	Temp. (°C)	Nature charge	Taux de charge (%)	Teneur en eau (%)	Solubilité dans l'eau (%)	Perméabilité à l'eau ( $\times 10^{-10}$ g/m.s.Pa)	Références
Manioc	25	2- 75	25	Bentonite	0	(15 ± 1)	n.d.	2,2 ± 0,2	Müller et al., 2011
					3	(11 ± 1)	n.d.	0,83 ± 0,05	
Maïs cireux	50	0 - 58	25	Nanocristaux amidon	0	n.d.	n.d.	3,8 ± 0,3	García et al., 2011
					2,5	n.d.	n.d.	6,8 ± 0,1	
Maïs	40	0 - 97	25	Acide citrique	0	n.d.	26,64	1,3	Ghanbarzadeh et al., 2011
					10	n.d.	23,76	0,73	
Patate douce	3	0 - 75	23	chitosan	0	n.d.	(13,93 ± 0,22)	2,02 ± 0,10	Shen et al., 2010
					15	n.d.	(4,54 ± 0,69)	1,58 ± 0,14	
Pomme de terre	30	0 - 100	25	CNP	0	n.d.	n.d.	5,62	Chang et al., 2009
					3	n.d.	n.d.	3,45	
Blé	23	0 - 100	20	Na-MMT	0	n.d.	n.d.	0,26 ± 0,02	Chivrac et al., 2010a
					3	n.d.	n.d.	0,27 ± 0,02	
					6	n.d.	n.d.	0,22 ± 0,01	
pois	30	0 - 75	25	Acide citrique	0	n.d.	n.d.	5,01	Ma et al., 2009
					12	n.d.	n.d.	2,63	
Maïs + PVA (66,7 %)	41,6	0 – 84,3	25	Nano-SiO <sub>2</sub>	0	n.d.	2,1	1,86	Tang et al., 2008
					5	n.d.	1,1	1,16	
Manioc	15	0 - 75	25	Na-MMT	0	n.d.	n.d.	0,6 ± 0,05	García et al., 2011
					1	n.d.	n.d.	0,51 ± 0,07	
					2	n.d.	n.d.	0,44 ± 0,07	
Pois	30	0 - 75	25	ZnO-CMC	0	n.d.	n.d.	4,76	Yu et al., 2009
					1	n.d.	n.d.	2,19	
					5	n.d.	n.d.	1,65	

CNP : nanoparticules de chitine ; MMT : montmorillonite ; CMC : carboxyméthylcellulose ; ZnO : oxyde de zinc ; PVA : alcool polyvinylique ; Gly : glycérol ; HR : humidité relative

Tableau 1-6 : Propriétés barrières à l'eau des films à base d'amidon

Il est généralement préférable d'avoir un emballage déformable plutôt que rigide, et par conséquent cassant. Pour cela, il est nécessaire d'ajouter des plastifiants dans leur formulation. Un plastifiant est une petite molécule peu volatile dont l'ajout dans la matrice polymère entraîne une diminution des forces intermoléculaires et une augmentation de l'espace libre et de la mobilité des chaînes. Les plastifiants modifient les propriétés fonctionnelles des films avec en général une diminution de la résistance, de la rigidité et des propriétés barrières, et une augmentation de la flexibilité et de l'élongation maximale. Les principaux plastifiants sont des polyols (glycérol, sorbitol, mannitol, xylitol, etc). L'objectif de la plastification est d'abaisser la température de transition vitreuse ou de diminuer la cristallinité du film mais ceci a pour principal inconvénient d'accroître la diffusivité de petites molécules, et par conséquent les transferts d'eau d'où l'augmentation de la perméabilité des films (tableau 1-6).

### **5.3 Performances mécaniques des films à base d'amidon**

Comme dans le cas des performances barrières à l'eau, l'origine botanique de l'amidon, le type et la concentration du plastifiant, le vieillissement, l'utilisation d'une charge de renfort et bien d'autres paramètres influent sur les performances mécaniques des films amylicés.

#### **5.3.1 Influence de l'origine botanique**

L'origine botanique de l'amidon, et plus précisément la proportion en amylose et en amylopectine, influence sur les propriétés mécaniques à la rupture, à un même taux de plastifiant. Les films obtenus à partir d'amidon contenant 25 % d'amylose (manioc, blé, maïs et pomme de terre) présentent des contraintes à la rupture supérieures à celle d'un matériau riche en amylopectine (Alves et *al.*, 2007). D'après Alvès et *al.* (2007), l'allongement à la rupture est moins important pour des films riches en amylose. Dans leurs travaux, pour un taux de plastifiant (glycérol) constant (32,5 % m/m), l'augmentation du taux d'amylose de 6,3 à 25 % (m/m) entraîne une augmentation de la contrainte à la rupture de 2,2 à 7,0 MPa, du module de Young de 0,7 à 8,6 MPa et une diminution de l'allongement à la rupture de 263 à 132 %.

#### **5.3.2 Influence du vieillissement**

Deux types de vieillissement des films à base d'amidon existent :

- Le vieillissement physique
- Le vieillissement par rétrogradation ou recristallisation

Le vieillissement physique, qui a généralement lieu à des températures inférieures à  $T_G$ , est un changement qui n'induit pas de modification de la structure chimique du matériau. C'est un phénomène lent car la mobilité moléculaire est réduite et il n'est donc observé à température ambiante que pour des matériaux faiblement plastifiés.

Lorsque les films d'amidon contiennent des teneurs en plastifiant élevées et/ou stockés dans des conditions d'humidité relative élevée, leur  $T_G$  est inférieure à la température ambiante. Les films à l'état caoutchoutique sont sujets à la recristallisation. Celle-ci s'opère en deux phases :

- Une première phase rapide de recristallisation a lieu lors de la mise en œuvre des films. L'amidon gélatinisé recristallise selon le type B. l'évaporation du solvant favorise le développement d'une structure organisée.
- Le taux de cristallisation augmente ensuite lentement au cours du stockage des échantillons.

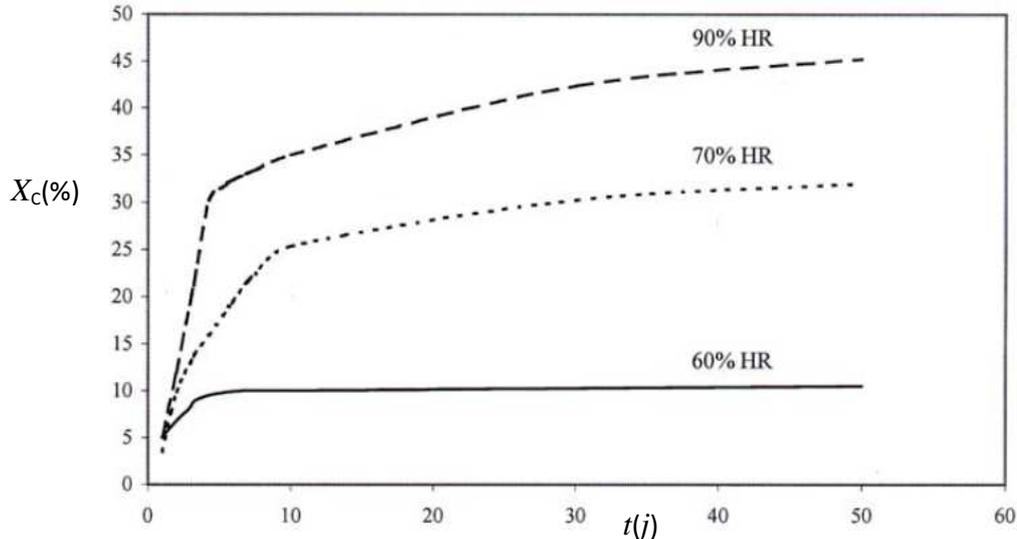


Figure 1-21 : Evolution du taux de cristallisation  $X_C$  en fonction du temps de vieillissement  $t$  en jours, pour des films à base d'amidon de pomme de terre stockés à différentes humidités relatives (Soest et al., 1996).

La cristallisation de l'amidon joue un rôle important dans la durée de vie des matériaux amyliques car les propriétés mécaniques de ceux-ci sont directement influencées par la rétrogradation (Soest et al., 1996). Le vieillissement qui a inévitablement lieu lors du stockage des matériaux amyliques, se traduit par une diminution de l'allongement à la rupture

(van Soest et Knooren, 1997 ; Forssell et *al.*, 1999) et une augmentation de la contrainte à la rupture et du module de Young (Soest et *al.*, 1996).

### 5.3.3 Influence du temps de séchage

Rindlav et *al.* (1997), travaillant sur les films d'amidon de pomme de terre, ont suggéré que le temps de stockage des films amylicés dans des conditions d'humidité relative élevée entraîne une augmentation du temps de séchage. L'eau étant un plastifiant de l'amidon, l'augmentation du temps de séchage favorise les interactions eau – polymère ainsi que la mobilité moléculaire. Pendant cette période de séchage, les macromolécules d'amidon ont le temps de se réorganiser sous forme de cristaux (Rindlav et *al.*, 1997).

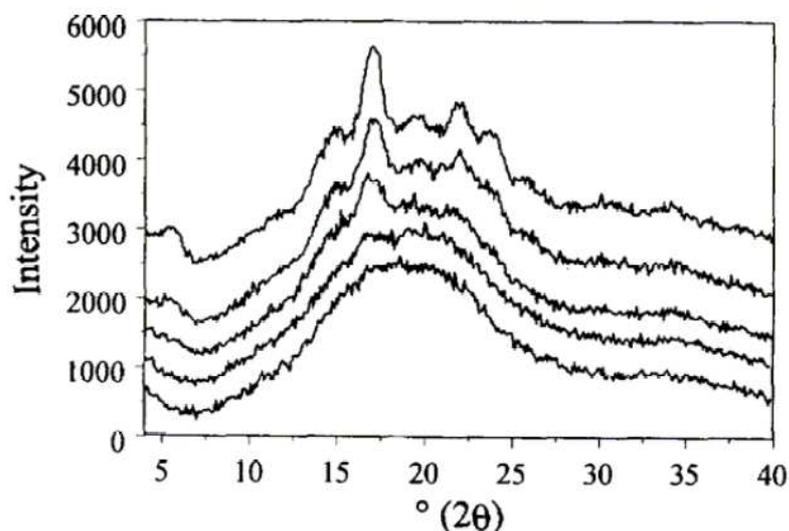


Figure 1-22 : diffractogrammes de rayons X des films à base d'amidon de pomme de terre obtenus dans différentes conditions de séchage. De haut en bas : 20 °C et 92 %HR ; 20 °C et 58 %HR ; 20 °C et 25 %HR ; 50 °C et 68 °C (Rindlav et *al.*, 1997).

La cristallisation rend les films plus rigides en augmentant le module de Young, la contrainte à la rupture et en diminuant l'allongement à la rupture. Les cristaux agissent comme des nœuds de réticulation physiques qui génèrent des concentrations de contraintes et donc fragilisent le matériau. Cet effet a été montré sur les films à base d'amidon de pomme de terre thermoplastiques (Soest et *al.*, 1996). L'augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture proviendrait d'une diminution de la mobilité moléculaire dans la phase cristalline, ce qui augmente la  $T_G$  de la phase amorphe.

### 5.3.4 Influence d'une charge de renfort

Les films à base d'amidon ont des propriétés thermomécaniques faibles et une faible résistance à l'eau comparées à celles des polymères synthétiques. Ceci est dû à la nature hydrophile de l'amidon, donc à sa sensibilité au taux d'humidité qui est un facteur difficile à contrôler. Afin d'améliorer ces propriétés, l'amidon peut être modifié en le mélangeant avec des polymères synthétiques (Avérous et *al.*, 2001 ; Arvanitoyannis et *al.*, 1998a ; Avérous et Fringant, 2001) ou des polymères naturels (De Carvalho et *al.*, 2001 ; Arvanitoyannis et *al.*, 1998b ; Curvelo et *al.*, 2001 ; Fishman et *al.*, 2000) et des agents comptabilisants tels que les sels de calcium et de zirconium (Chatakanonda et *al.*, 2000 ; Dumoulin et *al.*, 1998). L'introduction des charges organiques biodégradables et minérales est aussi une autre alternative pour améliorer les propriétés mécaniques (tableau 1-7) sans interférer sur la biodégradabilité des composites.

L'utilisation de charges biodégradables comme charge de renfort dans les films à base d'amidon permet de préserver la biodégradabilité de ces matériaux. Des charges de renfort prometteuses sont des nanocristaux de polysaccharides dont la taille nanométrique peut conférer aux matériaux amylicés des propriétés mécaniques et barrières à l'eau améliorées. Selon cette stratégie, des matériaux nanocomposites ont été préparés à partir d'amidon plastifié renforcé avec des microfibrilles de cellulose (Dufresne et Vignon, 1998 ; Dufresne et *al.*, 2000 ; Kumar et Singh, 2008 ; Martins et *al.*, 2009), des nanocristaux de cellulose (Anglès et Dufresne, 2000 ; Anglès et Dufresne, 2001, Chang et *al.*, 2010 ; Mathew et Dufresne, 2002), ou des nanocristaux d'amidon (Angellier et *al.*, 2006 ; Viguié et *al.*, 2007 ; Garcia et *al.*, 2009). Dans le cas des travaux de Garcia et *al.* (2009), l'addition de nanocristaux d'amidon dans la matrice d'amidon de manioc a montré que non seulement les propriétés mécaniques des films obtenus sont améliorées, mais que leur perméabilité à la vapeur d'eau est réduite de 40 %.

Les charges minérales, telles que l'argile (Cyras et *al.*, 2008 ; Kampeerappun et *al.*, 2007 ; Wilhelm et *al.*, 2003b ; Almasi et *al.*, 2010 ; Pascat, 1986 ; Avella et *al.*, 2005 ; Chung et *al.*, 2010 ; Müller et *al.*, 2011 ; Chivrac et *al.*, 2010a ; Chivrac et *al.*, 2010b ; De Carvalho et *al.*, 2004), n'interfèrent pas sur la biodégradabilité des composites. En outre, elles présentent des groupements polaires qui permettent une association aisée avec la matrice polymère de l'amidon.

Origine de l'amidon	Gly (%)	HR (%)	Temp. (°C)	Nature charge	Taux de charge (%)	$\sigma$ (MPa)	E (MPa)	$\varepsilon$ (%)	Références
Manioc	25	-	-	Na-bentonite (ND)	0	0,96	16	63,3	Müller et al., 2011
					3	1,45	42	72,93	
Manioc				Na-bentonite (D)	3	16,47	789	2,60	
Manioc	15	75	23	Na-MMT Saccharose (14%) Sucre inverti(28%)	0	4,51	n.d.	113,60	Souza et al., 2011
					1	4,30	n.d.	165,23	
					2	3,96	n.d.	123,61	
Pois	30	50	25	ZnO-MC	0	3,94	n.d.	42,2	Yu et al., 2009
					5	9,81	n.d.	25,8	
Pomme de terre	20	58	25	Halloysite	0	27	100	29	He et al., 2011
					9	42	700	6	
Pois	25	43	25	OG	0	4,56	110	36,06	Li et al., 2011
					2	13,79	1050	12,11	
Maïs	-	43	25	MMT + Ethanol	0	11,82	840	4,62	Chung et al., 2010
					5	15,49	1390	4,34	
Blé	23	57	25	Na-sépiolite	0	2,24	28,3	31,7	Chivrac et al., 2010c
					3	2,91	45,3	36,5	

Gly : glycérol ; HR : humidité relative ; Temp. : température ; MC : méthylcellulose ; OG : oxyde de graphène ; ND : non dispersé ; D : dispersé ; MMT : montmorillonite

Tableau 1-7 : Propriétés mécaniques des films à base d'amidon

Les résultats du tableau 1-7 montrent que l'incorporation de micro ou de nanoparticules minérales dans la matrice polymère améliore significativement la résistance et la rigidité des films à base amidon, mais au détriment de leur flexibilité (Yu et *al.*, 2009 ; He et *al.*, 2011). L'amélioration des propriétés mécaniques est due à la bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice d'amidon et les fortes interactions interfaciales entre ces particules et la matrice. Par conséquent, lorsque les biocomposites sont soumis à la traction, les charges ne se détachent pas de la matrice et transfèrent la force imposée, ce qui conduit à l'affaiblissement des contraintes de chargement de la matrice d'amidon. Mais la bonne dispersion des nanoparticules dans la matrice restreint également le mouvement de glissement entre les molécules d'amidon, ce qui contribue à diminuer considérablement l'allongement à la rupture des films à base d'amidon (Li et *al.*, 2011).

## Chapitre 2

---

### Techniques de caractérisation et protocoles expérimentaux

Ce chapitre est consacré en première partie, à la description des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons. En deuxième partie, les différents protocoles de synthèse des particules minérales et les procédés d'élaboration des échantillons sont présentés.

## 1 Techniques de caractérisation

### 1.1 Essais mécaniques aux grandes déformations

#### 1.1.1 Appareillage

Tous les essais de traction ont été réalisés au moyen du dynamomètre MTS-20/M (Adamel Lhomargy, France) (Figure 2-1), avec un capteur de 100 N, piloté par le logiciel *Teswork* version 3 qui fonctionne dans l'environnement *Windows*. Ce logiciel permet de commander la machine, de stocker les résultats et de fournir les calculs statistiques. De plus, il a l'avantage de permettre de créer sa propre méthode d'essai et de la sauvegarder en vue d'utilisations ultérieures. En introduisant l'épaisseur et la longueur initiale de l'éprouvette, toutes les caractéristiques en traction simple : contrainte, déformation et énergie à la rupture et module de Young sont calculés automatiquement.

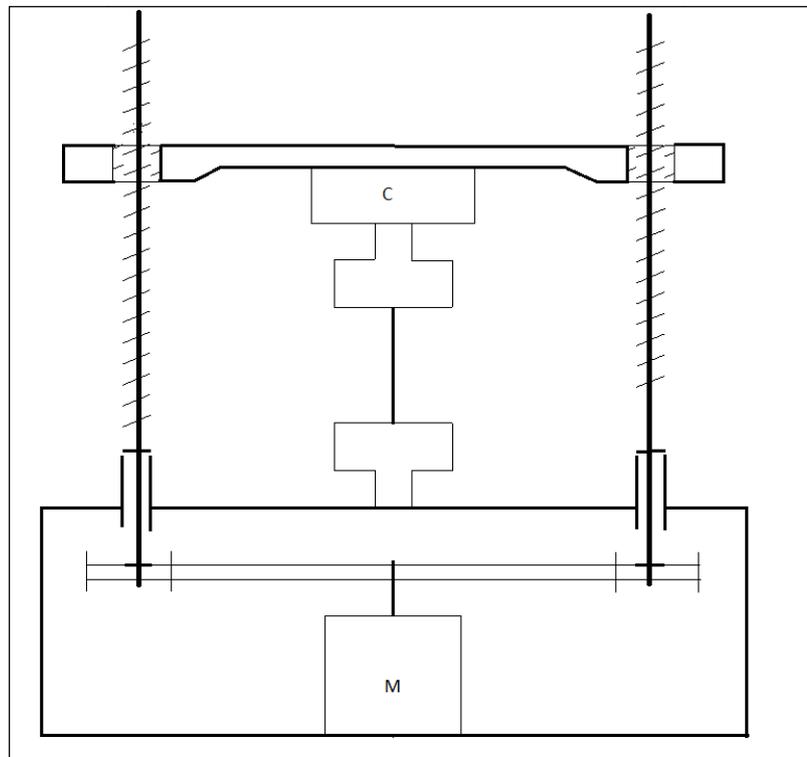


Figure 2-1 : Schéma d'un dynamomètre classique

### 1.1.2 Essai de traction uniaxiale

L'essai de traction (Figure 2-2) est le test le plus couramment utilisé pour caractériser le comportement mécanique d'un matériau.

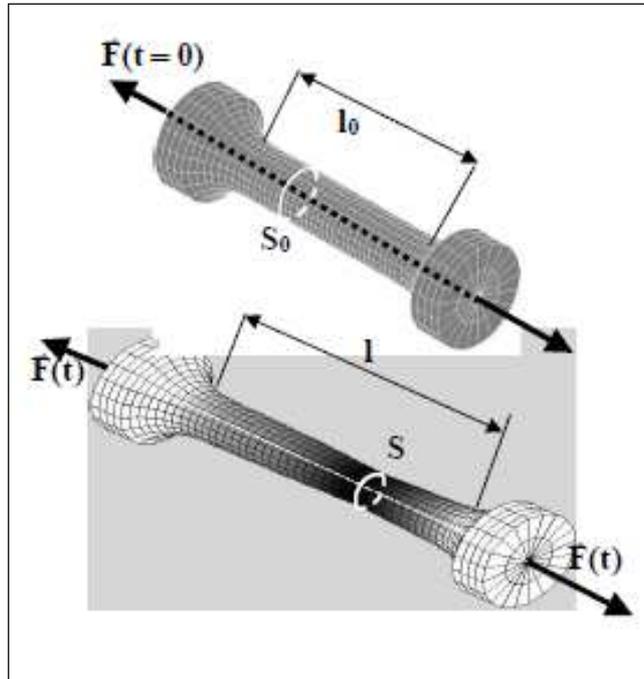


Figure 2-2 : Représentation schématique de l'essai de traction. Eprouvette à l'état initial ( $t = 0$ ) et déformée ( $t$  quelconque).

L'essai consiste à soumettre une éprouvette, de longueur utile initiale  $L_0$  et de section initiale  $S_0$ , à un allongement  $\Delta L$  par déplacement relatif de ses extrémités, et à mesurer la force  $F$  nécessaire à cet allongement. L'appareil donne accès à la courbe force – allongement qui peut être convertie en courbe contrainte – déformation (Figure 2-3). Les résultats peuvent être exprimés en fonction de la déformation effective  $\epsilon_v$  et de la contrainte effective  $\sigma_v$ , ou alors de la déformation nominale  $\epsilon_n$  et de la contrainte nominale  $\sigma_n$ . Contrairement aux valeurs nominales, les valeurs vraies tiennent compte de la diminution de section de l'éprouvette au cours de l'essai. La déformation et la contrainte nominales sont données par les relations :

$$\epsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} \text{ et } \sigma_n = \frac{F(t)}{S_0} \quad 2-1$$

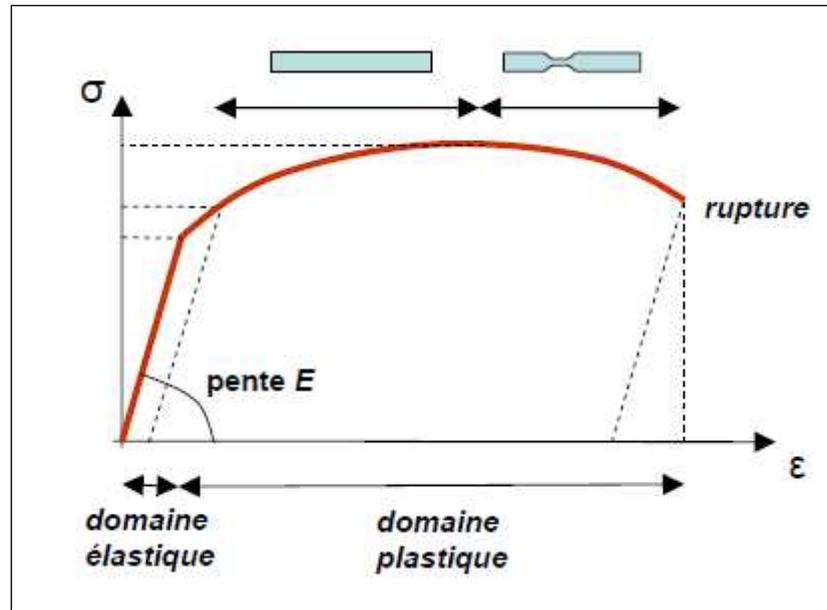


Figure 2-3 : Schéma d'une courbe contrainte – déformation d'un matériau ductile.

Si l'on dispose d'un capteur diamétral, on peut éventuellement déterminer la déformation et la contrainte vraies :

$$\varepsilon_v = \ln \left( \frac{L_0 + \Delta L}{L_0} \right) \text{ et } \sigma_v = \frac{F(t)}{S(t)} \quad 2-2$$

En supposant la conservation du volume de l'éprouvette, on peut déterminer la section instantanée en écrivant :

$$V(t) = V_0 = L(t) \cdot S(t) = V_0 S_0 \quad 2-3$$

La loi de Hooke s'écrit en fonction de la contrainte et de la déformation :

$$\sigma = \varepsilon E \quad 2-4$$

$E$  est le module de Young et est une caractéristique intrinsèque du matériau.

L'énergie de déformation élastique est le travail de la force  $F$  :

$$W = \int_0^{\Delta L} F \cdot dl = \frac{1}{2} F \cdot \Delta L \quad 2-5$$

L'essai de traction peut paraître simple par son mode de chargement, mais il demande beaucoup de soins dans la préparation et la définition de l'éprouvette. Afin d'éviter des ruptures prématurées dans les mors et d'appliquer une charge la plus uniforme possible, l'éprouvette doit être dimensionnée convenablement et fixée à la machine de façon que son axe coïncide avec la direction de la ligne centrale de traction de l'ensemble du système de serrage (ISO 527, 1996).

Tous les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions contrôlées que celles du stockage des échantillons : à une température de  $(21 \pm 1) ^\circ\text{C}$  et une humidité relative de  $(64 \pm 2) \%$ . Un minimum de cinq éprouvettes est en général requis (ISO 527-1996) afin d'estimer statistiquement une valeur moyenne, une dispersion, une limite pratique d'erreur et un intervalle de confiance. Dans le cadre de notre travail, nous avons effectué pour chaque échantillon au moins sept essais. En introduisant l'épaisseur et la largeur de l'éprouvette, toutes les caractéristiques en traction simple : contrainte, déformation et énergie à la rupture et module de Young sont calculés automatiquement. Un micromètre manuel, de type Mitutoyo (modèle 102 – 707, Japon, précision 0,001 mm), a permis d'avoir l'épaisseur moyenne des films à partir d'au moins 12 mesurages aléatoires réalisés sur chaque film.

### 1.1.3 Géométrie des éprouvettes

Les mors de serrage peuvent engendrer des endommagements de la surface du film, des concentrations de contraintes qui bien souvent, deviennent critiques lors du chargement en traction, et sont à l'origine de ruptures au ras des mors ou dans les mors. Ces ruptures sont évitées en utilisant une éprouvette en forme d'haltère (Figure 2-4) ou une éprouvette rectangulaire (Figure 2-5).

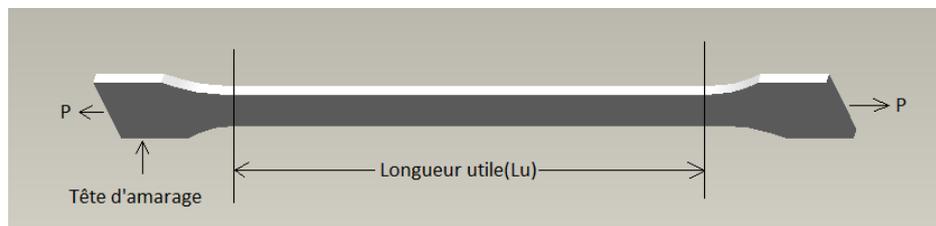


Figure 2-4 : Eprouvette en forme d'haltère

L'augmentation progressive de la section des têtes de l'éprouvette permet de réduire les concentrations de contraintes introduites par les mors et privilégie la rupture dans la zone utile de l'éprouvette. Un soin tout particulier doit alors être apporté à la réalisation des congés afin de ne pas engendrer de profonds défauts de surface et ainsi occasionner une rupture

prématurée. Cette géométrie d'éprouvette est souvent inadaptée pour l'essai de traction sur un composite unidirectionnel (Renard, 2005). Nous avons alors opté pour des éprouvettes rectangulaires.



Figure 2-5 : Epreuve parallélépipédique rectangle

Les éprouvettes, dont les surfaces parallèles sont mutuellement perpendiculaires, doivent être exemptes de tous défauts (rayures, creux, ...). Les films étaient coupés en bandelettes (90x15) mm<sup>2</sup> et fixés sur les mâchoires de traction.

#### **1.1.4 Chargement et rupture de l'éprouvette**

Le chargement peut être assuré soit par des goupilles de centrage, soit par des mors de serrage, le plus souvent autoserrants.

L'emploi de mors autoserrants dits « mécaniques », présente l'avantage d'appliquer de manière reproductible un effort de serrage proportionnel à l'effort de traction et est de ce fait indépendant de l'opérateur. A l'inverse, les mors hydraulique permettent d'appliquer une pression de serrage adéquate et indépendante de la charge appliquée afin d'éviter l'écrasement des extrémités de l'éprouvette et ainsi engendrer des ruptures prématurées dans les mors. Notre machine d'essai était dotée de mors hydrauliques.

L'éprouvette est chargée continûment à vitesse de traverse constante jusqu'à rupture. La vitesse utilisée pour nos tests était de 50 mm/min. Un enregistrement en continu de la charge (N) et de l'allongement (mm) est entrepris au moyen d'un ordinateur d'acquisition de données. Les essais valides étaient ceux dont la rupture intervenait majoritairement dans la partie utile de l'éprouvette.

#### **1.2 Diffraction de rayons X (DRX)**

Les rayonnements permettent d'accéder aux connaissances à l'échelle atomique de la constitution des cristaux et de la matière condensée en général. Ils sont classés suivant leur énergie ; c'est ainsi que nous avons des rayonnements de très haute énergie, de haute énergie,

de faible énergie mais aussi de très faible énergie. Les rayons X sont des rayonnements de haute énergie dont la longueur d'onde  $\lambda$  est comprise entre 0,01 et 100 Å. Ce domaine de longueur d'onde est réduit de 0,2 à 2,5 Å dans le cas de la diffractométrie (Eberhart, 1997). La DRX est une puissante technique utilisée depuis longtemps pour caractériser la structure de différents matériaux.

Un cristal idéal, caractérisé par un ordre à longue distance, peut être décrit comme une répétition tridimensionnelle infinie de la maille élémentaire ou par un assemblage de plans d'atomes. Les plans d'atomes ou plans cristallins sont regroupés en familles de plans représentées par trois nombres entiers notés (h, k, l) et appelés indices de Miller. Tous les plans d'une même famille sont parallèles et espacés d'une distance constante appelée distance interréticulaire (d). Le principe de la DRX est basé sur la relation de Bragg (Figure 2-6) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2-6)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X ; n est l'ordre de diffraction et  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X.

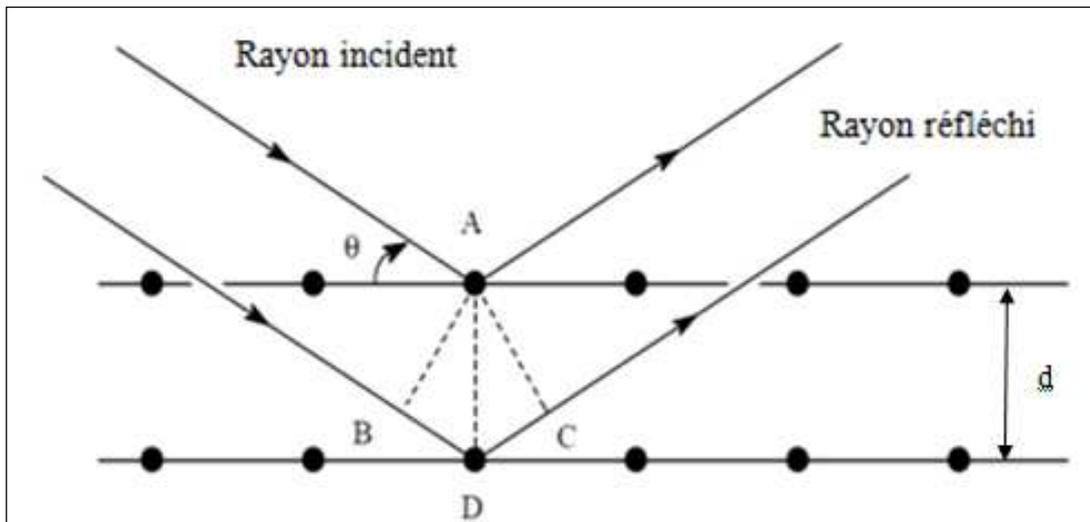


Figure 2-6 : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d.

Dans notre travail, les diffractogrammes de nos produits de synthèse ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre X'Pert Pro (PANalytical) à fentes fines en utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0,15418$  nm) selon un montage  $\theta - 2\theta$  en montage Bragg Brentano. L'échantillon subit une rotation à vitesse angulaire constante de façon que l'angle du faisceau primaire se modifie, tandis que le détecteur tourne à vitesse

angulaire double autour de l'échantillon. De cette manière, l'angle de diffraction ( $2\theta$ ) est toujours égal au double de l'angle incident ( $\theta$ ). Nos échantillons ont été étudiés dans un domaine angulaire  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$  pour les particules de zéolithe et pour les films renforcés par ces dernières ou  $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$  pour les particules de beidellite sodique et pour les films renforcés par ces dernières avec un pas de  $0,1^\circ/s$ .

### **1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Depuis son invention dans les années 1960, le microscope électronique à balayage (MEB) est devenu un outil quotidien de caractérisation des matériaux. Là où le microscope optique vient s'essouffler vers des résolutions de l'ordre du micromètre, le MEB conventionnel vient flirter avec les 3 nm dans les conditions idéales, 8 Å pour les canons à effet de champ. Outre une profondeur de champ bien supérieure, l'interaction électron/matière permet d'extraire de nombreuses informations de l'échantillon observé.

La topologie des surfaces est généralement observée au moyen du microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée et permet d'obtenir des images point par point. Pour les analyses en MEB, les échantillons en poudre ou sous forme de film sont déposés sur des supports en aluminium recouverts d'adhésif double face en carbone. Les différents supports sont recouverts d'une mince couche d'or (10 à 20 nm) par pulvérisation cathodique sous vide, on dit qu'ils sont métallisés. L'appareil que nous avons utilisé est un microscope PHILIPS XL30-FEG muni d'un canon à effet de champ. Le vide dans la chambre d'analyse est d'environ  $2.10^{-5}$  bar et la tension accélératrice est comprise entre 5 et 7 kV.

### **1.4 Microscopie électronique en transmission (MET)**

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et à utiliser un système de lentilles pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

Les particules de beidellite et de zéolithe synthétisées ainsi qu'une partie des nanocomposites élaborés ont été analysés par MET afin d'étudier la morphologie des premiers et leur structure dans les seconds. Les analyses ont été réalisées à température

ambiante sur un appareil FEI – Philips CM300 muni d'une cathode LaB6 et d'un spectromètre de dispersion d'énergie (EDS, Energy Dispersive Spectrometer). Les échantillons (en poudre) sont dispersés dans de l'eau distillée par ultrasonication ; une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille de cuivre revêtue par une couche de carbone. Les analyses ont été effectuées à une tension accélératrice de 200 kV avec un faisceau électronique de 200 nm (non focalisé) et 20 nm (focalisé).

### **1.5 Diffusion dynamique de la lumière (DLS)**

La distribution en taille et la taille moyenne des particules de zéolite Beta sous forme de suspensions colloïdales dans l'eau ont été déterminés par diffusion dynamique de la lumière. Cette méthode repose sur le fait que dans une solution, les particules sont en mouvement perpétuel dit « mouvement Brownien ». Ce mouvement dépend de la taille et de la masse des particules en suspension ainsi que de la viscosité et de l'indice de réfraction du solvant dans lequel la mesure est effectuée. Pour ces mesures, l'appareil utilisé est un « Zetasier nano » de « MALVERN Instruments » avec une source Laser de type He-Ne de longueur d'onde 633 nm. L'appareil fonctionne en rétrodiffusion à l'angle 173°. Les analyses sont réalisées à température ambiante dans l'eau ayant un indice de réfraction de 1,33 et une viscosité de 1 cP (1 cP = 10<sup>-3</sup> Pa.s).

### **1.6 Analyse élémentaire par fluorescence des rayons X**

La teneur en minéraux (Mg, Al, Si, P, S, K, Ca) dans l'amidon (poudre et pastille) a été déterminée par fluorescence X. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon à analyser par des rayons X. L'élément excité par l'énergie des rayons X réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X en revenant à son état fondamental : c'est la fluorescence X ou l'émission secondaire de rayons X. Le spectre de rayons X émis est caractéristique de chaque élément dont est composé l'échantillon.

Les éléments C, H et O qui constituent l'amidon étant difficilement dosables par fluorescence X, leur teneur a été déduite de celle des minéraux en supposant les échantillons constitués uniquement de minéraux et de ces derniers éléments.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil de type PHILIPS MAGIX. Ils ont été préparés en compactant environ 200 mg d'amidon à l'aide d'une presse HERZOG et l'analyse élémentaire a été réalisée sur des pastilles ainsi obtenues.

### **1.7 Epaisseur des films**

L'épaisseur des films biodégradables à base d'amidon de manioc a été déterminée en utilisant un micromètre manuel (Mitutoyo, modèle 102 - 707, Japon, précision : 0,001 mm) à partir de la moyenne d'au moins douze mesures aléatoires effectuées sur chaque film. La valeur moyenne déterminée de chaque film a été utilisée pour calculer ses caractéristiques de traction et sa perméabilité à la vapeur d'eau.

### **1.8 Taux d'humidité des films (X)**

Il n'existe pas de définition universelle pour le terme humidité. La définition est souvent influencée par le principe physique de mesure utilisé pour déterminer l'humidité. L'humidité d'une manière générale englobe toutes les substances qui s'évaporent par chauffage en entraînant une perte de masse de l'échantillon. La perte de poids est mesurée par une balance et interprétée comme un taux d'humidité. Par conséquent, cette notion d'humidité concerne outre l'eau, d'autres pertes de masses comme les solvants organiques, les alcools, les graisses, les huiles, les composants aromatiques et les produits de décomposition et de combustion évaporés.

Le taux d'humidité des films, qu'on confond à la teneur en eau de ceux-ci, a été déterminé gravimétriquement en séchant de petits morceaux de films dans une étuve à 110 °C pendant 6 h. Des essais préliminaires ont montré qu'à cette température et cette durée de séchage, la masse du film ne variait plus. Connaissant la masse du film dans des conditions particulières – dans notre cas, température de 22 °C et humidité relative de 64 % - et sa masse après séchage, le taux d'humidité a été déterminé à partir de la relation (1-1). Les échantillons ont été analysés en triple.

### **1.9 Solubilité des films dans l'eau**

La solubilité dans l'eau de chaque film a été déterminée selon la méthode décrite par Rhim et *al.* (Rhim et *al.*, 2005). Trois échantillons sélectionnés de manière aléatoire à partir de chaque film ont d'abord été séchés dans une étuve à 110 °C pendant 6 h pour déterminer la masse initiale de film sec ( $M_S$ ). Ensuite, chaque échantillon est placé dans un bécher contenant 40 mL d'eau distillée. Les béchers ont été recouverts de parafilm et conservés à température ambiante pendant 24 h avec de temps en temps une agitation douce. La masse de film non dissous a été déterminée en retirant les morceaux de films des béchers, en les rinçant

avec de l'eau distillée et en les séchant dans une étuve (110 ° C, 6 h). La masse de film hydrosoluble ( $M_h$ ) a été calculée en soustrayant la masse de matière sèche non dissoute de la masse initiale de film sec. Le taux de solubilité (TS) du film dans l'eau a été déterminé à partir de la relation :

$$TS(\%) = \frac{M_h}{M_s} \times 100 \quad (2-7)$$

### 1.10 Perméabilité des films à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau permet de mesurer la facilité avec laquelle la vapeur d'eau pénètre un matériau. La norme américaine ASTM E96/E96M-05 (2005) définit plus précisément le flux de vapeur d'eau, la perméance et la perméabilité à la vapeur d'eau à l'état stationnaire et pour des matériaux sous forme de feuilles.

Le flux de vapeur d'eau est la masse de vapeur d'eau ( $\delta m$  en kg) transférée par unité de temps ( $\delta t$  en s) et de surface ( $A$  en  $m^2$ ). Il peut aussi être défini comme le coefficient de transmission ( $T$ ) de la vapeur d'eau et donné par :

$$T = \frac{\delta m}{A \cdot \delta t} \quad (2-8)$$

La perméance est le rapport du coefficient de transmission de la vapeur d'eau et de la différence de pressions partielles de vapeur ( $p_1 - p_2$ ) entre les deux faces de la membrane. Elle est donnée par :

$$perméance = \frac{T}{p_1 - p_2} \quad (2-9)$$

La perméabilité est le produit de la perméance par l'épaisseur de la membrane. Elle est donnée par :

$$P = \frac{\delta m \cdot e}{A \cdot \delta t \cdot (p_1 - p_2)} \quad (2-10)$$

D'après l'équation (2-10) ci-dessus, la perméabilité peut aussi se définir comme le taux de transmission de vapeur d'eau à travers une unité de surface d'un matériau plat, d'épaisseur unité, induite par une différence de pression de vapeur unité entre les deux surfaces, dans des conditions spécifiques d'humidité relative (100 % dans notre cas).

Les tests ont été effectués avec des piluliers cylindriques en polyméthacrylate de méthyle, de diamètre intérieur 2,8 cm et de hauteur 3,4 cm, avec une superficie exposée du film de 6,15 cm<sup>2</sup>. Les parois des piluliers étaient suffisamment épaisses pour les rendre imperméables à la vapeur d'eau.

Chaque échantillon de film, sans trous ni défauts, est scellé avec du parafilm sur l'ouverture circulaire du pilulier et stocké à température ambiante dans un dessiccateur. Afin de maintenir un gradient d'humidité relative autour de 100% à travers le film, le gel de silice est placé à l'intérieur du pilulier et de l'eau distillée dans le dessiccateur. L'humidité relative à l'intérieur du pilulier est toujours inférieure à celle de l'extérieur. La vapeur d'eau transférée à travers le film et adsorbée par le desséchant est déterminée à partir de l'augmentation de masse du gel de silice enregistrée à différents moments. Les piluliers sont pesés au départ et à intervalle de 2 h pour les 8 premières heures. Les changements dans la masse des piluliers sont enregistrés au dixième de milligramme (0,0001 g) et tracés en fonction du temps. La pente  $\delta m/\delta t$  (g / s) de chaque ligne est calculée par régression linéaire ( $r^2 > 0,99$ ). Tous les tests sont effectués en triple.

En tenant compte de la relation entre l'humidité relative et la pression partielle de vapeur donnée par :

$$HR = \frac{p}{p_{sat}(T)} \times 100 \quad (2-11)$$

$P_{sat}(T)$  est la pression de vapeur saturante et dépend de la température. Celle-ci est, pour une substance, donnée par la relation :

$$\ln \left( \frac{p_{sat}}{p_0} \right) = \frac{ML_v}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2-12)$$

$p_0$  : température d'ébullition de la substance à une pression  $p_0$  donnée, en K ;

$p_{sat}$  : pression de vapeur saturante, dans la même unité que  $p_0$  ;

$M$  : masse molaire de la substance, en kg/mol ;

$L_v$  : chaleur latente de vaporisation de la substance, en J/kg ;

$R$  : constante des gaz parfaits, égale à 8,31447 J/K/mol ;

$T$  : température de la vapeur, en K.

Dans le cas de l'eau qui est notre substance, nous avons :  $M = 0,018$  kg/mol ;  $L_v = 2,26 \times 10^6$  J/kg ;  $p_0 = 1013$  mbar et  $T_0 = 373$  K,

la relation (2-10) peut encore s'écrire :

$$P = \frac{\delta m * e}{A * \delta t * p_{sat}(T) * (HR_1 - HR_2)} \quad (2-17)$$

La perméabilité des films, déterminée à partir de la relation (2-13) s'exprime en g/m.s.Pa.

Les conditions expérimentales ont été fixées à une température de 21 °C et un gradient d'humidité relative de :  $HR_{ext} - HR_{int} = 100 - 0$ .

## 2 Protocoles expérimentaux

### 2.1 Extraction de l'amidon

L'amidon utilisé au cours de ces travaux a été extrait des tubercules (Figure 2-7) de plusieurs espèces de manioc, en l'occurrence le manioc amer (*Manihot Esculenta*) et le manioc arbuste (*Manihot Glaziovii*, Müll.-Arg.), en utilisant une technique artisanale.



Figure 2-7 : Tubercules de manioc

L'âge des tubercules de manioc amer était de 12 mois et celui des tubercules de manioc arbuste était inconnu, cette espèce étant sauvage.

L'extraction de l'amidon de manioc à partir des tubercules s'est faite suivant le schéma de la figure 2-8. Des tubercules sans défauts visibles sont lavés, épluchés, lavés encore et râpés. La pâte est mélangée à de l'eau et la solution aqueuse obtenue est filtrée.

Nous avons utilisé dans notre cas une couche de bébé n'ayant pas encore été utilisée comme tamis. Le filtrat obtenu est laissé au repos (au moins 6 heures dans notre cas) et le surnageant est enlevé. En fonction du rendement en amidon souhaité, les étapes de mélange à l'eau et de filtration peuvent être reprises. Après séchage du précipité, une poudre blanche pulvérulente est obtenue, c'est l'amidon.

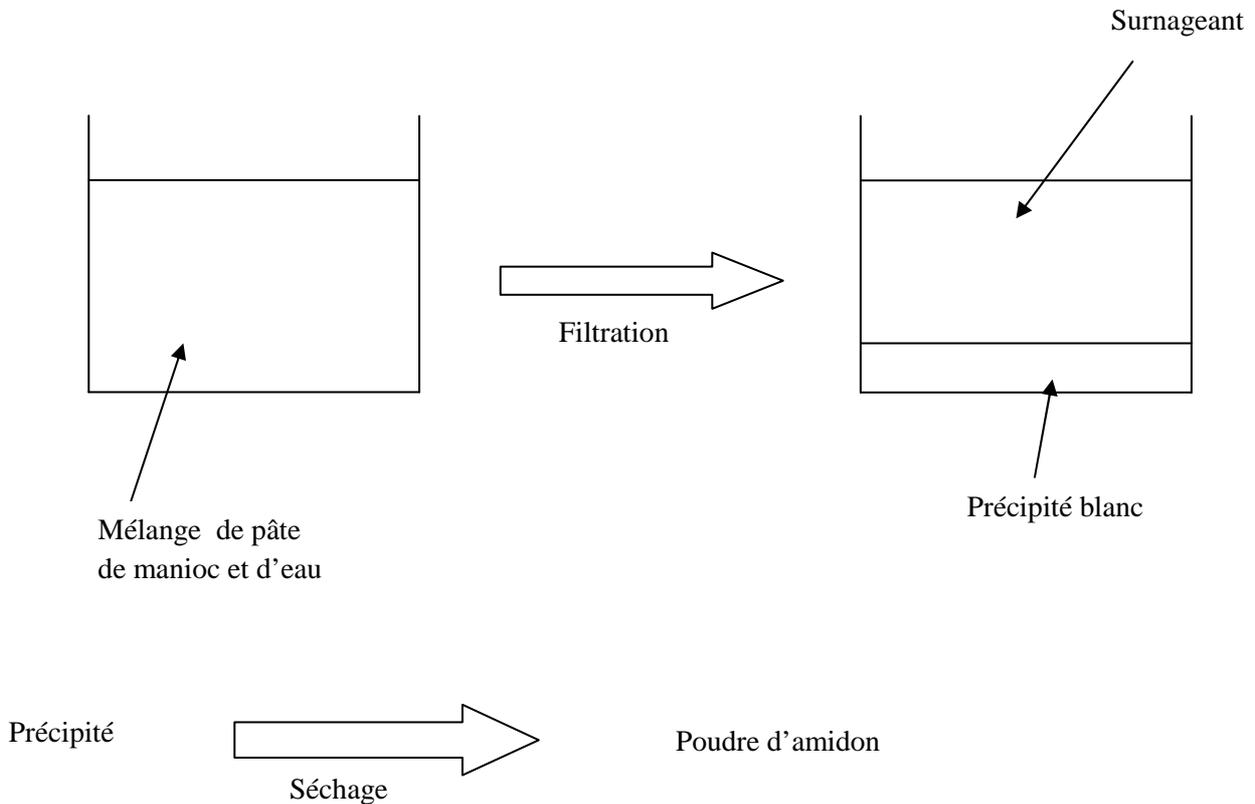


Fig. 2.8 : Schéma d'extraction de l'amidon de manioc

## 2.2 Synthèse hydrothermale et lyophilisation des nanocristaux de zéolithe Beta

Le mode opératoire suivi pour la synthèse des germes nanométriques a été décrit par N. Lauridant *et al.* (2012) lors de la synthèse par ensemencement et croissance secondaire de films de zéolithe Bêta sur des lames de verre. La solution précurseur présente la composition molaire suivante : 0,35  $\text{Na}_2\text{O}$  ; 4,5  $(\text{TEA})_2\text{O}$  ; 0,5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; 25  $\text{SiO}_2$  ; 295  $\text{H}_2\text{O}$ . Deux solutions sont préparées : la première contient de l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, Fluka, 20% dans  $\text{H}_2\text{O}$ ) utilisé à hauteur de 25% de la masse de TEAOH totale, de la soude (Riedel de Haën, 99,8%) et de l'isopropoxyde d'aluminium (Alfa Aesar, 98%). Cette solution est agitée à température ambiante jusqu'à dissolution complète de l'isopropoxyde d'aluminium. La seconde solution, contenant le reste de TEAOH (Fluka, 20% dans  $\text{H}_2\text{O}$ ) et de la silice

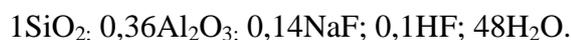
lyophilisée provenant d'une suspension colloïdale (Aldrich, Ludox AS-40), est également laissée sous agitation jusqu'à dissolution totale de la silice. Les deux solutions sont ensuite mélangées et agitées 24 heures dans un flacon fermé en polypropylène et la solution devient laiteuse. Le mélange est ensuite placé à l'étuve à 95°C durant 9 jours. Les nanocristaux obtenus sont séparés puis lavés à l'eau distillée par centrifugation à 18000 rpm durant 35 minutes et l'opération est répétée 4 fois. La suspension colloïdale résultante de pH environ 8 sera utilisée ultérieurement telle quelle pour la synthèse des films renforcés ou sous forme de poudre finement divisée après lyophilisation

Le séchage par sublimation, également connu sous le nom de lyophilisation est un procédé de déshydratation. La Lyophilisation consiste à geler le matériau puis à réduire la pression environnante pour permettre à l'eau gelée dans le matériau de sublimer directement de la phase solide à la phase gazeuse. À cette fin, une partie de la suspension colloïdale de zéolithe Bêta a été gelée dans un bain liquide d'azote, puis séché à -85 ° C sous une pression réduite à 10 Torr en utilisant un lyophilisateur CRYORIVOIRE.

### 2.3 Synthèse hydrothermale et séchage de la beidellite-Na

Les cristaux de beidellite-Na ont été préparés par synthèse hydrothermale en milieu acide et fluoré. La mise en œuvre de la synthèse, comme dans le cas de la synthèse des nanocristaux de zéolithe Bêta, s'est déroulée en quatre étapes :

- **La préparation de l'hydrogel :** Le mélange réactionnel aqueux a été préparé à partir d'eau, d'acide fluorhydrique, de fluorure de sodium, d'oxyhydroxyde d'aluminium et de silice. Sa composition molaire, exprimée en oxyde est la suivante :



Les différents réactifs ont été mélangés à température ambiante, sous agitation. A ce stade, deux phases coexistent.

- **Le mûrissement de l'hydrogel :** Cette étape permet une bonne homogénéisation du milieu ainsi que l'établissement des équilibres entre les espèces et les phases. Elle a été réalisée à température ambiante sous agitation vigoureuse durant 2h30 min. Le pH du mélange est mesuré à l'aide de bandelettes indicatrices

- **La cristallisation :** L'hydrogel est placé dans un réacteur en acier de type autoclave, chemisé de polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.) d'une contenance de 120 cm<sup>3</sup>. Dans de telles conditions, la synthèse se déroule sous pression autogène. La phase solide de l'hydrogel se dissout progressivement et alimente sa phase liquide en espèces polycondensables nécessaires à la naissance puis à la croissance des cristaux. La cristallisation s'est effectuée à 220 °C durant 24 h.
- **La récupération du produit cristallisé :** L'autoclave est refroidi à température ambiante puis la phase solide est séparée de la phase liquide constituant les « eaux-mères » par filtration. Le pH des eaux-mères est mesuré, puis le produit est lavé à l'eau distillé avant d'être séché à 60 °C durant 12 h. le matériau ainsi obtenu est appelé « brut de synthèse ».

Après la synthèse, la chemise en PTFE est immergée dans un bain d'acide fluorhydrique à 40 % durant une nuit afin d'éliminer les résidus minéraux. Elle est ensuite rincée à l'eau distillée puis séchée.

## 2.4 Elaboration des films : principe général

La méthode d'élaboration des films a été adaptée de celles de Cyras *et al.* (2008), Müller *et al.* (2008) et Araujo-Farro *et al.* (2010). Elle comporte en trois étapes :

- **Etape 1 :** D'une part, l'amidon natif de manioc amer (*Manihot Esculenta*) ou de manioc arbuste (*Manihot Glaziovii*, Müll.-Arg.) (5g d'amidon/100g de solution totale filmogène, m/m<sub>S</sub>) est dispersé dans de l'eau distillée avec des taux différents de glycérol à température ambiante et agité pendant 1 h sur un agitateur magnétique (250 tr/min). D'autre part, la charge de renfort (nanocristaux de zéolithe Bêta ou microcristaux de beidellite (Na)) est dispersée dans de l'eau distillée par sonication pendant 1 h à température ambiante.
- **Etape 2 :** La dispersion de charge est ajoutée à la dispersion aqueuse d'amidon et le mélange est chauffé jusqu'à (80 ± 1) ° C dans un bain thermique sous agitation constante pendant 15 minutes. Le chauffage s'est poursuivi pendant encore 15 minutes à 80 ° C. Le pH du gel est mesuré à l'aide de bandelettes indicatrices.

- **Étape 3** : La solution filmogène chaude est coulée dans des moules rectangulaires en polyméthacrylate de méthyle (12,4 x 18,4 cm<sup>2</sup> de surface de fond), lesquels sont laissés à température ambiante pendant au moins 4 h pour permettre aux bulles de se dissiper, puis ils sont placés dans une étuve à 30 ° C pendant 50 h. Les films secs sont démoulés et conservés dans des conditions contrôlées (21 °C et 64 % d'humidité relative).

Deux types de films amylicés ont été élaborés :

- les films plastifiés
- les films plastifiés et renforcés

Les films à base d'amidon dits plastifiés contiennent quatre concentrations de glycérol (30, 35, 40 et 45 g de glycérol pour 100 g d'amidon sec, m/m<sub>A</sub>).

Les « films plastifiés et renforcés » ont été élaborés avec une concentration constante de glycérol (30 %, m/m<sub>A</sub>). Ils ont été pour certains, renforcés avec des nanoparticules de zéolithe Bêta lyophilisées et non lyophilisées, et pour d'autres avec des particules de beidellite, à des taux différents (1, 2 et 4 g de charge minérale pour 100 g d'amidon sec). Le tableau 2-1 résume les différentes formulations des films à base d'amidon de manioc que nous avons élaborés dans le cadre de ce travail.

Type de films	Composition des films				
	Amidon (%, m/m <sub>S</sub> )	Glycérol (%, m/m <sub>A</sub> )	Eau (%, m/m <sub>S</sub> )	Suspension minérale (%, m/m <sub>S</sub> )	Code des films
Films plastifiés ( <i>M. Esculenta</i> )	5	30	93,50	-	AM-30
		35	93,25	-	AM-35
		40	93,00	-	AM-40
		45	92,75	-	AM-45
Films plastifiés ( <i>M. Glaziovii</i> )	5	30	93,50	-	AMA-30
		35	93,25	-	AMA-35
		40	93,00	-	AMA-40
		45	92,75	-	AMA-45
Films plastifiés ( <i>M. Esculenta</i> ) + Zéolithe β lyophilisée (BL)	5	30	48,45	45,05	AMBL-1
			48,40	45,10	AMBL-2
			48,30	45,20	AMBL-4
Films plastifiés ( <i>M. Esculenta</i> ) + Zéolithe β non lyophilisée (BNL)	5	30	85,55	7,95	AMBNL-1
			77,60	15,90	AMBNL-2
			61,70	31,80	AMBNL-4
Films plastifiés ( <i>M. Esculenta</i> ) + Beidellite (B)	5	30	48,45	45,05	AMB-1
			48,40	45,10	AMB-2
			48,30	45,20	AMB-4

$m_S$  : masse totale de solution filmogène ;  $m_A$  : masse d'amidon sec

Tableau 2-1 : Composition des différents films élaborés

### 2.4.1 Films plastifiés

Les films plastifiés ont été étiquetés AM-q pour les films élaborés à base d'amidon de manioc (*M. Esculenta*) ou AMA-q pour les films élaborés à base d'amidon de manioc arbuste

(*M. Glaziovii*) où  $q$  représente la concentration de glycérol (g de glycérol pour 100 g d'amidon sec,  $m/m_A$ ) contenu dans le film ( $q = 30, 35, 40$  et  $45 \%$ ). L'élaboration de ces films a obéi au principe général d'élaboration des films à la seule différence que l'étape 2 a tout simplement consisté au chauffage de la dispersion aqueuse d'amidon.

#### 2.4.2 Films renforcés

Tous les films renforcés ont été élaborés à base d'amidon de manioc amer (*M. Esculenta*). Leur élaboration a obéi au principe général d'élaboration des films. Les codes AMB-p, AMBL-p et AMBNL-p ont été attribués respectivement aux films renforcés par la beidellite, aux films renforcés par la zéolithe Bêta lyophilisée et aux films renforcés par la zéolithe Bêta non lyophilisée, où  $p$  représente le taux de charge (g de minéral utilisé pour 100 g d'amidon sec,  $m/m_A$ ) ( $p = 1, 2$  et  $4 \%$ ).

Dans le cas des films AMBNL-p, pour déterminer le volume de suspension à ajouter à la solution aqueuse d'amidon (étape 2 du principe général), le séchage d'une partie de la suspension a permis de déterminer la concentration massique de celle-ci d'après le protocole ci-dessous :

- volume de suspension :  $V = 2000 \mu\text{L}$
- masse du récipient vide :  $m_0 = 16,5179 \text{ g}$
- masse du récipient contenant le produit (zéolithe) sec :  $m = 16,5305 \text{ g}$
- masse du produit sec :  $\Delta m = m - m_0 = 0,0126 \text{ g}$
- concentration massique de la suspension :  $C_m = \Delta m/V = 6,3 \text{ g/L}$

La concentration massique ainsi calculée a permis de déterminer les volumes de la suspension de zéolithe non lyophilisée correspondant aux différents taux de charge et d'en déduire la masse de suspension pour 100g de solution totale filmogène

Taux de charge (%, $m/m_A$ )	Masse de particules de zéolithe (mg)	Volume de la suspension (mL)	Suspension (%, $m/m_S$ )
1	50	7,9	7,95
2	100	15,8	15,90
4	200	31,6	31,80

Tableau 2-2 : Volumes de la suspension de zéolithe non lyophilisée correspondants aux taux de charge.

**Chapitre 3**

---

**Résultats et discussions**

La première partie de ce chapitre est consacrée aux caractéristiques morphologiques et structurales de l'amidon extrait des tubercules de manioc. Dans la deuxième partie, nous présentons les propriétés barrières à la vapeur d'eau et mécaniques des films amylicés plastifiés par le glycérol. La troisième partie du chapitre est dédiée à la caractérisation des particules minérales de beidellite-Na et de zéolithe Bêta utilisées comme charges renforçantes. Les propriétés barrières à la vapeur d'eau et mécaniques des films amylicés renforcés par les particules minérales constituent la quatrième et dernière partie du chapitre.

## 1 Amidons de manioc et de manioc arbuste

### 1.1 Composition

Le taux d'humidité - exprimée en g d'eau pour 100 g d'amidon sec - de l'amidon de manioc amer (*Manihot Esculenta*) et de l'amidon de manioc arbuste (*Manihot Glaziovii*) est de  $(13,8 \pm 1,0)$  % et de  $(12,9 \pm 1,1)$  % respectivement. Le tableau 3-1 donne la composition élémentaire de ces amidons.

Elément	Concentration (%)									
	H	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca
<i>M. Glaziovii</i>	6,146	44,248	49,165	0,028	0,016	0,016	0,043	0,010	0,290	0,038
<i>M. Esculenta</i>	6,157	44,328	49,254	0,016	0,027	0,050	0,024	0,007	0,126	-

Tableau 3-1 : Composition élémentaire des amidons.

Nos échantillons sont constitués majoritairement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène : 99,7 % pour l'amidon de manioc et 99,6 % pour l'amidon de manioc arbuste. La teneur de ces éléments a été déduite de celle des minéraux qui se trouvent sous forme de traces, ce qui est conforme à la littérature (Alves et al., 2007 ; Hoover, 2001). Les taux d'amylose de l'amidon de manioc amer et de l'amidon de manioc arbuste, déterminés selon la méthode de Williams et al. (1970), sont respectivement de  $(24,6 \pm 0,4)$ % et  $(15,8 \pm 0,6)$ %.

## 1.2 Morphologie

La figure 3-1 présente la morphologie et la taille des granules d'amidon de manioc arbuste (a) et d'amidon de manioc amer (b), observées par microscopie électronique à balayage. Ces images indiquent qu'il n'y a pas de différences morphologiques évidentes entre les granules d'amidons étudiés. Les granules sont de formes ronde, elliptique, anguleuse et irrégulière et ont tendance à s'agréger facilement. Cette agrégation est due à la forte interaction des liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires dans l'amidon. La taille moyenne des grains, calculée sur 100 grains, est de  $(14,9 \pm 3,5) \mu\text{m}$  et  $(14,3 \pm 2,8) \mu\text{m}$  pour l'amidon de manioc et l'amidon de manioc arbuste respectivement.

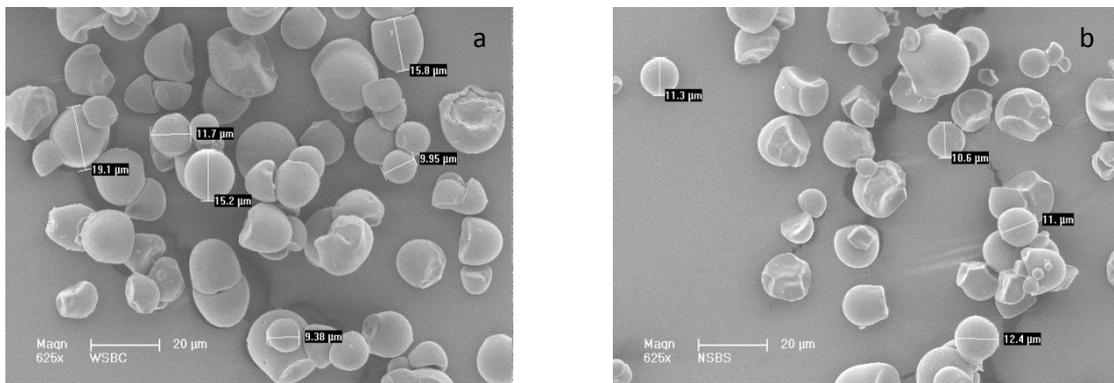


Figure 3-1 : Clichés MEB des granules d'amidon de manioc arbuste (a) et d'amidon de manioc amer (b).

## 1.3 Type cristallin

Les diffractogrammes de rayons X des amidons de manioc amer (AM) et de manioc arbuste (AMA) sont représentés sur la figure 3-2.

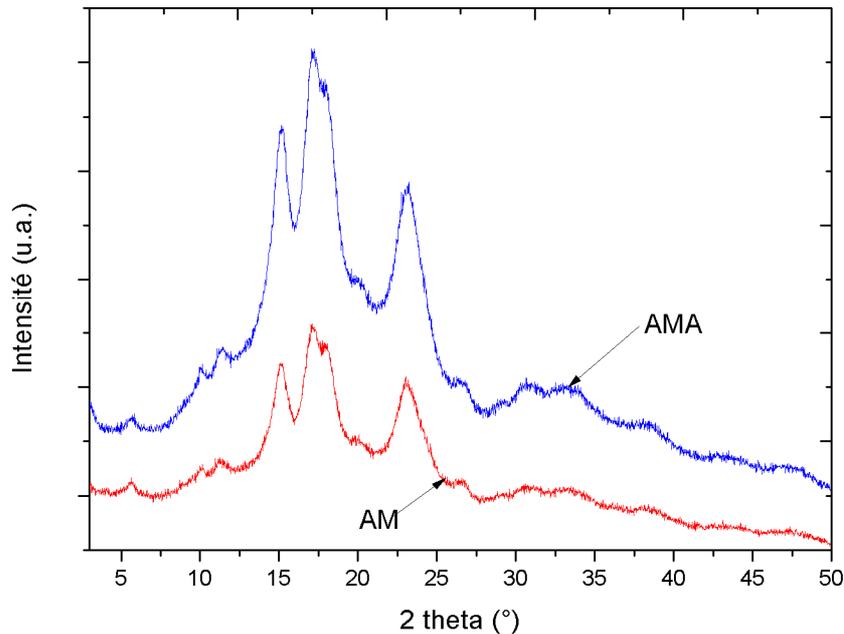


Figure 3-2 : Diffractogrammes de rayons X de AM et AMA.

Les diffractogrammes de rayons X des amidons de manioc amer et de manioc arbuste sont de type C. De fortes réflexions sont observées à  $2\theta = 15,2^\circ$  (caractéristique du polymorphe A) (Cheetham et Tao, 1998 ; Li et *al.*, 2011),  $17,2^\circ$  (caractéristique des polymorphes A et B) (Muntungi et *al.*, 2011 ; Xie et *al.*, 2011), et  $22,9^\circ$  (caractéristique de A) (Chen et *al.*, 2008). Des faibles réflexions apparaissent aussi à  $2\theta = 5,6^\circ$ ,  $10,0^\circ$ ,  $11,3^\circ$ ,  $26,8^\circ$  et  $30,4^\circ$ . Un pic représentatif apparaît à  $2\theta = 5,6^\circ$ , il est caractéristique du type cristallin B (Ma et *al.*, 2010).

## 2 Caractérisations des films plastifiés

Des films à base d'amidon de manioc amer et d'amidon de manioc arbuste, contenant quatre concentrations de glycérol, ont été élaborés et caractérisés du point de vue structural, de la teneur en eau, de la perméabilité à la vapeur d'eau et mécanique. Ces caractérisations sont présentées ci-dessous.

### 2.1 Apparence visuelle et épaisseur des films

Des études préliminaires ont été réalisées afin de déterminer l'intervalle de concentration du plastifiant pour lequel les films obtenus ne sont ni cassants, ni gluants. À cette fin, des films présentant différentes concentrations de glycérol ont été préparés. La plus faible concentration effective de glycérol est, par rapport à la masse sèche d'amidon, de 25%

(m/m). En dessous de cette concentration, les films ont tendance à être fragiles et difficiles à manipuler, alors que les films avec une concentration de glycérol de plus de 45% sont souples mais gluants même à des faibles taux d'humidité relative. Cette tendance des films à devenir collants à des concentrations de glycérol élevées peut avoir résulté d'une séparation de phase et de la diffusion du glycérol à la surface des films comme suggéré dans la littérature (Lourdin et *al.*, 1997). Les films obtenus à partir de toutes les formulations sont facilement manipulables, homogènes et transparents (figure 3-3). Aucune présence d'agglomérats insolubles n'a été détectée sur les films élaborés comme le montre la figure 3-3.



Figure 3-3 : Apparence visuelle des films plastifiés

Les valeurs de l'épaisseur des films sont contenues dans le tableau 3-2.

Concentration de glycérol (%)	Epaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	
	AM-q	AMA-q
30	210,0 $\pm$ 14,9	177,4 $\pm$ 12,6
35	197,5 $\pm$ 13,1	179,1 $\pm$ 12,1
40	196,6 $\pm$ 12,9	185,4 $\pm$ 13,4
45	193,8 $\pm$ 15,0	192,9 $\pm$ 13,7

Tableau 3-2 : Epaisseur des films en fonction de la concentration du glycérol.

L'épaisseur des films varie de  $(193,8 \pm 15,0) \mu\text{m}$  à  $(210,0 \pm 14,9) \mu\text{m}$  pour les films à base d'amidon de manioc amer et de  $(177,4 \pm 12,6) \mu\text{m}$  à  $(192,9 \pm 13,7) \mu\text{m}$  pour les films à base d'amidon de manioc arbuste. L'épaisseur des films AMA est inférieure à celle des films AM, quelle que soit la concentration de glycérol. La valeur moyenne de l'épaisseur de chaque film a été utilisée pour calculer ses propriétés de traction et sa perméabilité à la vapeur d'eau.

## **2.2 Diffraction de rayons X**

Les diffractogrammes de rayons X obtenus pour les films AM-q et AMA-q (q étant le taux de glycérol par rapport à la masse sèche d'amidon), à différentes concentrations de glycérol, sont représentés sur la figure 3-4. Ils sont très similaires. Les deux types de films montrent une importante contribution de la phase amorphe et contiennent une petite fraction cristalline, ce qui est en accord avec de précédents résultats de la littérature (Angellier et *al.*, 2006 ; Famá et *al.*, 2005 ; Famá et *al.*, 2006 ; Famá et *al.*, 2007 ; Flores et *al.*, 2007 ; Kristo et Biliaderis, 2007). Le glycérol, en raison de son faible poids moléculaire, occupe les espaces intermoléculaires entre les chaînes moléculaires de la matrice polymère, augmentant ainsi la mobilité des chaînes et réduisant par la même occasion la recristallisation de la matrice.

La structure cristalline des deux types de films, indépendamment de la concentration de glycérol, est de type B comme l'indiquent les positions des pics à  $2\theta = 5,8^\circ$ ,  $17,3^\circ$ ,  $19,8^\circ$  et  $22,1^\circ$ . Des chercheurs (Angellier et *al.*, 2006 ; Mathew et Dufresne, 2002) ont déjà rapporté que les granules de maïs cireux recristallisent dans la structure cristalline de type B après avoir été complètement dissous dans l'eau (Angellier et *al.*, 2006 ; Mathew et Dufresne, 2002). Les deux premiers pics ( $2\theta = 5,8^\circ$  et  $2\theta = 17,3^\circ$ ) sont attribués à la recristallisation de l'amylopectine, alors que les deux derniers ( $2\theta = 19,8^\circ$  et  $2\theta = 22,1^\circ$ ) correspondent au processus induisant la cristallisation de l'amylose en structure hélicoïdale simple (Soest et *al.*, 1996).

L'augmentation de la concentration du glycérol dans la formulation des films n'a aucune influence sur le type cristallin des films obtenus mais elle affecte leur taux de cristallisation. En effet, l'intensité du pic à  $2\theta = 17,3^\circ$  diminue, spécialement pour une concentration de glycérol de 45 %. Cette diminution est plus marquée pour les films AM-q, ce qui peut s'expliquer par la différence de taux d'amylose des amidons. En effet, le taux de cristallisation étant inversement proportionnel au taux d'amylose (Cheetham et Tao, 1998), les films AMA-q ont tendance à moins bien recristalliser que les films AM-q, à taux de glycérol constant.

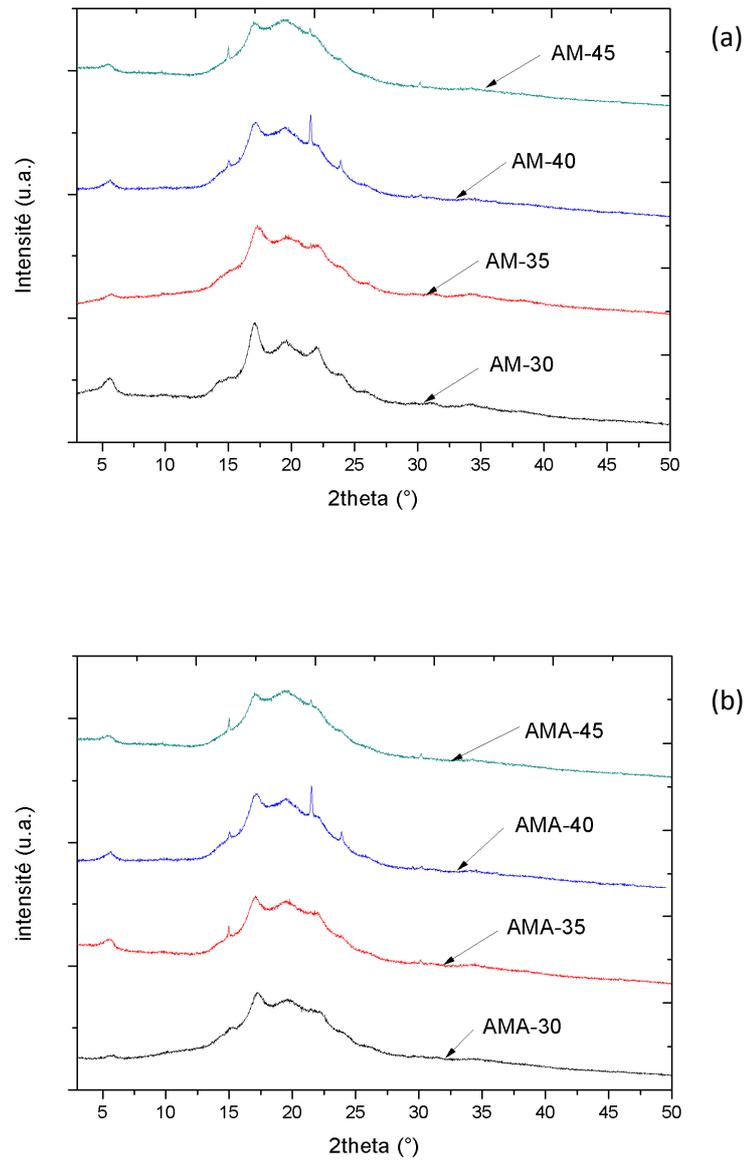


Figure 3-4 : Diffractogrammes de rayons X des films : (a) à base d'amidon de manioc amer (AM-q) et (b) à base d'amidon de manioc arbuste (AMA-q).

### 2.3 Propriétés barrières à l'eau des films

Les valeurs de la teneur en eau, de la solubilité dans l'eau et de la perméabilité à la vapeur d'eau des films AM-q et AMA-q, en fonction de la concentration de glycérol, sont données dans le tableau 3-3.

Glycérol (%)	<i>M. Esculenta</i>			<i>M. Glaziovii</i>		
	X(%)	S(%)	P(g/m.s.Pa) x10 <sup>10</sup>	X(%)	S(%)	P(g/m.s.Pa) x10 <sup>10</sup>
30	11,8 ± 0,2	23,0 ± 0,5	3,3 ± 0,3	15,3 ± 0,3	19,3 ± 0,5	2,0 ± 0,1
35	22,2 ± 1,6	26,0 ± 1,8	4,2 ± 0,1	21,5 ± 1,3	19,6 ± 0,7	2,8 ± 0,2
40	25,7 ± 1,8	29,2 ± 1,6	4,4 ± 0,1	23,9 ± 1,5	23,1 ± 0,7	3,4 ± 0,1
45	41,1 ± 1,5	32,1 ± 1,5	4,5 ± 0,4	24,8 ± 2,8	24,7 ± 1,3	3,9 ± 0,2

X : teneur en eau des films; S : solubilité des films dans l'eau ; P : perméabilité à la vapeur d'eau des films

Tableau 3-3 : Propriétés barrières à l'eau des films

### 2.3.1 Influence de la concentration sur la teneur en eau des films

Les valeurs de la teneur en eau, exprimée en g d'eau pour 100 g de film sec, varient de (11,8 ± 0,2) à (41,1 ± 1,5) % pour les films AM-q et de (15,3 ± 0,3) à (24,8 ± 2,8) % pour les films AMA-q. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature (Famá et al., 2006 ; Mali et al., 2002 ; Ghasemloua et al., 2011). L'augmentation de la concentration de glycérol conduit à une augmentation de la teneur en eau des films (figure 3-5). Il est rapporté dans la littérature que la teneur en eau des films d'hydrocolloïde augmente avec l'augmentation de la concentration du plastifiant (Kristo et Biliaderis, 2007 ; Hernández-Munoz et al., 2003 ; Zhang et Han, 2006). Toutefois, l'augmentation de la teneur en eau des films AMA-q avec l'augmentation de la concentration de glycérol est modérée pour des concentrations supérieures à 35 %.

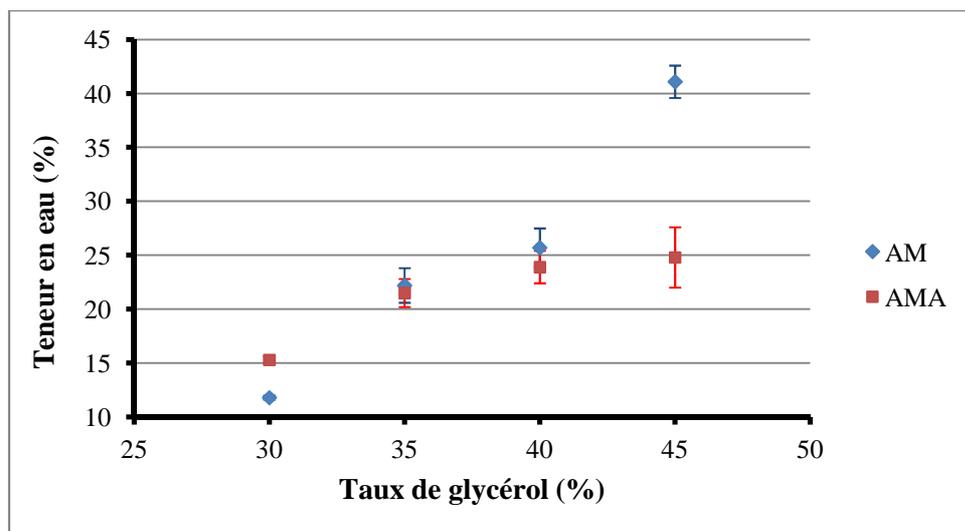


Figure 3-5 : Influence de la concentration de glycérol sur la teneur en eau des films

Les films à base d'amidon ont tendance à devenir plus hydrophiles avec une augmentation de la teneur en plastifiant. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le glycérol agit comme un agent de rétention d'eau ; avec le nombre élevé de molécules d'eau dans les films plastifiés avec le glycérol, l'effet de plastification augmente. La différence de variation de la teneur en eau des films AM-q et AMA-q peut s'expliquer par la différence de variation des taux de cristallisation desdits films comme observée sur la figure 3-4. En effet, il est connu que l'augmentation de la phase cristalline d'un matériau semi-cristallin est fortement liée à la diminution de sa teneur en eau (Chang et *al.*, 2000). Par conséquent, la diminution plus marquée de la fraction cristalline des films AM-q avec l'augmentation de la concentration du plastifiant comme précédemment observée, pourrait être la cause de la tendance observée pour la teneur en eau dans nos échantillons.

### 2.3.2 Influence de la concentration sur la solubilité dans l'eau des films

La solubilité dans l'eau est une propriété importante des films comestibles parce que certaines applications alimentaires peuvent exiger une bonne insolubilité dans l'eau afin d'améliorer l'intégrité du produit et la résistance à l'eau (Perez-Gago et Krochta, 1999). Toutefois, pour d'autres applications, il peut être bénéfique pour un film d'être soluble dans l'eau. En règle générale, la solubilité des films augmente avec l'augmentation de la concentration de plastifiant et cette règle est respectée pour nos films (figure 3-6).

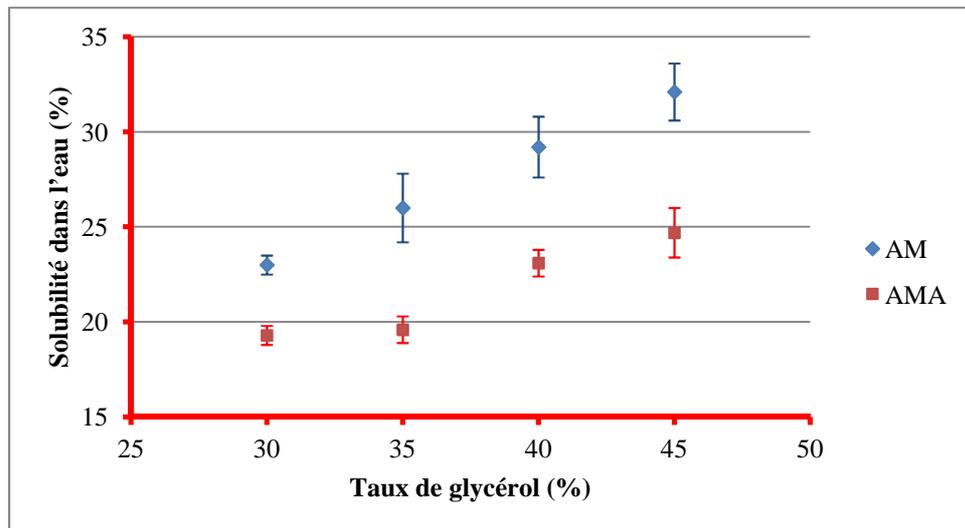


Figure 3-6 : Influence de la concentration de glycérol sur le taux de solubilité dans l'eau des films

Les valeurs de la solubilité dans l'eau, exprimée en g de matière dissoute pour 100 g de film sec, déterminées dans les conditions de température ambiante de 21 °C, varient de

( $23,0 \pm 0,5$ ) à ( $32,1 \pm 1,5$ ) % pour les films AM-q et de ( $19,3 \pm 0,5$ ) à ( $24,7 \pm 1,3$ ) %. L'augmentation de la solubilité des films avec l'augmentation de la concentration de plastifiant est probablement due au faible poids moléculaire du glycérol qui lui permet de s'insérer facilement entre les chaînes du polymère (Cuq et *al.*, 1997). La solubilité dans l'eau des films AM-q est linéairement liée à la concentration de glycérol et augmente plus rapidement que celle des films AMA-q. Pour ces derniers, la solubilité dans l'eau est presque constante pour des concentrations de plastifiant comprises entre 30 et 35 %. L'augmentation de la concentration de glycérol dans les films induit une diminution plus marquée de la cristallinité des films AM-q. Moins il y a de formation de cristallites dans les films, et plus facilement ces derniers gonflent dans l'eau et se désintègrent. Par conséquent, leur solubilité dans l'eau sera plus élevée (Maizura et *al.*, 2007). Cette diminution plus marquée de la cristallinité des films AM-q pourrait expliquer cette solubilité élevée dans l'eau de nos films.

### **2.3.3 Influence de la concentration de glycérol sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films**

Dès lors que la fonction principale d'un emballage alimentaire est souvent d'éviter ou au moins de diminuer le transfert d'humidité entre l'aliment et l'atmosphère environnante, ou entre deux composants d'un produit alimentaire hétérogène, la perméabilité à la vapeur d'eau des films doit être aussi faible que possible (Gontard et *al.*, 1992).

La figure 3-7 représente les variations de la perméabilité à la vapeur d'eau des films en fonction de la concentration de glycérol. Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau, déterminées dans les conditions de température ambiante de 21 °C et de gradient d'humidité relative de 100 %, varient de ( $3,3 \pm 0,3$ )  $\times 10^{-10}$  à ( $4,5 \pm 0,4$ )  $\times 10^{-10}$  g/s.m.Pa pour les films AM-q et de ( $2,0 \pm 0,1$ )  $\times 10^{-10}$  à ( $3,9 \pm 0,2$ )  $\times 10^{-10}$  g/s.m.Pa pour les films AMA-q. De tels résultats ont déjà été observés par Gontard et *al.* (1992), travaillant sur les films à base d'amidon d'igname. Ce comportement peut être relié aux modifications structurales du réseau d'amidon qui devient moins dense, en combinaison avec le caractère hydrophile du glycérol qui favorise l'adsorption et la désorption des molécules d'eau. L'augmentation de la concentration de plastifiant diminue les forces intermoléculaires entre les chaînes polymères et augmente ainsi le volume libre et le mouvement des chaînes moléculaires (Sothornvit et Krochta, 2001), ce qui permet la diffusion des molécules d'eau plus facilement et donne une plus grande perméabilité à la vapeur d'eau des films.

L'augmentation de la concentration de glycérol dans nos films induit une augmentation de leur épaisseur et de leur perméabilité à la vapeur d'eau. Des films hydrophiles dont la perméabilité à la vapeur d'eau augmente avec l'épaisseur sont rapportés dans la littérature (Banker, 1966 ; Swartzberg, 1986 ; Hagenmaier et Shaw, 1990 ; McHugh et *al.*, 1993). Plusieurs explications ont été données pour cet effet anormal de l'épaisseur. Selon Swartzberg (1986), des biofilms contenant des composants hydrophiles tels que les polysaccharides, ont un mode de transport extrêmement complexe à travers eux à cause de leurs isothermes de sorption d'eau non-linéaires et de leurs diffusivités qui dépendent de la teneur en eau. Ainsi, le flux de vapeur d'eau à travers les films hydrophiles varie non-linéairement avec le gradient de pression de vapeur d'eau. Park et Chinnan (1995) ont expliqué que cet effet anormal se produit parce que le gonflement de la matrice hydrophile résulte de différents changements structuraux dans les films avec différentes épaisseurs.

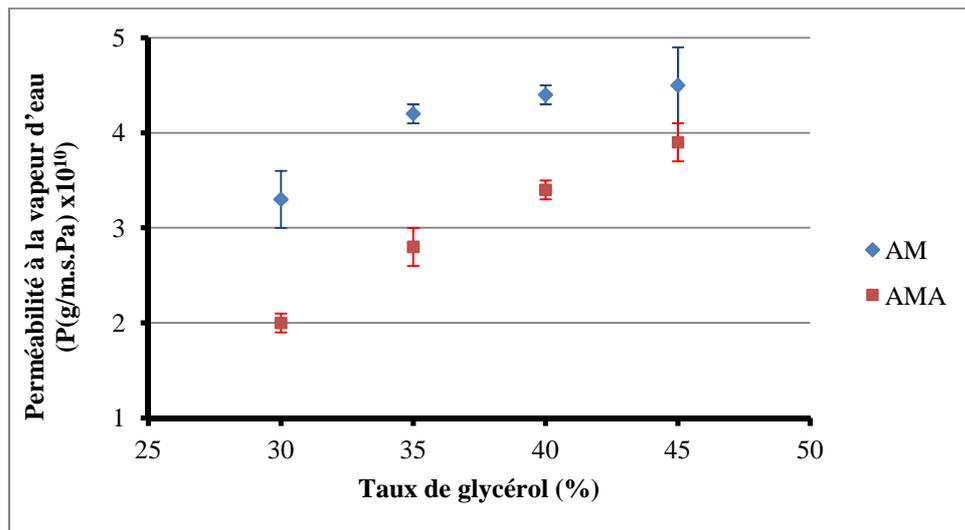


Figure 3-7 : Influence de la concentration du glycérol sur la perméabilité à la vapeur d'eau des films.

La perméabilité à la vapeur d'eau des films AM-q est supérieure à celle des films AMA-q, indépendamment de la concentration de plastifiant. Cette différence de comportement de la perméabilité de la vapeur d'eau de nos films peut s'expliquer par la différence de composition des amidons les constituant. Comme indiqué plus haut, l'amidon de manioc arbuste contient moins d'amylose que l'amidon de manioc amer. En effet, Alves et *al.* (2007), travaillant sur l'enrichissement des films à base d'amidon de manioc en amylose, ont montré qu'à concentration de glycérol constante, l'augmentation de la concentration d'amylose dans les films entraîne une augmentation de leur perméabilité à la vapeur d'eau.

Ceci pourrait être lié au nombre élevé de groupes hydroxyles libres qui améliorent les interactions avec l'eau, favorisant ainsi la transmission de la vapeur d'eau à travers les films.

Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau de nos films sont supérieures à celles des films à base du polyéthylène ( $0,84 \times 10^{-10}$  g/s.m.Pa) et de la cellophane ( $0,45 \times 10^{-10}$  g/s.m.Pa) mais elles sont inférieures à celles des films à base de biopolymères tels que le blé de gluten plastifié par le glycérol ( $7,00 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa), l'amidon de maïs cireux ( $6,8 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) rapportées dans la littérature (Ghasemloua et al., 2011).

#### 2.4 : Propriétés mécaniques des films

Les propriétés mécaniques reflètent la durabilité des films et leur capacité à améliorer l'intégrité mécanique des aliments. Les figures 3-8 à 3-10 présentent les effets de l'incorporation d'un plastifiant, en l'occurrence le glycérol, à différentes concentrations sur les propriétés mécaniques des films AM-q et AMA-q. Les tests ont été réalisés dans des conditions contrôlées de température ( $21 \pm 1$ ) °C et d'humidité relative de ( $64 \pm 2$ ) %.

Les valeurs de la contrainte à la rupture, de la déformation à la rupture et du module initial sont données dans le tableau 3-4.s

Glycérol (%)	<i>M. Esculenta</i>			<i>M. Glaziovii</i>		
	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)	E (MPa)
30	$2,4 \pm 0,2$	$49,4 \pm 3,4$	$46,3 \pm 4,6$	$2,2 \pm 0,1$	$84,0 \pm 8,6$	$33,0 \pm 3,2$
35	$2,1 \pm 0,2$	$41,9 \pm 3,2$	$32,2 \pm 3,7$	$2,1 \pm 0,1$	$72,0 \pm 6,9$	$17,0 \pm 1,5$
40	$1,4 \pm 0,1$	$28,8 \pm 2,4$	$14,7 \pm 1,2$	$1,6 \pm 0,1$	$68,6 \pm 6,4$	$14,5 \pm 2,2$
45	$1,2 \pm 0,2$	$26,8 \pm 4,0$	$14,0 \pm 1,1$	$1,5 \pm 0,1$	$54,8 \pm 3,4$	$10,9 \pm 0,5$

$\sigma$  : contrainte à la rupture ;  $\varepsilon$  : déformation à la rupture ; E : module de Young

Tableau 3-4 : Propriétés mécaniques des films en fonction de la concentration de glycérol

Il apparaît évident que la contrainte à la rupture (figure 3-8), la déformation à la rupture (figure 3-9) et le module de Young (figure 3-10) sont fortement influencés par la concentration de glycérol.

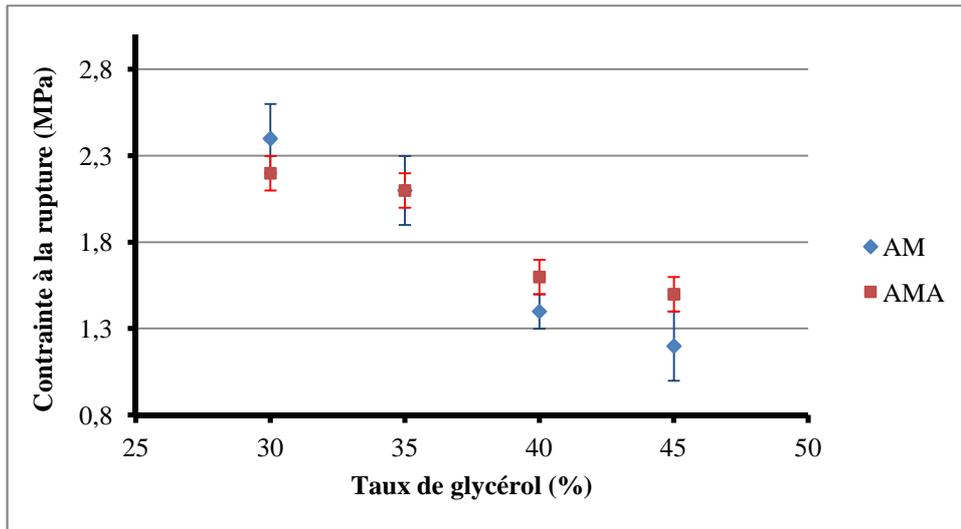


Figure 3-8 : Influence de la concentration de glycérol sur la contrainte à la rupture

L'effet de l'augmentation de la concentration du plastifiant sur les propriétés mécaniques des films était attendu et a été largement présenté dans la littérature (Butler *et al.*, 1996 ; Cuq *et al.*, 1997 ; McHugh et Krochta, 1994). Par exemple, Lourdin *et al.* (1997) ont indiqué qu'une petite quantité de plastifiant peut s'insérer facilement entre les chaînes de polymère, ce qui augmente le volume libre et la mobilité des chaînes de polymère, diminue la résistance mécanique des films et améliore leur extensibilité.

Au fur et à mesure que la concentration de glycérol augmente de 30 à 45 % dans les films, la contrainte à la rupture diminue de  $(2,4 \pm 0,2)$  MPa et  $(2,2 \pm 0,1)$  MPa à  $(1,2 \pm 0,2)$  MPa et  $(1,5 \pm 0,1)$  MPa pour les films AM-q et AMA-q respectivement. Si nous considérons l'allongement à la rupture, on constate que les valeurs d'allongement diminuent également fortement avec une augmentation de la concentration de glycérol, ce qui est en contradiction avec ce qui est généralement observé. Les valeurs de la déformation à la rupture des films contenant des concentrations de glycérol allant de 30 à 45 %, diminuent de  $(48,3 \pm 3,4)$  % et  $(84,0 \pm 8,6)$  % à  $(26,8 \pm 4,0)$  % et  $(54,8 \pm 3,8)$  % pour les films AM-q et AMA-q respectivement. On pourrait conjecturer que nos films sont assez ductiles, puisque le pourcentage d'élongation à la rupture est supérieur à 20%. Cependant, la diminution de la déformation à la rupture avec l'augmentation de la concentration de glycérol, observée dans notre étude ne signifie pas que nos films sont plus fragiles. En revanche, les films sont plus ductiles, entraînant une rupture facile.

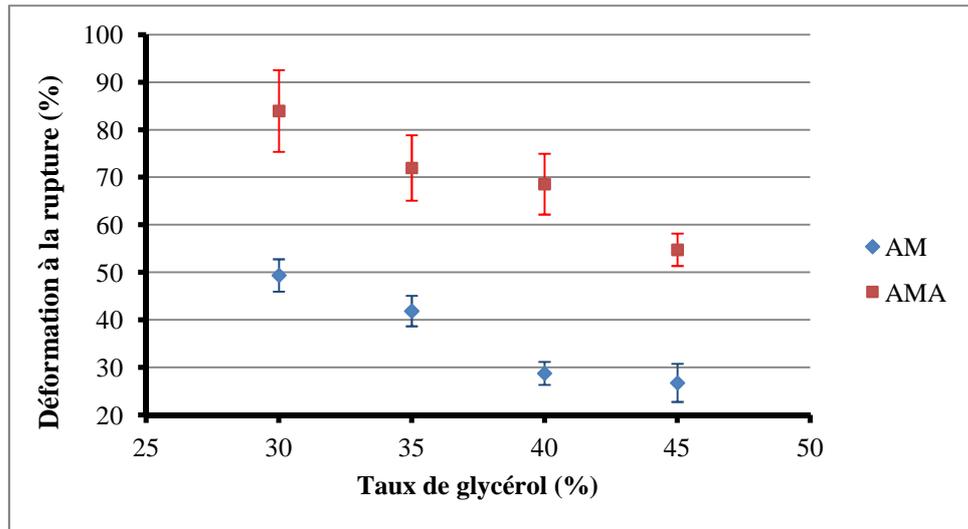


Figure 3-9 : Influence de la concentration de glycérol sur la déformation à la rupture

Le module de Young des films a diminué de  $(46,3 \pm 4,6)$  MPa et  $(33,0 \pm 3,2)$  MPa à  $(14,0 \pm 1,1)$  MPa et  $(10,9 \pm 0,5)$  MPa pour les films AM-q et AMA-q respectivement. En se référant à la littérature (Arvanitoyannis, 1999 ; Arvanitoyannis et *al.*, 1997 ; Arvanitoyannis et *al.*, 1998), les propriétés mécaniques des films à base de biopolymères plastifiés ont toujours été fortement influencées par le plastifiant. Ceci s'explique par le fait qu'aux concentrations élevées de plastifiant, les films à base de biopolymères ont une faible cristallinité, ce qui conduit à une diminution significative des propriétés mécaniques.

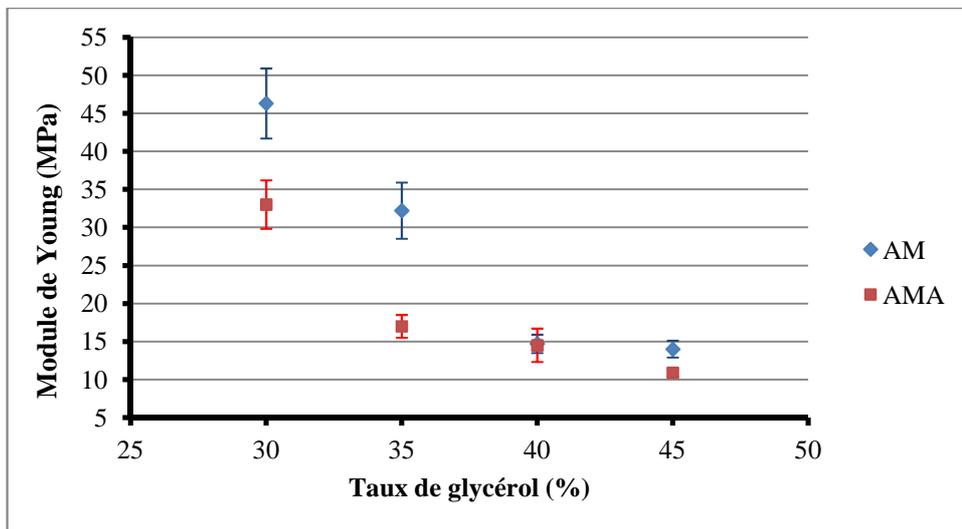


Figure 3-10 : Influence de la concentration de glycérol sur le module de Young.

Le module de Young des films AMA-q est inférieur à celui des films AM-q, quelle que soit la concentration de glycérol mais ces derniers films présentent des valeurs de la déformation à la rupture exceptionnellement bonnes par rapport à celles des films AM-q. A titre de comparaison, la plus petite valeur de la déformation à la rupture des films AMA-q  $[(54,8 \pm 3,8) \%$ ] est supérieure à la plus grande déformation à la rupture des films AM-q  $[(49,4 \pm 3,4) \%$ ]. La différence de valeurs des propriétés mécaniques des films AM-q et AMA-q pourrait s'expliquer par la différence de taux d'amylose des amidons constituant ces films. Alves et *al.* (2007) ont montré qu'à concentration de glycérol constante, lorsque le taux d'amylose de l'amidon augmente, la contrainte à la rupture et le module de Young des films correspondants augmentent alors que leur déformation à la rupture diminue. Les films AMA-q étant élaborés à partir d'un amidon à faible taux d'amylose, présentent à la même concentration de glycérol, de faibles propriétés mécaniques que les films AM-q, qui eux sont élaborés à base d'amidon à taux d'amylose élevé.

### **3 Caractérisation des particules minérales**

#### **3.1 Caractérisation des nanocristaux de zéolithe Bêta**

Le diffractogramme de rayons X des nanocristaux ainsi synthétisé est bien caractéristique du type structural \*BEA (figure 3-11) (Lauridant et *al.*, 2012). L'élargissement des pics est non seulement dû à la petite taille des cristaux mais aussi au fait qu'il s'agit d'une structure cristalline désordonnée formée de plusieurs polymorphes. D'après l'allure du diffractogramme, il est d'ailleurs possible de déterminer la proportion de chaque polymorphe dans notre matériau, soit 60% de polymorphe B et 40% de polymorphe A. La structure cristalline désordonnée de la zéolithe Bêta rend difficile l'utilisation de la formule de Scherrer pour déterminer la taille des cristaux. Les contraintes de microdistorsions du réseau cristallin doivent en effet être prises en compte et le calcul a lieu à partir de pics de diffraction positionnés à  $2\theta > 25^\circ$ , pics peu nombreux et de faible intensité sur le diffractogramme étudié. La taille des nanocristaux est donc déduite du cliché par microscopie électronique à transmission sur lequel des cristallites d'environ 50-150 nm sont observées (figure 3-12). Ce résultat est confirmé par la diffusion dynamique de la lumière (figure 3-13) réalisée sur la suspension colloïdale à pH = 8. La distribution en taille de ces nanocristaux est unimodale et relativement étroite avec une taille moyenne de 140 nm.

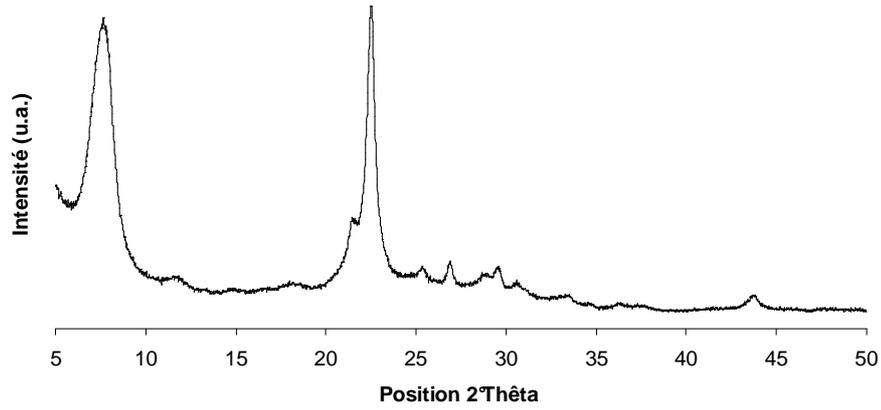


Figure 3-11 : Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de zéolithe Bêta (non calcinés) utilisés comme charge de renfort

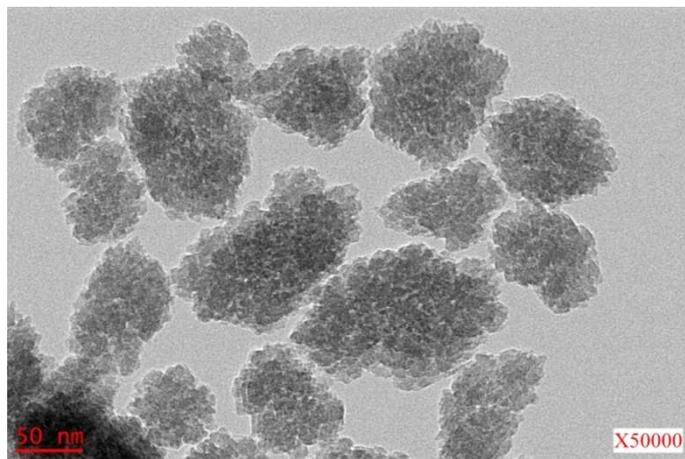


Figure 3-12 : Images MET des nanocristaux de zéolithe Bêta

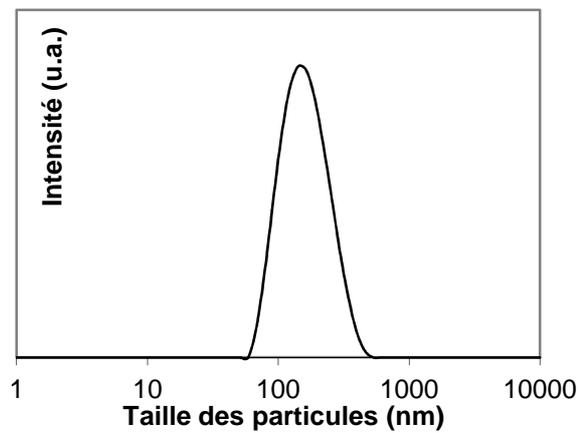


Figure 3-13 : Distribution en taille des nanocristaux de zéolithe (non lyophilisés) obtenue par diffusion dynamique de la lumière.

### 3.2 Caractérisation de la beidellite-Na

Les cristaux de beidellite-Na ont été synthétisés selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 2 (paragraphe 2.3) à partir d'une solution ayant la composition molaire :  $1\text{SiO}_2$ ;  $0,36\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $0,14\text{NaF}$ ;  $0,1\text{HF}$ ;  $48\text{H}_2\text{O}$ . Ces cristaux ont été caractérisés par DRX (figure 3-14) afin de vérifier leur cristallinité, de déterminer l'épaisseur moyenne des feuillets.

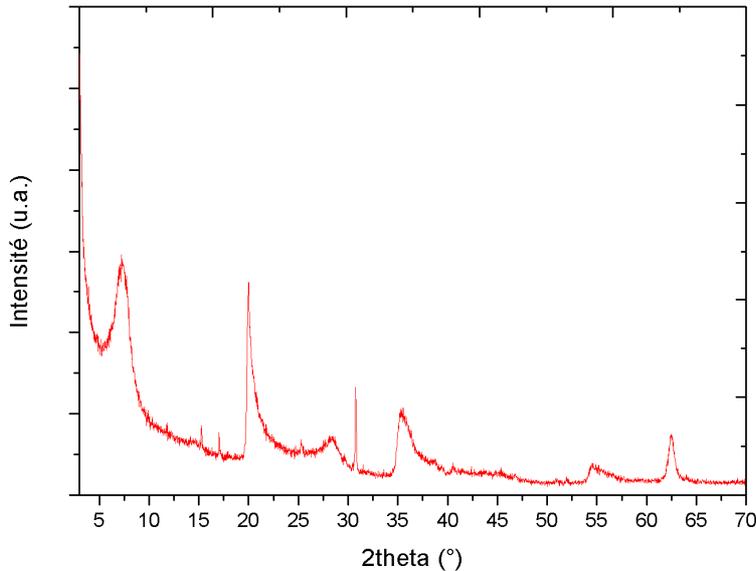


Figure 3-14 : Diffractogramme de rayons X de la beidellite-Na

La beidellite synthétisée est parfaitement cristallisée (figure 3-14). La première réflexion correspond à la réflexion sur les plans (001) et la périodicité  $d_{001}$  est de 1,23 nm, ce qui est conforme aux travaux de Brendlé (1996) qui situe cette périodicité entre 1,22 et 1,25 nm pour les beidellites-Na. Sachant que la distance inter-réticulaire  $d_{001}$  est égale à la somme de l'espace interfoliaire et de l'épaisseur des feuillets – 0,96 nm dans le cas de la beidellite (Brendlé, 1996) – l'on peut en déduire que l'espace entre les feuillets de beidellite est de 0,27 nm.

### 4 Caractérisation des films renforcés

Les principaux inconvénients des films amylicés biodégradables, par rapport aux films à base de polymères conventionnels, sont leur caractère hydrophile et leurs mauvaises propriétés mécaniques. Afin de remplacer les polymères conventionnels par des biopolymères, ces inconvénients doivent être contournés. En effet, selon les applications visées, on peut avoir besoin des propriétés spécifiques telles que la rigidité, la souplesse, la

force. Afin de contourner ces inconvénients, nous avons choisi d'incorporer dans la matrice d'amidon des particules de zéolithe Bêta et de beidellite-Na et d'étudier l'effet de leur incorporation sur les propriétés barrières à l'eau et mécaniques des films résultants.

Tous les films élaborés dans cette section l'ont été à base d'amidon de manioc amer (*M. Esculenta*) et plastifiés avec le même taux de glycérol (30 %). Nous avons élaboré :

- Des films plastifiés et renforcés par des nanocristaux de zéolithe Bêta lyophilisés et non calcinés (AMBL-p) ;
- Des films plastifiés et renforcés par des nanocristaux de zéolithe Bêta non lyophilisés (AMBNL-p) ;
- Des films plastifiés et renforcés par des cristaux de beidellite-Na (AMB-p).

Les taux de charge de renfort utilisés, exprimés en g de charge pour 100 g d'amidon sec, quel que soit le type de films élaborés, sont de 1, 2 et 4 % (m/m).

#### 4.1 Caractéristiques des gels

Les différents films sont issus de gels obtenus par application de la méthode générale d'élaboration des films présentée au chapitre 2 (paragraphe 2-4). L'aspect physique du film dépend de l'aspect du gel dont il est issu. Tous les gels de synthèse initiaux sont acides, les plus acides étant ceux contenant des cristaux de beidellite-Na. Ceci s'explique par le fait que le gel d'amidon est acide et les cristaux de beidellite sont synthétisés dans un milieu acide aussi. Le gel le moins acide est celui contenant des nanocristaux de zéolithe Bêta non lyophilisés et ceci s'explique par le pH basique de la suspension colloïdale utilisée comme source de nanoparticules de zéolithes BEA. Le gel est donc obtenu à partir du mélange d'une solution légèrement basique (suspension colloïdale,  $\text{pH} \approx 8$ ) et d'une solution acide (gel d'amidon,  $\text{pH} \approx 5$ ) d'où son pH légèrement supérieur aux pH des autres gels.

Code du film	Aspect du gel	pH du gel
AMB-p	Laiteux	4,5 – 5
AMBL-p	Laiteux	5,5 – 6
AMBNL-p	Incolore	5,5 – 6,5
AM	Incolore	5 – 5,5

Tableau 3-5 : Caractéristiques des gels

## 4.2 Morphologie des films

### 4.2.1 Aspect visuel et épaisseur des films

Les films obtenus à partir d'une dispersion d'amidon de 5% avec 30% de glycérol, renforcés par des particules minérales sont souples et autonomes (sans support). Ceux renforcés avec les cristaux de beidellite-Na ou les nanocristaux de zéolithe Bêta non lyophilisés sont transparents alors que ceux renforcés avec les nanocristaux de zéolithe Bêta lyophilisés sont translucides, quelle que soit la concentration en charge (figure 3-15a et b).

Taux de charge (%)	Epaisseur des films ( $\mu\text{m}$ )		
	AMB-p	AMBL-p	AMBNL-p
1	$195,7 \pm 15,9$	$191,0 \pm 13,7$	$147,5 \pm 17,7$
2	$185,1 \pm 13,2$	$197,4 \pm 14,5$	$176,4 \pm 14,7$
4	$168,1 \pm 12,2$	$197,4 \pm 18,1$	$176,4 \pm 15,8$

Tableau 3-6 : Epaisseur des films

L'épaisseur des films varie de ( $168,1 \pm 12,2$ ) à ( $195,7 \pm 15,9$ )  $\mu\text{m}$  pour les films AMB-p ; de ( $191,0 \pm 13,7$ ) à ( $197,4 \pm 18,1$ )  $\mu\text{m}$  pour les films AMBL-p et de ( $147,5 \pm 17,7$ ) à ( $176,4 \pm 15,8$ )  $\mu\text{m}$  pour les films AMBNL-p, les films AMBNL-p ayant la petite épaisseur quelle que soit le taux de charge.

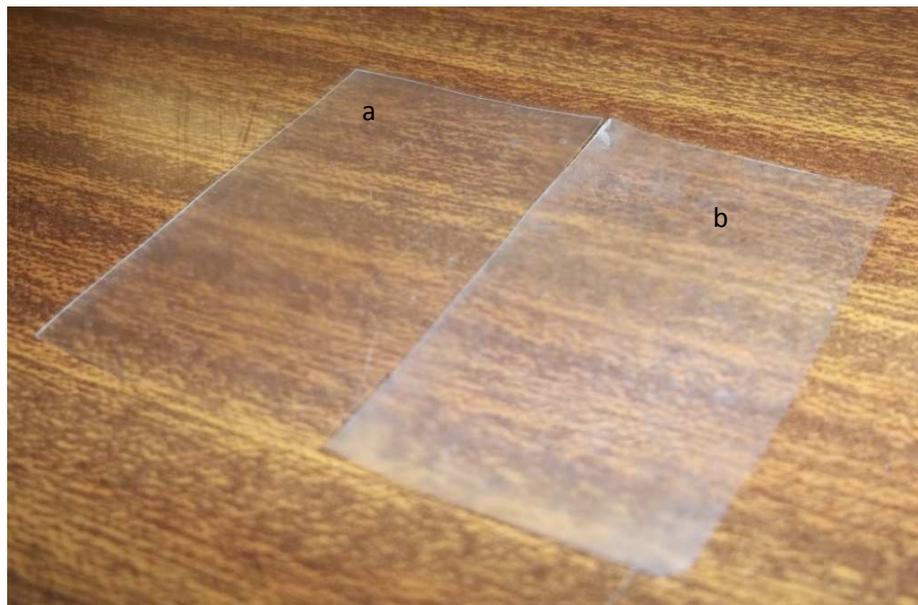


Figure 3-15 : Aspect visuel (a) des films AMB-p et AMBNL-p et (b) des films AMBL-p.

#### 4.2.2 Analyse par MEB de la surface des films

Les surfaces des différents films, explorées par microscopie électronique à balayage, sont semblables à celles représentées sur la figure 3-16. Cette figure permet de comparer les surfaces microscopiques avec un grossissement de 500 fois des films AMB-2 et AMB-4 (figure 3-16a et b). Il apparaît sur ces images que les cristaux de beidellite-Na sont dispersés uniformément dans la matrice d'amidon, ce qui est le cas des autres particules minérales. Aucune fissure, ni de zones lisses (absence de particules) ou de grands agglomérats de particules n'ont été observés. De plus, ces particules minérales sont totalement recouvertes par la matrice d'amidon.

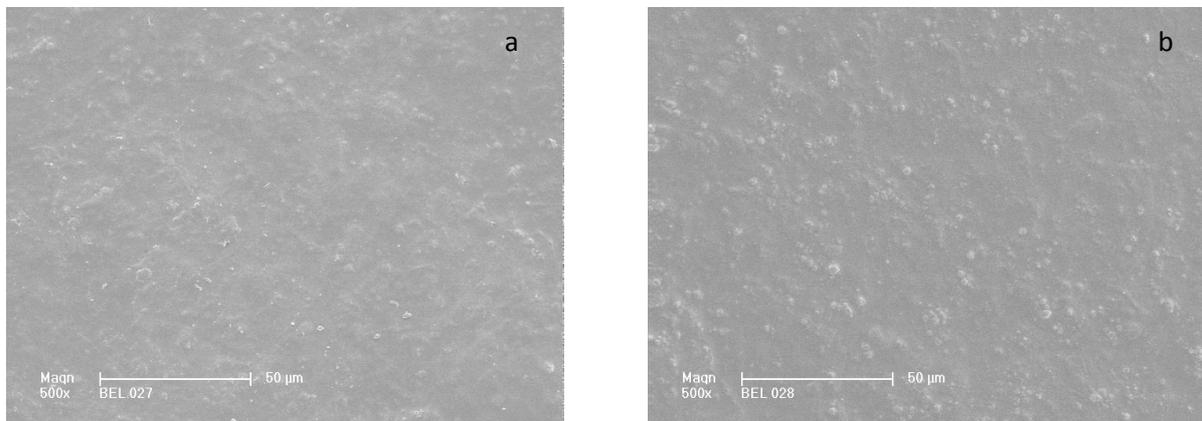


Figure 3-16 : Clichés MEB de la surface des films (a) AMB-2 et (b) AMB-4

#### 4.2.3 Analyse par MET des films

La bonne dispersion des particules minérales dans la matrice polymère d'amidon est confirmée par les images de microscopie électronique à transmission des films AMBNL-2 et AMB-4 (figure 3-17a et b). La figure 3-17 montre aussi que la taille nanométrique des particules de zéolithe Bêta est conservée dans les films et qu'il n'y a pas exfoliation des particules de beidellite-Na. Compte tenu de la taille des particules, nous pouvons dire qu'avec la zéolithe Bêta, nous avons obtenu des films nanocomposites alors qu'avec la beidellite-Na, nous avons obtenu des films composites conventionnels ou intercalés, les diffractogrammes de rayons X de ces films nous fixeront sur le type de films composites réellement obtenus.

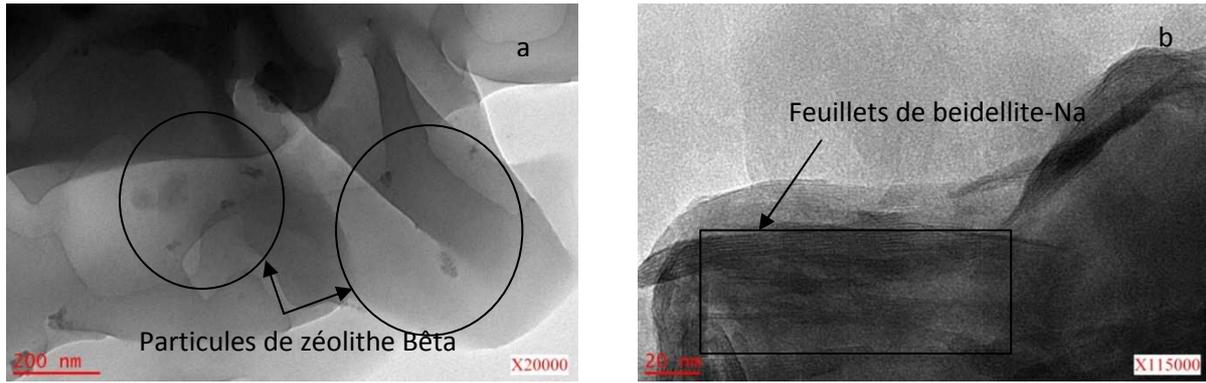


Figure 3-17 : Clichés MET (a) des films AMBNL-2 et (b) AMB-4

### 4.3 Diffractogrammes de rayons X des films renforcés

Dans cette étude, tous les échantillons ont été stockés dans des conditions contrôlées de température ( $22 \pm 1$ ) °C et d'humidité relative de ( $64 \pm 1$ ) % pendant au moins 48 h avant les tests de rayons X.

#### 4.3.1 Diffractogrammes de rayons X des films AMB-p (p = 1, 2 et 4)

La figure 3-18 représente les diffractogrammes de rayons X aux grands angles de la beidellite-Na, du film d'amidon de manioc vierge (sans charge renforçante), et des films composites AMB-p. Le diffractogramme de rayons X de la matrice d'amidon de manioc (figure 3-18a) présente des pics à  $2\theta = 5,8^\circ$  ;  $17,3^\circ$  ;  $19,8^\circ$  et  $22,1^\circ$ , qui sont caractéristiques de la structure cristalline de type B. Les diffractogrammes de rayons X des films composites montrent que l'incorporation des cristaux de beidellite-Na dans la matrice d'amidon n'a eu aucune influence sur le type cristallin des films obtenus mais a affecté leur taux de cristallisation. En effet, tous les films présentent une large bande dans la région comprise entre  $2\theta = 13^\circ$  et  $2\theta = 25^\circ$ . Ces larges bandes observées dans cette région reflètent que le taux de cristallisation des films diminue avec l'augmentation du taux de charge en particules minérales. En particulier pour des concentrations de beidellite-Na de 2 et de 4 %, les films correspondants (AMB-2 et AMB-4) sont presque amorphes, l'intensité du pic à  $2\theta = 17,3^\circ$  ayant fortement décru.

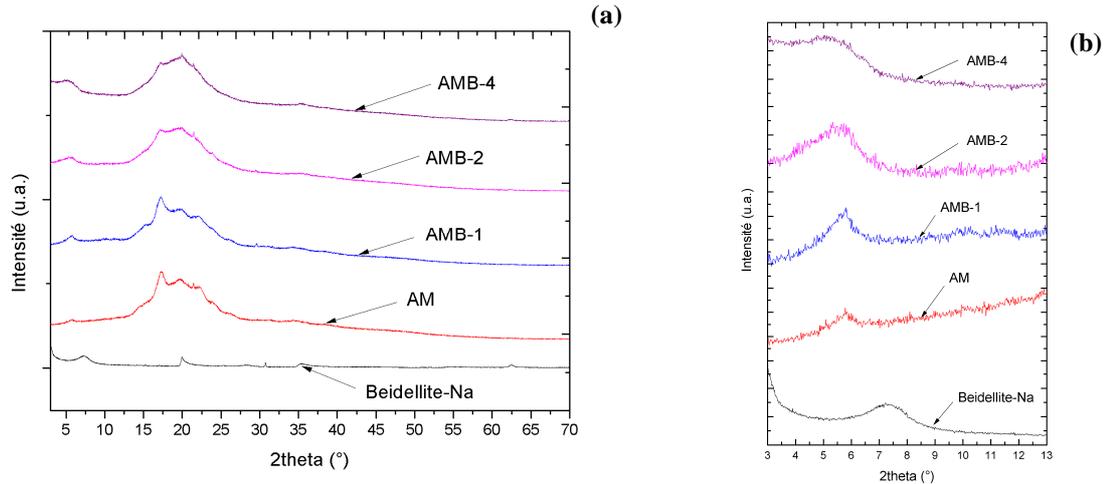


Figure 3-18 : Diffractogrammes de rayons X, de bas en haut, de la beidellite-Na, du film d'amidon témoin (AM), et des films composites AMB-1, AMB-2 et AMB-4 dans l'intervalle : (a)  $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$  et (b)  $3^\circ < 2\theta < 13^\circ$ .

Cette diminution du taux de cristallisation des films composites peut être expliquée par le fait qu'en raison de leur petite taille, les cristaux de beidellite-Na ont pu facilement s'insérer entre les chaînes macromoléculaires d'amidon et former des liaisons hydrogène avec l'amidon de manioc, ce qui a restreint la mobilité des chaînes polymères et a conduit à un ralentissement considérable de la recristallisation de l'amidon de manioc (Wu *et al.*, 2009).

Le diffractogramme de rayons X de la beidellite-Na présente un pic unique à  $2\theta = 7,2^\circ$ , correspondant à la famille de plans (001) ayant une distance inter-réticulaire  $d_{001} = 1,23$  nm (Brendlé, 1996). Quel que soit le taux de charge de la beidellite-Na dans les films renforcés, le pic (001) est large et décalé vers des petits angles ( $2\theta \approx 5,8^\circ$ ) par rapport à la beidellite-Na pure (figure 3-18b). L'élargissement du pic de diffraction de rayons X indique que le réseau cristallin est devenu imparfait. Celui-ci est causé soit par des cristaux de petite taille ou par la présence d'une grande quantité de défauts du réseau cristallin (Ungar, 2004). La valeur calculée de la distance inter-réticulaire de la beidellite-Na dans les films composites est proche de 1,52 nm, indiquant que des molécules de glycérol et/ou d'amidon se sont insérées dans les galeries de la beidellite-Na. Ceci est attribué à l'interaction globale entre l'amidon hydrophile et le glycérol, ce qui peut faciliter la pénétration du polymère dans les espaces interfoliaires de la beidellite-Na (Chiou *et al.*, 2007). En tenant compte des caractéristiques des cristaux de beidellite-Na (paragraphe 4-3 du présent chapitre), l'espace interfoliaire des cristaux de beidellite-Na dans les films composites est de 0,56 nm. Cet espace est plus grand que celui occupé par les molécules de glycérol (0,4796 nm) (Liu *et al.*, 2009)

mais plus petit que celui occupé par les molécules de maltodextrine (0,6575 nm) (Liu *et al.*, 2009), donc des molécules d'amidon. Il est donc plus probable que l'élargissement et le décalage du pic de diffraction (001) soient dus à l'intercalation des molécules de glycérol dans les galeries de la beidellite-Na, comme l'ont observé Wilhelm *et al.* (2003a) et Liu *et al.* (2009) en travaillant avec la montmorillonite comme charge renforçante. Liu *et al.* ont en outre observé le phénomène d'intercalation en l'absence de glycérol, en mélangeant l'amidon et la montmorillonite et ceci malgré un espace interfoliaire plus petit que la taille des molécules d'amidon.

La diffraction de rayons X est une méthode efficace d'investigation de l'existence de l'intercalation ou de l'exfoliation des argiles. Les résultats de diffraction de rayons X des films composites élaborés au cours de nos travaux indiquent que l'état de nanocomposite n'a pas été obtenu dès lors que la formation d'une structure exfoliée se traduit généralement par une délamination et une perte complète d'ordre de l'argile. Le phénomène d'exfoliation est souhaitable dans la mesure où elle permet une amélioration significative des propriétés des films nanocomposites, en particulier des propriétés mécaniques. Cependant, dans la pratique, en fonction de l'application visée, l'on peut souhaiter élaborer des composites conventionnels, des composites intercalés ou des nanocomposites exfoliés.

#### 4.3.2 Diffractogrammes de rayons X des films AMBL-p et AMBNL-p

Les figures 3-19 et 3-20 montrent les diffractogrammes de rayons X obtenus pour l'amidon de manioc renforcé avec des nanocristaux de zéolithe Bêta lyophilisés ou non lyophilisés, respectivement. Compte tenu de la taille des particules incorporées dans la matrice d'amidon, des films nanocomposites ont été obtenus.

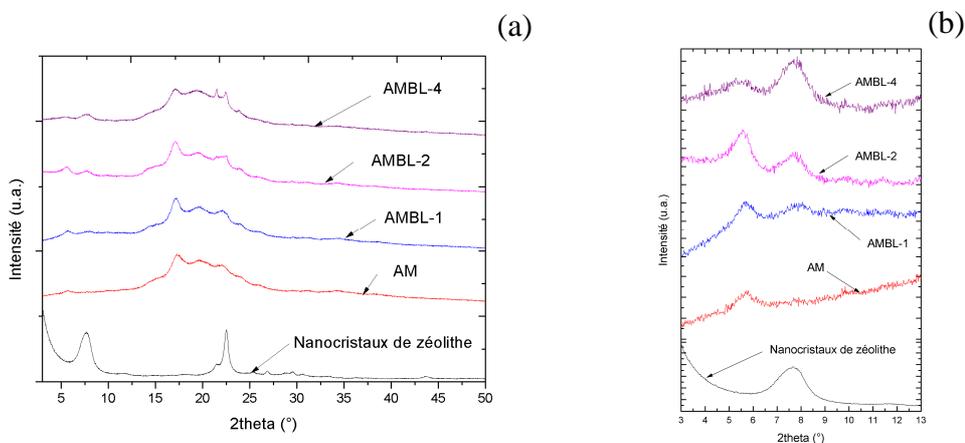


Figure 3-19 : Diffractogrammes de rayons X, de bas en haut, des nanocristaux de zéolite Bêta, du film d'amidon témoin (AM), et des films nanocomposites AMBL-1, AMBL-2 et AMBL-4 dans l'intervalle : (a)  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$  et (b)  $3^\circ < 2\theta < 13^\circ$ .

L'incorporation de nanocristaux de zéolithe Bêta, lyophilisés ou non, dans la matrice d'amidon n'a eu aucune influence sur le type cristallin des films résultants, mais elle a affecté leur degré de cristallisation, en particulier pour les films AMBNL-p. Comme dans le cas des films composites AMB-p, tous les films nanocomposites AMBL-p et AMBNL-p présentent une large bande dans la région comprise entre  $2\theta = 13^\circ$  et  $2\theta = 25^\circ$ . Ces larges bandes observées dans cette région reflètent le faible taux de cristallisation des films renforcés. En effet, L'intensité du pic de diffraction à  $2\theta = 17,3^\circ$  diminue, en particulier pour un taux de charge en zéolithe Bêta de 4%. Comme nous l'avons expliqué plus haut pour la cristallisation des films composites AMB-p, les nanocristaux de zéolithe Bêta, en raison de leur petite taille, ont pu facilement s'insérer entre les chaînes macromoléculaires d'amidon et former des liaisons hydrogène avec l'amidon de manioc, ce qui a restreint la mobilité des chaînes polymères et a conduit à un ralentissement considérable de la recristallisation de l'amidon de manioc (Wu et *al.*, 2009).

La taille des nanocristaux de zéolithe Bêta non lyophilisés pourrait aussi expliquer le fait que les films nanocomposites AMBNL-p soient moins bien cristallisés que les films nanocomposites AMBL-p comme observé sur les figures 3-19 et 3-20. En effet, lors de la lyophilisation des nanocristaux de zéolithe Bêta, certains agrégats irréversibles de particules se forment. Les nanocristaux de zéolithe Bêta non lyophilisés (plus petits que les nanocristaux lyophilisés) s'inséreraient donc plus facilement entre les chaînes d'amidon que les nanocristaux de zéolithe Bêta lyophilisés, d'où le taux de cristallisation moindre des films correspondants. L'un des principaux pics de diffraction des nanocristaux de zéolithe Bêta ( $2\theta = 7,6^\circ$ ) peut être observé à partir d'une concentration de charge de 1% sur les DRX des films nanocomposites AMBL-p (figure 3-19b), alors que ce pic est à peine perceptible pour la même concentration de charge sur les DRX des films nanocomposites AMBNL-p (figure 3-20b).

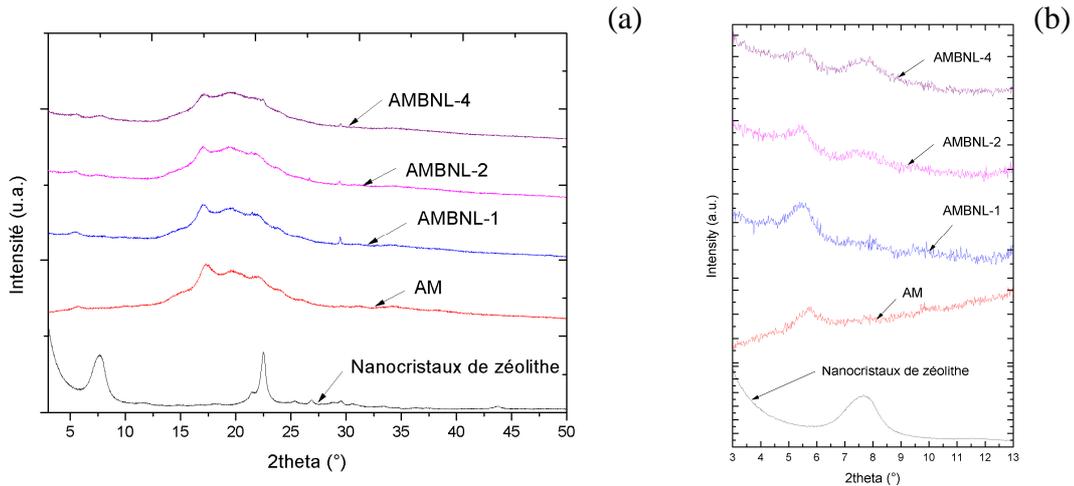


Figure 3-20 : Diffractogrammes de rayons X, de bas en haut, des nanocristaux de zéolite Bêta, du film d'amidon témoin (AM), et des films nanocomposites AMBNL-1, AMBNL-2 et AMBNL-4 dans l'intervalle : (a)  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$  et (b)  $3^\circ < 2\theta < 13^\circ$ .

#### 4.4 Propriétés barrières à la vapeur d'eau des films renforcés

##### 4.4.1 Teneur en eau des films renforcés

Les résultats de la teneur en eau à l'équilibre du film vierge et des films composites et nanocomposites biodégradables à base d'amidon de manioc, déterminés dans les conditions de température de  $(21 \pm 1)^\circ$  et d'humidité relative de  $(64 \pm 2) \%$ , sont rassemblés dans le tableau 3-7.

Taux de charge (%)	Teneur en eau des films (%)		
	AMB-p	AMBL-p	AMBNL-p
0	$11,8 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,2$	$11,8 \pm 0,2$
1	$11,2 \pm 1,5$	$21,7 \pm 1,2$	$16,2 \pm 0,3$
2	$20,3 \pm 2,1$	$24,1 \pm 1,6$	$17,7 \pm 0,2$
4	$16,0 \pm 0,2$	$15,9 \pm 1,4$	$17,1 \pm 1,7$

Tableau 3-7 : Teneur en eau des films composites et nanocomposites

La valeur de la teneur en eau de ces différents films varie, lorsque le taux de charge passe de 1 à 4 %, de  $(11,2 \pm 1,5)$  à  $(20,3 \pm 2,1) \%$  pour les films AMB-p, de  $(15,9 \pm 1,4)$  à  $(24,1 \pm 1,6) \%$  pour les films AMBL-p et de  $(16,2 \pm 0,3)$  à  $(17,7 \pm 0,2) \%$  pour les films AMBNL-p. L'incorporation de charges minérales, quelles que soient leur nature et leur concentration, dans la matrice d'amidon a conduit à une augmentation de la teneur en eau des films

correspondants (Figure 3-21) ; ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Famá et *al.* (2006), travaillant sur les films d'amidon de manioc renforcés par la montmorillonite.

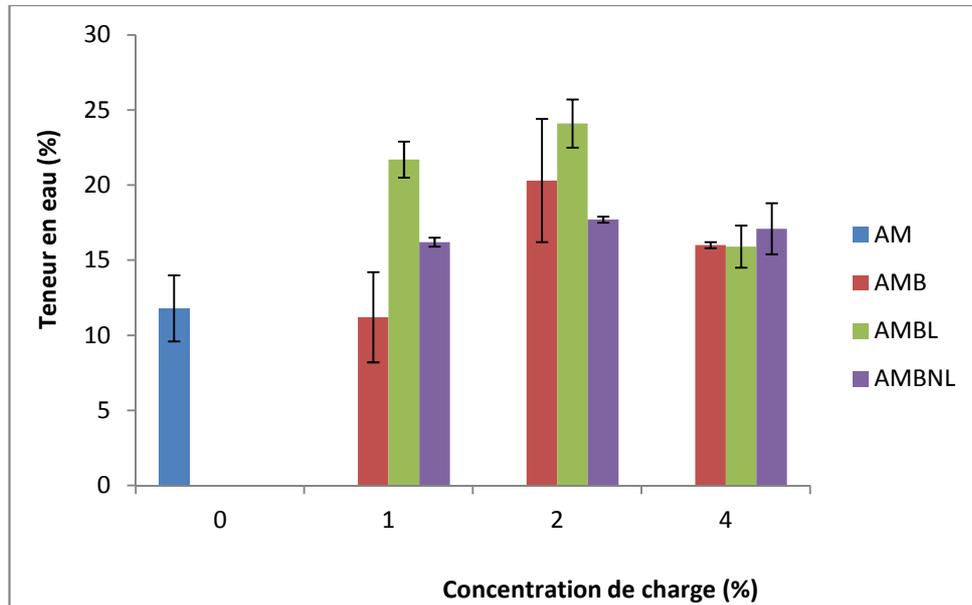


Figure 3-21 : Teneur en eau du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) chargés à 1, 2 et 4 %.

La teneur en eau à l'équilibre des films composites et nanocomposites augmente avec l'augmentation de la concentration de charge et atteint la saturation pour une concentration de charge de 2 %, ce qui peut être attribué au nombre croissant de groupes  $-OH$  disponibles qui interagissent avec les molécules d'eau (Wu et *al.*, 2009). Toutes les valeurs de la teneur en eau à l'équilibre des films composites et des films nanocomposites élaborés sont plus grandes que celle du film témoin.

Il est connu que l'augmentation de la phase cristalline d'un matériau semi-cristallin est fortement liée à la diminution de sa teneur en eau (Chang et *al.*, 2000). Comme conséquence, la diminution de la fraction cristalline avec l'augmentation de la concentration de la charge minérale observée sur nos échantillons (paragraphe 4-3 du présent chapitre) pourrait être la cause de cette tendance observée. L'augmentation de la teneur en eau est plus prononcée pour les films nanocomposites AMBL-p, en particulier aux taux de charge de 1 et de 2 % ; ce qui peut s'expliquer par le fait que lors de la lyophilisation des nanocristaux de zéolithe Bêta, quelques agrégats irréversibles de particules se forment. Ces agrégats présentent des espaces interparticulaires qui peuvent être utilisés comme zone de stockage et/ou comme chemin préférentiel de diffusion des molécules d'eau à travers ces films. Dans la matrice d'amidon,

les vides contenus dans ces agrégats de particules sont utilisés comme des voies de passage d'eau, d'où l'augmentation de la teneur en eau des films AMBL-p.

#### 4.4.2 Solubilité dans l'eau des films renforcés

Les résultats de la solubilité des films à l'eau, obtenus dans les conditions de température ambiante de 21 °C, sont contenus dans le tableau 3-8.

Taux de charge (%)	Solubilité dans l'eau des films (%)		
	AMB-p	AMBL-p	AMBNL-p
0	23,0 ± 0,5	23,0 ± 0,5	23,0 ± 0,5
1	23,2 ± 1,0	36,6 ± 0,8	23,6 ± 0,9
2	18,9 ± 1,2	35,6 ± 2,9	22,3 ± 0,7
4	20,8 ± 0,3	54,9 ± 2,2	20,9 ± 0,1

Tableau 3-8 : Solubilité dans l'eau des films renforcés

Comme nous l'avons dit plus haut, la solubilité dans l'eau est une propriété importante des films comestibles parce que certaines applications potentielles alimentaires peuvent exiger une bonne insolubilité dans l'eau afin d'améliorer l'intégrité du produit et la résistance à l'eau (Perez-Gago et Krochta, 1999). Toutefois, dans certains cas tels que l'encapsulation des produits alimentaires ou des additifs, il peut être bénéfique pour un film d'être soluble dans l'eau avant la consommation du produit ou par exemple pour contenir des portions pré-dosées devant être dissoutes dans l'eau ou dans la nourriture chaude (Gontard et *al.*, 1992).

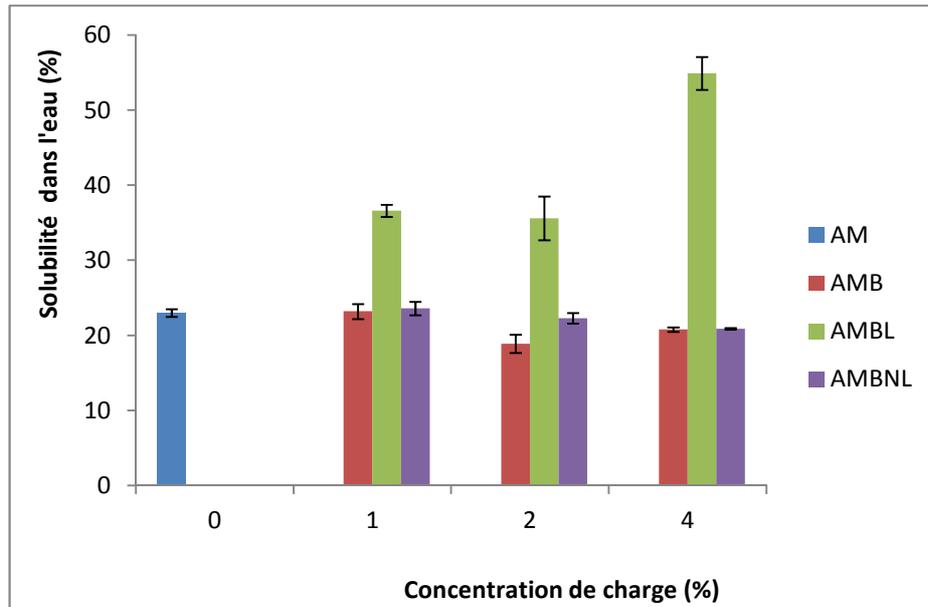


Figure 3-22 : Solubilité dans l'eau du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) chargés à 1, 2 et 4 %.

L'incorporation de charges minérales dans la matrice d'amidon n'a pas changé la solubilité dans l'eau des films correspondants (figure 3-22), excepté pour les films nanocomposites AMBL-p, dont la solubilité augmente avec l'augmentation de la concentration de charge. Cette solubilité est doublée pour un taux de charge en particules de 4 % comparée à celle du film vierge. Comme nous l'avons signalé plus haut, les agrégats irréversibles de particules formés lors de la lyophilisation des nanocristaux de zéolithe Bêta présentent des espaces interparticulaires qui peuvent être utilisés comme chemin préférentiel pour une meilleure diffusion des molécules d'eau à travers les films.

#### 4.4.3 Perméabilité à la vapeur d'eau des films renforcés

La fonction principale d'un emballage alimentaire est souvent d'éviter ou au moins de diminuer le transfert d'humidité entre l'aliment et l'atmosphère environnante, ou entre deux composants d'un produit alimentaire hétérogène, la perméabilité à la vapeur d'eau des films doit être aussi faible que possible (Gontard et *al.*, 1992).

Taux de charge (%)	Perméabilité à la vapeur d'eau des films ( $\times 10^{-10}$ g/m.s.Pa)		
	AMB-p	AMBL-p	AMBNL-p
0	$3,3 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$
1	$3,1 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$
2	$2,6 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,1$
4	$2,3 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$

Tableau 3-9 : Perméabilité à la vapeur d'eau des films renforcés

Le tableau 3-9 recense les résultats de la perméabilité à la vapeur d'eau des films composites et nanocomposites en fonction de la concentration de charge. Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau de ces films ont été déterminées dans les conditions de température ambiante de 21 °C et de gradient d'humidité relative de 100 % par application de la relation (2-13). Le gain de masse en eau par unité de temps ( $\delta m/\delta t$ ) du desséchant a été déterminé par régression linéaire (figure 3-23).

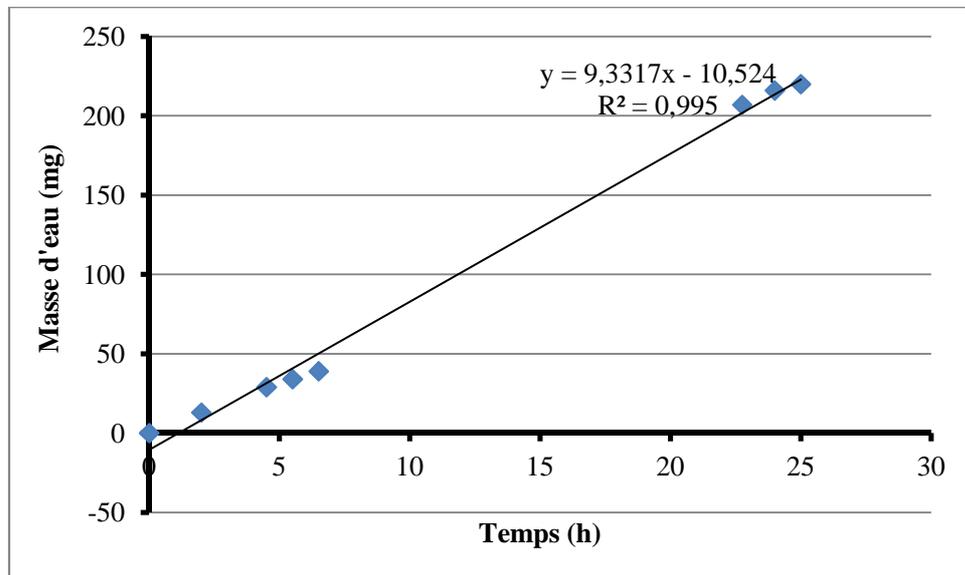


Figure 3-23 : Détermination par régression linéaire de la masse d'eau par unité de temps ( $\delta m/\delta t$ ) adsorbée sur le desséchant. Cas du film AMB-1, essai 1.

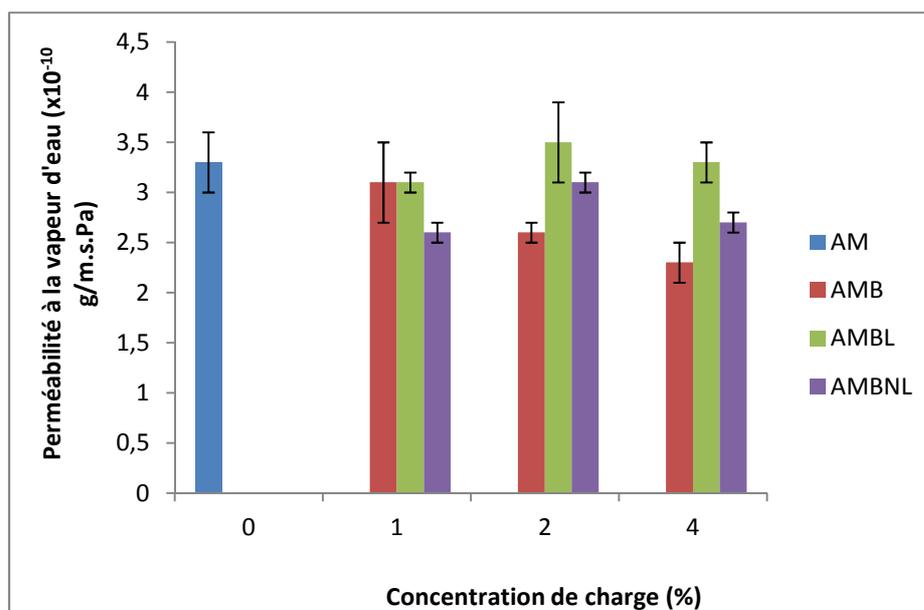


Figure 3-24 : Perméabilité à la vapeur d'eau du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) chargés à 1, 2 et 4 %.

Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau du film de contrôle, des films composites et nanocomposites varient de  $2,3 \times 10^{-10}$  à  $3,5 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa. L'incorporation de particules minérales dans la matrice d'amidon a induit une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau des films correspondants par rapport au film de contrôle, excepté pour les films AMBL-p. La diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau des films varie de 6 % pour les films AMB-1 et AMBL-1 et à 30,3 % pour le film AMB-4. Les cristaux de beidellite-Na ont été les plus efficaces dans la diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau des films, suivis des nanocristaux de zéolithe Bêta non-lyophilisés.

L'augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau des films AMBL-2 et AMBL-4 peut s'expliquer par la grande affinité avec les molécules d'eau et la présence, entre les agglomérats de particules de zéolithe, des interstices qui sont utilisés comme voies de passage de la vapeur d'eau. La diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau des films suite à l'incorporation des cristaux d'argile dans une matrice d'amidon a déjà été observée par d'autres chercheurs (Müller et al., 2011 ; Chivrac et al., 2010a). Ces auteurs ont attribué ce comportement aux chemins tortueux disponibles pour la diffusion de la vapeur d'eau. Selon Akbari et Bagheri (2007), les feuillets d'argile distribués dans une matrice d'amidon créent plusieurs couches parallèles et forcent les vapeurs d'eau de s'écouler à travers le film composite selon des chemins tortueux. Malgré le caractère partiellement hydrophile des nanocristaux de zéolithe Bêta, les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau des films

nanocomposites AMBNL-p sont inférieures à celle du film de contrôle, ce qui peut s'expliquer par le fait que les nanocristaux non-lyophilisés de zéolithe Bêta, contrairement à ceux initialement lyophilisés, ont été bien dispersés dans la matrice d'amidon, générant des chemins tortueux pour la diffusion de la vapeur d'eau et par conséquent induisant une diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau des films.

Une comparaison précise est difficile dès lors que les transferts de vapeur d'eau à travers des biofilms à base d'amidon sont fortement influencés par divers paramètres tels que l'origine botanique de l'amidon (Enrione et *al.*, 2007), les taux respectifs d'amylose et d'amylopectine (Phan et *al.*, 2005 ; Rindlav et *al.*, 1998), la cristallinité (Arvanitoyannis et *al.*, 1994 ; Mali et *al.*, 2006), le type et le taux de plastifiant (Enrione et *al.*, 2007 ; Zhang et Han, 2008 ; Tang et *al.*, 2008) et les conditions de stockage telles que l'humidité relative (Phan et *al.*, 2005). Néanmoins, par rapport aux films à base de polymères synthétiques, les biofilms composites et nanocomposites à base d'amidon de manioc élaborés dans le cadre de notre travail ont des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau plus grandes que celles des films à base du polyéthylène basse densité ( $0,0036 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) étudiés par Shellhammer and Krochta (1997). Toutefois, les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau de nos films sont inférieures à celles d'autres films à base de biopolymères tels que l'amidon de maïs cireux plastifié par le glycérol et renforcé par 2,5 % (par rapport à la masse sèche d'amidon) de nanocristaux d'amidon ( $6,8 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) (García et *al.*, 2011), l'amidon de pomme de terre plastifié par le glycérol et renforcé par 3 % de nanoparticule de chitine ( $4,1 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) (Chang et *al.*, 2010), l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par 2 % de nanoparticules de montmorillonite-Na ( $3,81 \times 10^{-10}$  g/m.s.Pa) (Souza et *al.*, 2012).

#### **4.5 Propriétés mécaniques des films renforcés**

Les performances mécaniques d'un matériau sont données par la résistance mécanique mesurée par la force ou la contrainte maximale à la rupture, le module d'élasticité exprimé par le module de Young et le caractère plastique exprimé par le pourcentage d'allongement qui représente la capacité du matériau à se déformer sans se déchirer. Les performances mécaniques de nos films, obtenues sur un dynamomètre MTS-20/M (Adamel Lhomargy, France), à une vitesse de sollicitation de 50 mm/min, dans une atmosphère conditionnée à une température de  $(21 \pm 1)$  °C et une humidité relative de  $(64 \pm 2)$  %, sont consignées dans le tableau 3-10.

Taux de charge	$\sigma$ (MPa)			$\varepsilon$ (%)			E (MPa)		
	AMB	AMBL	AMBNL	AMB	AMBL	AMBNL	AMB	AMBL	AMBNL
0	2,4	2,4	2,4	49,4	49,4	49,4	46,3	46,3	46,3
	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,2	0,2	0,2	9,4	9,4	9,4	12,0	12,0	12,0
1	2,2	2,6	2,0	56,6	35,7	99,4	36,4	66,1	17,7
	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,3	0,1	0,3	17,1	2,7	6,8	18,4	8,7	5,6
2	1,4	2,6	1,4	93,9	26,3	91,2	13,8	78,4	12,7
	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,2	0,2	0,1	7,4	4,1	12,4	2,8	11,2	2,7
4	1,9	2,2	1,5	116,1	26,2	89,3	17,6	53,1	15,7
	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	0,2	0,1	0,1	14,7	2,9	9,2	6,7	3,4	2,0

Tableau 3-10 : Propriétés mécaniques des films composites et nanocomposites.

L'étude du comportement mécanique en traction consiste à suivre l'allure des courbes contrainte-déformation ou force-allongement et à comparer le comportement en traction d'échantillons étudiés par rapport à un échantillon de référence. Les courbes force-allongement de nos échantillons sont représentées sur la figure 3-25. On remarque que le comportement des films est qualitativement quasi-identique. On distingue deux zones :

Zone 1 (partie linéaire): cette zone représente la zone élastique linéaire, dans laquelle un relâchement de la charge se traduit immédiatement par une récupération totale. D'après Oudet (1986), la déformation dans cette zone est probablement due à la déformation des angles de valence superposée aux mouvements de quelques chaînes du domaine amorphe. Dans cette zone, la contrainte et la déformation sont liées par la loi de Hooke.

Zone 2 : dans cette zone, on remarque un fléchissement de la force (contrainte) en fonction de l'allongement (déformation) dû à un début de rupture de liaisons intermoléculaires de type

hydrogène pour l'essentiel. Cette zone est qualifiée de zone de déformation plastique, où celle-ci y est permanente et un relâchement de la contrainte n'entraîne aucune recouvrance.

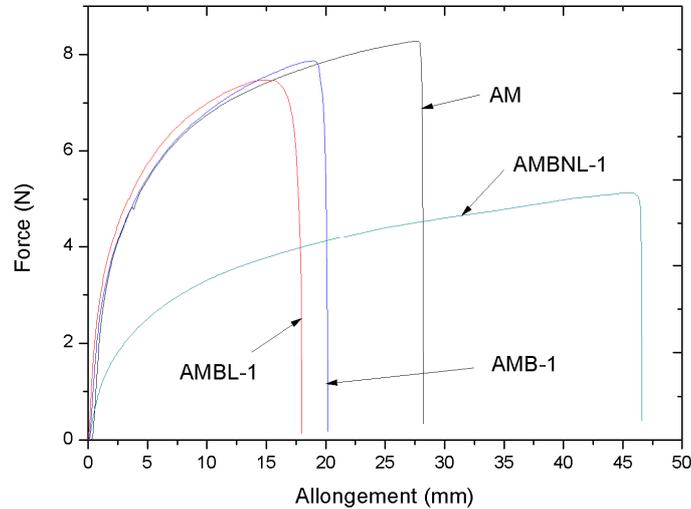


Figure 3-25 : Comportement en traction du film vierge (AM) et des films composites et nanocomposites chargés à 1 % (AMB-1, AMBL-1 et AMBNL-1).

La contrainte à la rupture, exprimée en MPa, représente la moyenne du rapport de la force à la rupture et la section initiale. En toute rigueur, la contrainte à la rupture devrait être le rapport entre la force à la rupture et la section à la rupture. Cependant, il ne nous est pas possible d'avoir accès à la section réelle au moment de la rupture. La valeur de la contrainte calculée à partir de la section initiale n'a donc pas la même signification classique de la contrainte. Néanmoins, ayant utilisé la même méthode pour tous les échantillons, la contrainte calculée avec la section initiale reste comparative.

Un emballage alimentaire nécessite généralement une résistance élevée avec une déformation correspondant à l'application visée. En général, un emballage alimentaire doit être un matériau indéformable pour assurer l'intégrité structurelle ou pour renforcer la structure des aliments, ou un film déformable pour d'autres applications (Gontard et *al.*, 1992).

Les figures 3-26, 3-27 et 3-28 représentent respectivement les variations de la contrainte à la rupture, du module initial et de la déformation des différents films en fonction du taux de charge en particules minérales.

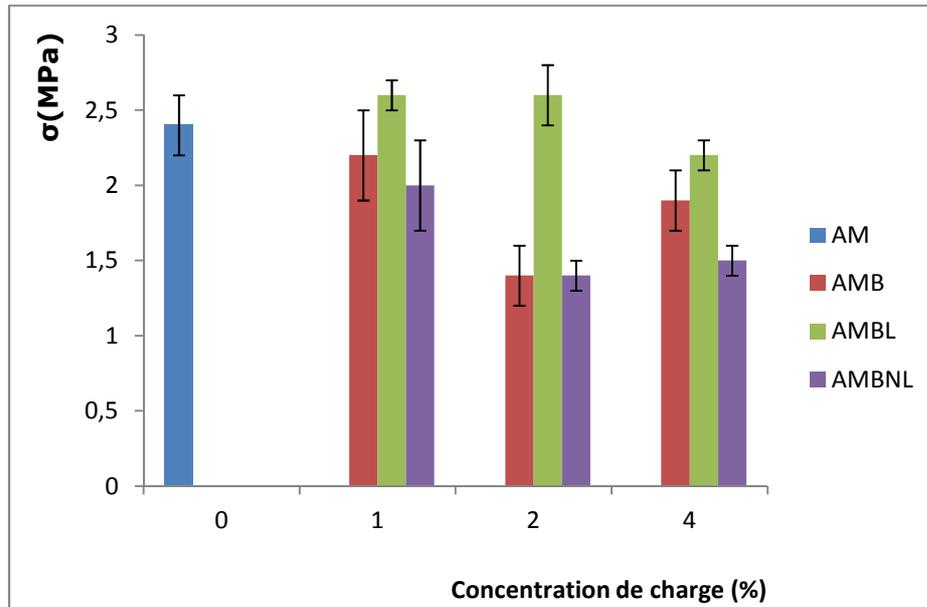


Figure 3-26 : Contrainte à la rupture du film de contrôle (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) chargés à 1, 2 et 4 %.

Par rapport au film vierge d'amidon de manioc, la contrainte à la rupture et le module initial des films nanocomposites AMBL-p augmentent avec l'augmentation du taux de charge en particules minérales. Par contre, la déformation à la rupture de ces films diminue. Ces films ont montré une remarquable amélioration de leurs propriétés mécaniques, en particulier leur module initial qui a connu une augmentation de 69,3 % par rapport au film vierge. Ce phénomène est généralement observé dans des systèmes nanocomposites et est attribué à l'état de dispersion des nano-charges et plus précisément aux interactions entre les nano-charges et les chaînes polymères. Ces interactions réduisent la mobilité des chaînes et ainsi améliorent la rigidité macroscopique du nanocomposite (Chivrac et *al.*, 2008).

Le comportement des films AMB-p et AMBNL-p est différent de celui des films AMBL-p. Lorsque la concentration de beidellite-Na ou de zéolithe non lyophilisée augmente, la contrainte à la rupture et le module initial diminuent pendant que la déformation à la rupture augmente, atteignant 116,1 % pour AMB-4. Nous observons ici un effet synergique apparent entre le plastifiant et la phase renforçante. Les films plastifiés en présence de la beidellite-Na ou de la zéolithe Bêta non lyophilisée se comportent comme des films contenant plus de plastifiant. Des tendances similaires sont reportées dans la littérature pour des films biodégradables à base d'amidon de manioc doux (Souza et *al.*, 2012), d'isolats protéiques de soja (Rhim et *al.*, 2005), d'amidon de pomme de terre (Rodríguez et *al.*, 2006).

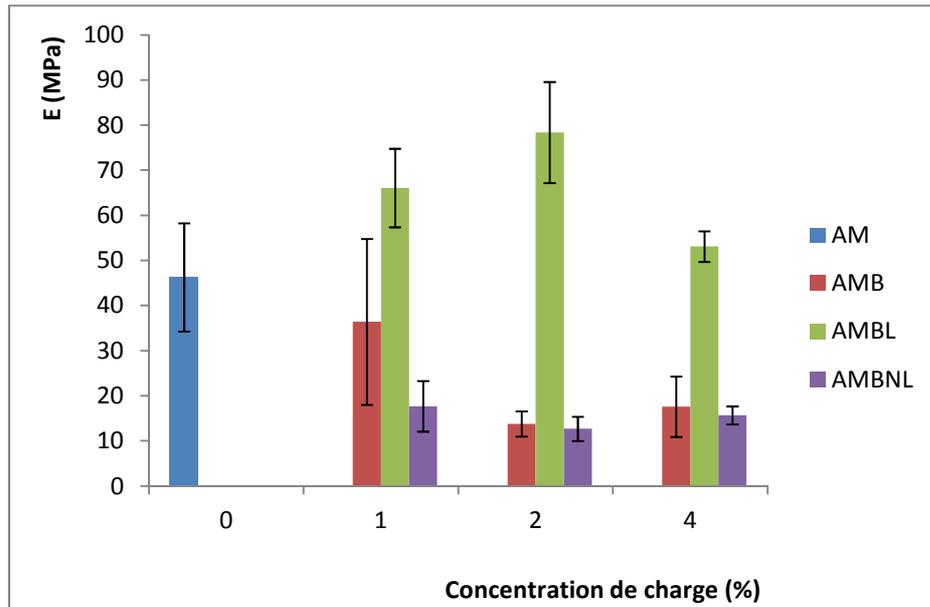


Figure 3-27 : Module de Young du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) chargés à 1, 2 et 4 %.

Le résultat des films AMB-p et AMBNL-p n'était pas attendu. Généralement, l'incompatibilité entre les particules de renfort et la matrice polymérique dans un matériau composite provoque une diminution significative de la contrainte due à la faible adhésion interfaciale entre la phase renforçante et la matrice. Mais dès lors que les nanocristaux de zéolithe Bêta lyophilisés ont permis d'améliorer les propriétés mécaniques des films AMBL-p, une autre explication possible de ce résultat peut être que les cristaux de beidellite-Na et de zéolithe Bêta non lyophilisés se placeraient entre les chaînes d'amidon, juste comme le glycérol, augmentant ainsi la mobilité des chaînes et améliorant l'effet plastique initial (Rhim et *al.*, 2005).

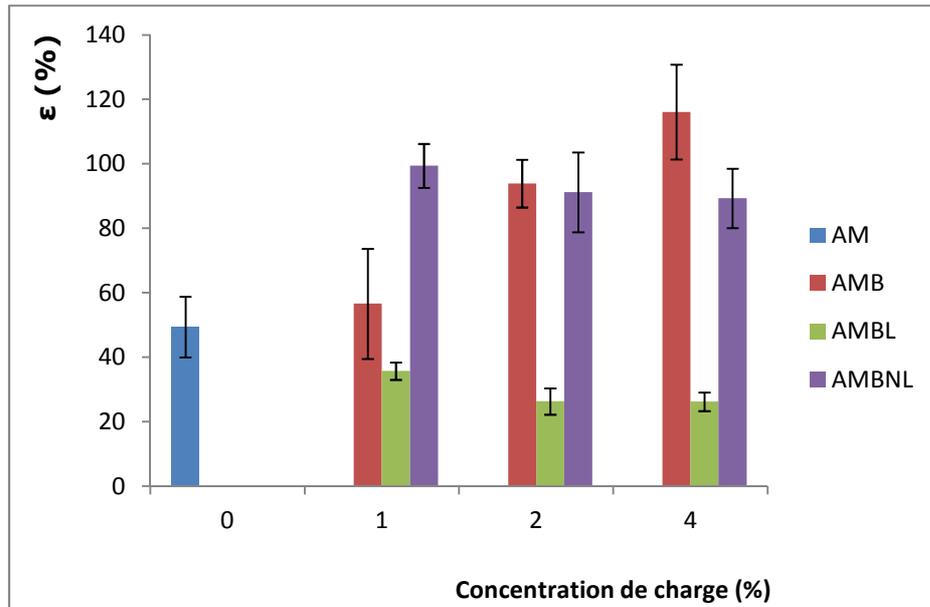


Figure 3-28 : Déformation à la rupture du film vierge (AM, 0 %) et des films composites et nanocomposites d'amidon (AMB, AMBL et AMBNL) chargés à 1, 2 et 4 %.

**CONCLUSION**

---

**ET**

**PERSPECTIVES**

Le travail de cette thèse a porté sur l'élaboration et la caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc. Le premier objectif était d'utiliser des matériaux issus de la biomasse, en l'occurrence l'amidon de manioc, pour élaborer de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement de sorte qu'après leur utilisation, ils se dégradent rapidement de façon naturelle. Les principaux inconvénients des matériaux amylicés sont leur caractère hydrophile et leurs faibles propriétés mécaniques. Afin de contourner ces inconvénients et d'améliorer les propriétés barrières à l'eau et mécaniques des biofilms, nous avons incorporé dans la matrice d'amidon des charges minérales bidimensionnelle (2D) et tridimensionnelle (3D), ce qui constituait le deuxième objectif de ce travail.

Dans la première partie de ce travail, nous avons extrait des tubercules de manioc, l'amidon qui a servi de principale matière première pour cette étude et synthétisé les cristaux 2D de beidellite-Na et 3D de zéolithe Bêta. Nous avons caractérisé l'amidon et les cristaux minéraux du point de vue cristallin et morphologique.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous avons étudié les propriétés barrières à l'eau et mécaniques des biofilms à base d'amidon de manioc amer et d'amidon de manioc arbuste en fonction de la concentration de plastifiant, le glycérol. Nous avons montré que les films sont moins résistants à l'eau lorsqu'ils contiennent plus de plastifiant dans la mesure où la teneur en eau, la solubilité dans l'eau et la perméabilité à la vapeur des biofilms augmentent avec l'augmentation de la concentration du plastifiant. Le glycérol s'insère facilement entre les chaînes d'amidon et agit comme agent de rétention d'eau et empêche aussi la recristallisation de la matrice d'amidon d'où l'augmentation de la teneur en eau et de la solubilité dans l'eau des films. De plus, les propriétés mécaniques des biofilms sont fortement influencées par la concentration du glycérol. En effet, l'augmentation de la concentration du glycérol dans les biofilms entraîne la diminution de la résistance mécanique de ces derniers.

Dans la dernière partie de la thèse, nous avons réussi à incorporer dans la matrice d'amidon de manioc amer des charges de renfort minérales. Ainsi, nous avons renforcé des biofilms avec des cristaux de beidellite-Na (AMB-p), avec des nanocristaux de zéolithe Bêta lyophilisés (AMBL-p) et avec des nanocristaux de zéolithe Bêta non lyophilisés (AMBNL-p) avec des taux de charge de 1, 2 et 4 % (g/g d'amidon). Nous avons obtenu des biofilms nanocomposites (AMBL-p et AMBNL-p) et des biofilms composites intercalés (AMB-p).

Les biofilms AMBL-p ont connu une augmentation remarquable de leurs propriétés mécaniques, en particulier leur module initial. C'est un phénomène qui est dû à l'état de

dispersion de nano-charges et aux interactions matrice/renfort qui réduisent la mobilité des chaînes et améliorent la rigidité macroscopique des biofilms. Ainsi renforcé, l'amidon de manioc non alimentaire semble être un candidat très intéressant pour remplacer les emballages actuels à base de produits dérivés du pétrole.

Les biofilms AMBL-p et AMBNL-p ont connu une diminution remarquable de leur perméabilité à la vapeur d'eau. Les plaquettes de beidellite sodique et les nanocristaux de zéolithe Bêta non lyophilisés sont bien distribués dans la matrice d'amidon et forcent les vapeurs d'eau à s'écouler à travers le film selon des chemins tortueux. Toutefois, des études plus poussées sont nécessaires pour améliorer les propriétés mécaniques de ces biofilms.

Les perspectives de ce travail sont multiples :

- Renforcer les films plastifiés à base d'amidon de manioc arbuste avec les mêmes minéraux. Ces films ayant déjà montré de bonnes dispositions barrière à l'eau
- Renforcer les films plastifiés avec les cristaux de zéolithe Bêta lyophilisés et calcinés. En effet, la porosité des cristaux de zéolithe est occupée par de la matière organique (le structurant). La calcination de ces cristaux permettra de libérer cette porosité, dont les propriétés de piégeage de certaines molécules (certaines odeurs, l'humidité,...) pourraient être exploitées. Dans ces mêmes zéolithes calcinées, les cations sodiques compensant le déficit de charge dû à la présence de l'aluminium dans la charpente peuvent être avantageusement échangés par d'autres cations métalliques ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,...) pour conférer aux zéolithes ainsi qu'aux films composites des propriétés antibactériennes.
- Etudier la perméabilité des films ainsi renforcés par des cristaux de zéolithe Bêta calcinés à certains gaz tels que le dioxygène ( $\text{O}_2$ ), l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) et le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). Dès lors que la fonction principale d'un emballage alimentaire est souvent d'éviter ou au moins de diminuer le transfert de matière entre l'aliment et l'atmosphère environnante, ou entre deux composants d'un produit alimentaire hétérogène, des emballages contenant des particules de zéolithe pourraient empêcher que certaines odeurs se propagent dans l'atmosphère environnante

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Akbari, B. & Bagheri, R.** (2007). Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite. *European Polymer Journal*, 43, 782 – 788.
- Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A.A.** (2010). Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. *International journal of biological macromolecules*, 46(1),1–5.
- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., Magee T.R.A.** (2004). Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 297–307.
- Alves, V.D., Mali, S., Beléia, A. and Grossmann, M. V. E.** (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 941–946.
- Angellier, H.** (2005). Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites. Thèse de Doctorat. Université Joseph Fourier – Grenoble 1.
- Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dole, P. and Dufresne, A.** (2006). Thermoplastic starch-waxy maize starch nanocrystals nanocomposites. *Biomacromolecules*, 7, 531–539.
- Anglès, M.N. and Dufresne, A.** (2000). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 1. Structural analysis. *Macromolecules*, 33, 8344–8353.
- Anglès, M.N. and Dufresne, A.** (2001). Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: 2. Mechanical behavior. *Macromolecules*, 34, 2921–2931.
- Araujo-Farro, P.C, Podadera, G., Sobral, P.J.A. & Menegalli, F.C.** (2010). Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. *Carbohydrate Polymers*, 81, 839 – 848.
- Arvanitoyannis, I.** (1999). Totally and partially biodegradable polymer blends based on natural and synthetic macromolecules: preparation and physical properties and potential. *Journal of Macromolecular Science— Review of Macromolecular Chemistry and Physics*, C 39(2), 205–271.
- Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H. and Kawasaki, N.** (1998a). Biodegradable films made from low density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, 36, 89 –104.
- Arvanitoyannis, I., Nakayama, A. and Aiba, S.I.** (1998b). Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers*, 36, 105–119.
- Arvanitoyannis, I., Nakayama, A. et Aiba, S.** (1998c). Chitosan and gelatine based edible films: State diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*, 37, 371–382.
- Arvanitoyannis, I., Kolokuris, I., Nakayama, A., Yamamoto, N. et Aiba, S.** (1997). Physicochemical studies of chitosan-poly(vinyl alcohol) blends plasticized with sorbitol and sucrose. *Carbohydrate Polymers*, 34(1/2), 9–19.

- Arvanitoyannis, I., Kalichevsky, M., Blanshard, J. M. V. et Psomiadou, E.** (1994). Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from potato and rice starch conditioned at different relative humidities. *Carbohydrate Polymers*, 24(1), 1–15.
- ASTM.** (2005). Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Material. American Society for Testing and Materials, Philadelphia
- Avella, M., De Vlieger, J.J., Errico, M.E., Fischer, S., Vacca, P. & Volpe, M.G.** (2005). Biodegradable Starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, 93, 467 – 474.
- Avena-Bustillos, R.J. and Krochta, J.M.** (1993). Water vapor permeability of caseinate-based edible films as affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. *J. Food Sci.*, 58, 904–907.
- Averous, L.** (2008). Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In: Belgacem, N., Gandini, A, editors. Monomers, oligomers, polymers and composites from renewable resources. Oxford: Elsevier Limited Publication, p. 433–503.
- Averous, L. et Boquillon, N.** (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors. *Carbohydr. Polym*, 56, 111–22.
- Avérous, L. et Fringant, C.** (2001). Association between plasticized starch and polyesters: Processing and performance of injected biodegradable systems. *Polymer Engineering Science*, 40, 727–734.
- Avérous, L., Fringant, C. et Moro, L.** (2001). Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42(15), 6565-6572.
- Bailey, S.W.** (1980). Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee. *Clay Mineral*, 15, 85 – 93.
- Bewa, H.** (2006). Matériaux polymères biodégradables et applications, Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques.
- Baldwin, P.M., Adler, A.J., Davies, M.C. and Melia, C.D.** (1998). High resolution imaging of starch granule surfaces by atomic force microscopy. *Journal of Cereal Science*, 27, 255–256.
- Baldwin, E.A.** (1994). Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present and future. In: Edible Coatings and Films to Improve Food Quality (Krochta, J. M., Baldwin, E. A., and Nisperos-Carriedo, M. O., eds.), pp. 25–64. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA.
- Ball, S.G., van de Wal, M.H.B.J. and Visser, R.G.F.** (1998). Progress in understanding the biosynthesis of amylose. *Trends in Plant Science*, 3(12), 462-467.
- Banker, G.S.** (1966). Film coating, theory and practice. *Journal of Pharmaceutical Science*, 55, 81.
- Banks, W. and Greenwood, C.T.** (1975). Starch and its Components. Edinburgh (England): Edinburgh University Press.

- Biliaderis, C.G.** (1998). Structures and phase transitions of starch polymers. In: Walter, R.H., (Ed.), *Polysaccharide Association Structures in Foods*, Marcel Dekker, New York, 57–168.
- Biliaderis, C.G., Page, C.M., Maurice, T.J. and Juliano, B.O.** (1986). Thermal characterization of rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *J. Agric. Food Chem.*, 34(1), 6-14.
- Biot, J.B.** (1844). Note sur les phénomènes de polarisation produits à travers les globules féculacés. *C. R. Hebd. Scéances Ac. Sci.*, 18, 795-797
- Biquet B. and Labuza T.P.** (1988). Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. *J. Food Sci.*, 53(4), 989-998.
- Blanshard, J.M.V.** (1987). Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: Galliard, T., (Ed.), *Starch: Properties and Potential*, Wiley, Chichester, 16–54.
- Blazek, J., Salman, H., Rubio, A.L., Gilbert, E., Hanley, T. and Copeland, L.** (2009). Structural characterization of wheat starch granules differing in amylose content and functional characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 75(4), 705–711.
- Bogracheva, T.Y., Morris, V.J., Ring, S.G. and Hedley, C.L.** (1998). The granular structure of C-type pea starch and its role in gelatinisation. *Biopolymers*, 45, 323–332.
- Bogracheva, T.Y., Cairns, P., Noel, T.R., Hulleman, S., Wang, T.L., Morris, V.J., Ring, S.G. and Hedley, C.L.** (1999). The effect of mutant genes at the r, rb, rug3, rug4, rug5 and lam loci on the granular structure and physico-chemical properties of pea seed starch. *Carbohydrate Polymers*, 39, 303–314.
- Bordes, P., Pollet, E. and Avérous, L.** (2009). Nano-biocomposites : Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 32(2), 125 – 155.
- Brendlé, M.-J.** (1996). Elaboration de beidellites à piliers et d'hétérostructures préparées à partir de beidellites synthétisées en milieu acide et fluoré et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace.
- Brindley, G.W. and Brown, G.** (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society, London.
- Buléon, A., Colonna, P., Planchot, V. et Ball, S.** (1998). Starch granules: structure and biosynthesis. *International journal of biological macromolecules*, 23(2), 85–112.
- Buléon, A., Bizot, H., Delage, M. et Multon, J.** (1982). Evolution of crystallinity and specificity gravity of potato starch versus water ad- and desorption. *Starch-Stärke*, 32, 361-366.
- Buléon, A., Colonna, P. and Leloup, V.** (1990). Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Industries Alimentaires et Agro-Alimentaires*, 107(6), 515-532.
- Butler, B.L., Vergano, P.J., Testin, R.F., Bunn, J.M. et Wiles, J.L.** (1996). Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, 61, 953–955.

- Cairns, P., Bogracheva, T.Y., Ring, S.G., Hedley, C.L. and Morris, V.J.** (1997). Determination of the polymorphic composition of smooth pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 32, 275–282.
- Chandra, R. and Rustgi, R.** (1998). Biodegradable polymers. *Prog Polym Sci*, 23, 1273–335.
- Chang, P., Chea, P.B. & Seow, C.C.** (2000). Plasticizing – antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *Journal of Food Science*, 65 (3), 445 – 451.
- Chang, P.R., Jian, R., Yu, J. and Ma, X.** (2009). Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 80, 420 – 425.
- Chang, P.R., Jian, R., Zheng, P., Yu, J. and Ma, X.** (2010a). Preparation and properties of glycerol plasticized-starch (GPS)/cellulose nanoparticle (CN) composites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 301–305.
- Chang, R.P., Jian, R., Yu, J. et Ma, X.** (2010b). Starch-based composites reinforced with novel chitin nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 80, 420 – 425.
- Charles, A.L., Huang, T.C. and Chang, Y.H.** (2008). Structural analysis and characterization of a mucopolysaccharide isolated from roots of cassava (*Manihot esculenta* Crantz L.). *Food Hydrocolloids*, 22(1), 184–191.
- Chatakanonda, P., Varavinit, S. and Chinachoti, P.** (2000). Effect of crosslinking on thermal and microscopic transitions of rice starch. *Food Science and Technology*, 33, 276–284.
- Chatakanonda, P., Chinachoti, P., Sriroth, K., Piyachomkwan, K., Chotineeranat, S., Tang, H. and Hills, B.** (2003). The influence of time and conditions of harvest on the functional behaviour of cassava starch—a proton NMR relaxation study. *Carbohydrate Polymers*, 53(3), 233–240.
- Che, L., Li, D., Wang, L., Özkan, N., Chen, X.D. and Mao, Z.** (2008). Rheological properties of dilute aqueous solutions of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 74(3), 385–389.
- Cheetham, N.W.H. and Tao, L.** (1998). Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers*, 36, 277–284.
- Chen, Y., Cao, X., Chang, P.R. and Huneault, M.A.** (2008). Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 73(1), 8–17.
- Chiou, B.S., Wood, D., Yee, E., Imam, S.H., Glenn, G.M. et Orts, W.J.** (2007). Extruded starch-nanoclay nanocomposites: Effects of glycerol and nanoclay concentration. *Polymer Engineering and Science*, 47(11), 1898–1904.
- Chivrac F., Gueguen O., Pollet, E., Ahzi, S., Makradi, A. & Averous, L.** (2008). Micromechanical modeling and characterization of the effective properties of starch based nanocomposites. *Acta biomaterialia*, 4(6), 1707 – 1714.

**Chivrac, F., Pollet, E. and Avérous, L.** (2009). Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 67(1), 1 – 17.

**Chivrac, F., Angellier-Coussy, H., Guillard, V., Pollet, E. & Avérous, L.** (2010a). How does water diffuse in starch/montmorillonite nano-biocomposite materials? *Carbohydrate Polymers*, 82, 128 – 135.

**Chivrac, F., Pollet, E., Dole, P. & Avérous, L.** (2010b). Starch – based nano-biocomposites : Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. *Carbohydrate Polymers*, 79, 941 – 947.

**Chivrac, F., Pollet, E., Schmutz, M. and Avérous, L.** (2010c). Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays. *Carbohydrate Polymers*, 80, 145 – 153.

**Chung, Y-L., Ansari, S., Estevez, L., Hayrapetyan, S., Giannelis, E.P. and Lai, H-M.** (2010). Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 391 – 396.

**Cleven, R., Van den Berg, C. and van der Plas, L.** (1978). Crystal structure of hydrated potato starch. *Starch-Stärke*, 30(7), 223-228.

**Ciobanu, G.; Carja, G. and Ciobanu, O.** (2007). Preparation and characterization of polymer–zeolite nanocomposite membranes. *Materials Science and Engineering C*, 27, 1138–1140.

**Cosseron, A.F.** (2012). Évaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biodiesels. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace.

**Cuq, B., Gontard, N., Aymard, C. et Guilbert, S.** (1997). Relative humidity and temperature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-based films. *Polymer Gels and Networks*, 5(1), 1–15.

**Curvelo, A.A.S., Carvalho, A.J.F. and Agnelli, J.A.M.** (2001). Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, 45, 183–188.

**Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M-T. & Vázquez, A.** (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite film. *Carbohydrate Polymers*, 73, 55 – 63.

**De Carvalho, A.J.F., Curvelo, A.A.S. and Agnelli, J.A.M** (2001). A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin. *Carbohydrate Polymers*, 45, 189 – 194.

**Demiante, I.M., Dupuy, N., Huvenne, J.P., Cereda, M.P. and Wosiacki, G.** (2000). Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 42(2), 149–158.

**Donald, A.M., Waigh, T.A., Jenkins, P.J., Gidley, M.J., Debet, M. and Smith, A.** (1997). Internal structure of starch granules revealed by scattering studies. In: Frazier, P.J., Donald, A.M., Richmond, P. (Eds.), *Starch: Structure and Functionality. The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, pp. 172–179.

**Donovan, J.W.** (1979). Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, 18(2), 263-275.

- Dufresne, A. and Vignon, M.R.** (1998). Improvement of starch films performances using cellulose microfibrils. *Macromolecules*, 31, 2693–2696.
- Dufresne, A., Dupeyre, D. and Vignon, M.R.** (2000). Cellulose microfibrils from potato cells: Processing and characterization of starch/cellulose microfibrils composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2080–2092.
- Dumoulin, Y., Alex, S., Szaba, P., Cartilier, L. and Mateescu, M.A.** (1998). Cross-linking amylose as matrix for drug controlled release. X-ray and FTIR structural analysis. *Carbohydrate Polymers*, 37, 361–370.
- Eberhart, J.P.** Analyse structurale et chimique des matériaux. *Dunod*, Paris, 1997.
- Enrione, J.I., Hill, S.E. et Mitchell, J.R.** (2007). Sorption behavior of mixtures of glycerol and starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(8), 2956–2963.
- Famá, L., Flores, S. K., Gerschenson, L. et Goyanes, S.** (2006). Physical characterization of cassava starch biofilms with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. *Carbohydrate Polymers*, 66, 8–15.
- Famá, L., Goyanes, S. et Gerschenson, L.** (2007). Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, 70, 265–273.
- Famá, L., Rojas, A. M., Goyanes, S. et Gerschenson, L.** (2005). Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates. *LWT*, 38, 631–639.
- Farahnaky, A., Farhat, I.A., Mitchell, J. R. and Hill, S. E.** (2009). The effect of sodium chloride on the glass transition of potato and cassava starches at low moisture contents. *Food Hydrocolloids*, 23(6), 1483–1487.
- Fennema O. and Kester J.J.** (1991). Resistance of lipid films to transmission of water vapour and oxygen. In : *Water Relationships in Food*. Levine H., Slade L. (Eds.), Plenum Press, New-York, 703-719.
- Fishman, M.L., Coffin, D.R., Konstance, R.P. and Onwulata, C.I.** (2000). Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydrate Polymers*, 41, 317–325.
- Flores, S. K., Famá, L., Rojas, A. M., Goyanes, S. et Gerschenson, L.** (2007). Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Research International*, 40, 257–265.
- Forssell, P.M.; Hulleman, S.H.D., Myllärinen, P.J., Moates, G.K. and Parker, R.** (1999). Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydr. Polym.*, 39(1), 43-51.
- French, D.** (1984). Organisation of starch granules. In: Whistler, R.L., BeMiller, J.N., Paschall, E.F. (Eds.), *Starch: Chemistry and Technology*, Academic Press, Orlando, 183–247.
- Frost, K., Kaminski, D., Kirwan, G., Lascaris, E. and Shanks, R.** (2009). Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering. *Carbohydrate Polymers*, 78(3), 543–548.
- Gallant, D., Bouchet, B. and Baldwin, P.M.** (1997). Microscopy of starch: Evidence of a new level of granule organization. *Carbohydr. Polym.*, 32(4), 177-191.

- García, N.L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M. & Goyanes, S.** (2011). Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 84, 203 – 210.
- Garcia, N.L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M. and Goyanes, S.** (2009). Physico mechanical properties of biodegradable starch nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294, 169–177.
- Garlotta, D.** (2001). A literature review of poly(lactic acid). *J. Polym. Environ.*, 9:63–84.
- Gernat, C., Radosta, S., Damaschun, G. and Schierbaum, F.** (1990). Supramolecular structure of legume starches revealed by X-ray scattering. *Starch/Stärke*, 42, 175–178.
- Ghanbarzadeh, B., Almasi, H. and Entezami, A.A.** (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, 33, 229 – 235.
- Ghasemloua, M., Khodaiyana, F. et Oromiehie, A.** (2011). Physical, mechanical, barrier, and thermal properties of polyol-plasticized biodegradable edible film made from kefir. *Carbohydrate Polymers*, 84, 477 – 483.
- Gidley, M.J. and Bulpin, P.V.** (1987). Crystallisation of malto-oligosaccharides as models of the crystalline forms of starch: minimum chain-length requirement for the formation of double helices. *Carbohydrate Research*, 161, 291–300
- Gomand, S. V., Lamberts, L., Visser, R.G.F. and Delcour, J. A.** (2010a). Physicochemical properties of potato and cassava starches and their mutants in relation to their structural properties. *Food Hydrocolloids*, 24(4), 424–433.
- Gomand, S.V., Lamberts, L., Derde, L.J., Goesart, H., Vandeputte, G. E., Goderis, B., Visser, R.G.F. et Delcour, J.A.** (2010b). Structural properties and gelatinisation characteristics of potato and cassava starches and mutants thereof. *Food Hydrocolloids*, 24(4), 307–317.
- Gontard, N., Guilbert, S. et Cuq, J.-L.** (1992). Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57(1), 190 – 195.
- Gontard, N. et Ring, S.** (1996). Edible wheat gluten film: Influence of water content of glass transition temperature. *J. Agric. Food Chem.*, 44, 3476–3478.
- Greener Donhowe, I. et Fennema, O.** (1994). Edible films and coatings; characteristics, formation, definitions, and testing methods. In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, et M. Nisperos-Carriedo. Edible coatings and films to improve food quality (pp. 1-24). Lancaster: Technomic.
- Guggenheim, S. and Martin, R.T.** (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clay Mineral*, 43, 255 – 256.
- Gunaratne, A.** (2002). Effect of heat–moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, 49(4), 425–437.
- Han, J.H.** (2000). Antimicrobial food packaging. *Food Technol.*, 54(3), 56–65.

- Han, J.H.** (2003). Antimicrobial food packaging. In: *Novel Food Packaging Techniques* (Ahvenainen, R. ed.), 50–70. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK.
- Hagenmaier, R.D et Shaw, P.H.** (1990). Moisture permeability of edible films made with fatty acid and hydroxypropyl methylcellulose. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 38, 1799 – 1803.
- He, Y., Kong, W., Wang, W., Liu, T., Liu, Y., Gong, Q. and Gao, J.** (2011). Modified natural hollysite/potato starch composites films. *Carbohydrate Polymers*, doi:10.1016/j.carbpol.2011.11.057.
- Hedley, C.L., Bogracheva, T.Y. and Wang, T.L.** (2002). A genetic approach to studying the morphology, structure and function of starch granules using pea as a model. *Starch/Stärke*, 54, 235–242.
- Hernández-Munoz, P., Kanavouras, A., Perry, K. W. N. et Gavara, R.** (2003). Development and characterization of biodegradable films made from wheat gluten protein fractions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 7647–7654.
- Hizukuri, S.** (1986). Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance. *Carbohydr. Research*, 147, 342-347.
- Hoover, R.** (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45, 253 – 267.
- Huang, M-F., Yu, J-G. and Ma, X-F.** (2004). Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45, 7017 – 7023.
- Hughes, T., Hoover, R., Liu, Q., Donner, E., Chibbar, R. and Jaiswal, S.** (2009). Composition, morphology, molecular structure, and physicochemical properties of starches from newly released chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars grown in Canada. *Food Research International*, 42(5-6), 627–635.
- Imberty, A., Buléon, A., Tran, V. and Perez, S.** (1991). Recent advances in knowledge of starch structure. *Starch/Stärke*, 43, 375–384.
- Imberty, A. et Perez, S.** (1988). A Revisit to the Three-dimensional Structure of B-Amylose. *Biopolymers*, 27, 1205-1221.
- ISO 527** (1996). Plastiques – Détermination des propriétés en traction.
- Itani, L.** (2010). Mécanismes de formation et mise en forme de cristaux zéolithiques. Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace.
- Jannot, Y.** (2008). Isothermes de sorption: Modèles et détermination. Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Jarroux**, 2011
- Jayakody, L., Hoover, R., Liu, Q. and Donner, E.** (2007). Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (*Dioscorea* sp.) starches grown in Sri Lanka. *Carbohydrate Polymers*, 69(1), 148–163.
- Kainuma, K. et French, D.** (1972). Nägeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. II. Role of water in crystallization of B-starch.”, *Biopolymers*, 11, 2241-2250.

- Kamişoğlu, K.; Aksoy, E.A; Akata, B.; Hasirci, N. and Bac, N.** (2008). Preparation and characterization of antibacterial zeolite – polyurethane composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 2854 – 2861.
- Kamper, S.L. et Fennema, O.** (1984). Water vapor permeability of an edible, fatty acid bilayer films. *J. Food Sci.*, 49, 1482–1485.
- Kampeerapappun, P., Ahtong, D., Pentrakoon, D. and Srikulkit, K.** (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers*, 67(2), 155–163.
- Kaplan, D.L.** (1998). Biopolymers from renewable resources. Berlin: Springer Verlag.
- Kaplan, D.L., Mayer, J.M., Ball, D., McCassie, J., Allen. A.L. and Stenhouse, P.** (1993). Fundamentals of biodegradable polymers. In: Ching, C., Kaplan, D.L., Thomas, E.L., editors. Biodegradable polymers and packaging. Lancaster: Technomic Pub. Co., p. 1–42.
- Karim, A.** (2000). Methods for the study of starch retrogradation. *Food Chemistry*, 71(1), 9–36.
- Kaya S. et Kaya A.** (2000). Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films. *J. Food Eng.*, 43, 91-96.
- Kechichian, V., Ditchfield, C., Veiga-Santos, P. et Tadini, C.C.** (2010). Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. *LWT - Food Science and Technology*, 43(7), 1088–1094.
- Kester, J.J. et Fennema, O.R.** (1986). Edible films and coatings: a review. *Food Technol.*, 40(12), 47–59.
- Kristo, E. et Biliaderis, C. G.** (2007). Physical properties of starch nanocrystal- reinforced pullulan films. *Carbohydrate Polymers*, 68, 146–158.
- Krochta, J.M.** (2002). Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. In: Protein-Based Films and Coatings (Gennadios, A. ed.), 1–41. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Krochta, J.M. et De Mulder-Johnston, C.** (1997). Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technol.*, 51(2), 61–74.
- Kumar, A.P. et Singh, R.P.** (2008). Biocomposites of cellulose reinforced starch: Improvement of properties by photo-induced crosslinking. *Bioresource Technology*, 99, 8803–8809.
- Lafargue, D.** (2007). Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques. Thèse de Doctorat, Université de Nantes.
- Landmann W., Lovegren N.V., Feuge R.O.** (1960). Permeability of some fat products to moisture. *JAOC.*, 37, 1-4.
- Lauridant, N., Daou, T.J., Arnold, G., Patarin, J. et Faye, D.** (2012). MFI/\*BEA hybrid coating on aluminum alloys. *Microporous and Mesoporous Materials*, DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.04.057.
- Leloup, V., Colonna, P. et Buleon, A.** (1991). Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties. *J. Cereal Sci.*, 13(1), 1-13.

- Li, R., Liu, C. et Ma, J.** (2011). Studies on the properties of graphene oxide-reinforced starch biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 631–637.
- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L. et Li, L.** (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), 1348–1368.
- López, O.V., Lecot, C.J., Zaritzky, N.E. and García, M. A.** (2011). Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. *Journal of Food Engineering*, 105(2), 254–263.
- Lourdin, D., Bizot, H. et Colonna, P.** (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, 38(21), 1047 – 1053.
- Ma, X., Chang, P.R., Yu, J. and Stumborg, M.** (2009). Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 75, 1 – 8.
- Ma, X., Chang, P.R., Zheng, P., Yu, J. and Ma, X.** (2010). Characterization of new starches separated from several traditional Chinese medicines. *Carbohydrate Polymers*, 82(1), 148–152.
- Maizura, M., Fazilah, A., Norziah, M. H. et Karim, A. A.** (2007). Antibacterial activity and mechanical properties of partially hydrolyzed sago starch–alginate edible film containing lemongrass oil. *Journal of Food Science*, 72(6), C324–C330.
- Mali, S., Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. M. et Zaritzky, N. E.** (2002). Microstructural characterization yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, 50, 379–386.
- Mali, S., Grossmann, M.V.E., Garcia, M.A., Martino, M.N. et Zaritzky, N.E.** (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*, 75(4), 453–460.
- Martins, I.M.G., Magina, S.P., Oliveira, L., Freire, C.S.R., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P.** (2009). Newbiocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose. *Composites Science and Technology*, 69, 2163–2168.
- Mathew, S. et Abraham, T.** (2007). Physico-chemical characterization of starch ferulates of different degrees of substitution. *Food Chemistry*, 105(2), 579–589.
- Mathew, A. P. et Dufresne, A.** (2002a). Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromolecules*, 3, 1101–1108.
- Mathew, A.P. and Dufresne, A.** (2002b). Morphological investigation of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Biomacromolecules*, 3, 609–617.
- Mathew, A.P., Thielemans, W. and Dufresne, A.** (2008). A mechanical properties of nanocomposites from sorbitol plasticized starch and tunicin whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 4065–4074.
- McHugh, T.H. et Krochta, J.M.** (1994). Water vapor permeability properties of edible whey protein–lipid. *Journal of American Oil Chemistry Society*, 71(3), 307–402.

- McHugh, T.H., Avena-Bustillos, R. et Krochta, J.M.** (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58(4), 899 – 903.
- McPherson, A.E. and Jane, J.** (1999). Comparison of waxy potato with other root and tuber starches. *Carbohydrate Polymers*, 40, 57–70.
- Meunier, A.** (2003). Argiles. GB Science Publisher.
- Miles, M.J., Morris, V.J. and Ring, S.G.** (1985). Gelation of amylose. *Carbohydrate Research*, 135(2), 257-269.
- Moon, S.I., Lee, C.W., Miyamoto, M. and Kimura, Y.** (2000). Melt polycondensation of l-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: a direct manufacturing route to high molecular weight poly(l-lactic acid). *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 1673–1679.
- Morgan, K.R., Furneaux, R.H. and Larsen, N.G.** (1995). Solid-state NMR studies on the structure of starch granules. *Carbohydrate Research*, 276(2), 387–399.
- Müller, C.M.O., Laurindo, J.B. & Yamashita, F.** (2011). Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based film. *Industrial Crops and Products*, 33, 605 – 610.
- Müller, C.M.O., Laurindo, J.B. and Yamashita, F.** (2011). Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based film. *Industrial Crops and Products*, 33, 605 – 610.
- Müller, C.M.O., Yamashita, F. & Laurindo, J.B.** (2008). Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, 72, 82 – 87.
- Mutungi, C., Onyango, C., Doert, T., Paasch, S., Thiele, S., Machill, S., Jaros, D. and Rohm, H.** (2011). Long- and short-range structural changes of recrystallised cassava starch subjected to in vitro digestion. *Food Hydrocolloids*, 25(3), 477–485.
- Nwokocha, L.M., Aviara, N.A., Senan, C. and Williams, P.A.** (2009). A comparative study of some properties of cassava (*Manihot esculenta*, Crantz) and cocoyam (*Colocasia esculenta*, Linn) starches. *Carbohydrate Polymers*, 76(3), 362–367.
- Okada, A. and Usuki, A.** (2006). Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.*, 291(12), 1449 – 1476.
- Oostergetel, G. T. et van Bruggen, E.F.J.** (1989). On the origin of a low angle spacing in starch. *Starch-Stärke*, 41(9), 331-335.
- Oudet, C.** (1986). Contribution à l'étude de l'endommagement par fatigue de fibres de polyester à usage technique. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Park, H.J. et Chinnan, M.S.** (1995). Gas and water vapor barrier of edible films from protein and cellulosic materials. *Journal of Food Engineering*, 25, 497 – 507.
- Pascat B.** (1986). Study of Some Factors Affecting Permeability. *In : Food Packaging and*

- Perez-Gago, M. B. et Krochta, J. M.** (1999). Water vapor permeability, solubility and tensile properties of heat-denatured versus native whey protein films. *Journal of Food Science*, 64, 1034–1037.
- Perdomo, J., Cova, A., Sandoval, A.J., García, L., Laredo, E. and Müller, A.J.** (2009). Glass transition temperatures and water sorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 76(2), 305–313.
- Pfannemüller, B.** (1987). Influence of the chain length of short monodisperse amylose on the formation of A- and B-type x-ray diffraction patterns. *International Journal of Biological Macromolecules*, 9, 105-108.
- Phan, T.D., Debeaufort, F., Luu, D. et Voilley, A.** (2005). Functional properties of edible agar-based and starch-based films for food quality preservation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(4), 973–981.
- Podczec, F. et Jones, B.** (2004). *Pharmaceutical Capsules Second Edition*. London: Pharmaceutical Press. *Preservation, theory and practice*. Mathlouthi, M., (Ed.), Elsevier Applied Science, London.
- Popov, D., Burghammer, M., Buleon, A., Montesanti, N., Putaux, J.L. and Riekkel, C.** (2006). A-amylose single crystals: Unit cell refinement from synchrotron radiation microdiffraction data. *Macromolecules*, 39(10), 3704-3706.
- Potocki-Veronese, G., Putaux, J.L., Dupeyre, D., Albenne, C., Remaud-Siméon, M., Monsan, P. and Buléon, A.** (2005). Amylose Synthesized in Vitro by Amylosucrase: Morphology, Structure, and Properties. *Biomacromolecules*, 6, 1000-1011.
- Renard, J.** Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère. *Hermès-Science*, 2005.
- Rhim, J.W.** (2004a). Increase in water vapor barrier properties of biopolymer- based edible films and coatings by compositing with lipid materials. *Food Sci. Biotechnol.*, 13, 528–535.
- Rhim, J.W.** (2004b). Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 37, 323–330.
- Rhim, J.W. et Weller, C.L.** (2000). Properties of formaldehyde adsorbed soy protein isolate films. *Food Sci. Biotechnol.*, 9, 228–233.
- Rhim, J.W. et Perry, K.W.** (2007). Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411 — 433.
- Rhim, J.-W., Lee, J.-H. et Kwak, H.-S.** (2005). Mechanical and water barrier properties of soy protein and clay mineral composite. *Food Science and Biotechnology*, 14(1), 112 – 116.
- Ridout, M.J., Gunning, A.P., Parker, M. L., Wilson, R. H. and Morris, V.J.** (2002). Using AFM to image the internal structure of starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 50(2), 123-132.
- Ridout, M.J., Parker, M.L., Hedley, C.L., Bogracheva, T.Y. and Morris, V.J.** (2003). Atomic force microscopy of pea starch granules: granule architecture of wild-type parent, r and rb single mutants, and the rrb double mutant. *Carbohydrate Research*, 338(20), 2135-2147.

- Ridout, M.J., Parker, M.L., Hedley, C.L., Bogracheva, T.Y. and Morris, V.J.** (2004). Atomic Force Microscopy of Pea Starch: Origins of Image Contrast. *Biomacromolecules*, 5(4), 1519-1527.
- Rindlav, A., Hulleman, S.H.D., Gatenholm, P.** (1997). Formation of starch films with varying crystallinity. *Carbohydr. Polym.*, 34(1/2), 25-30.
- Rindlav-Westling A., Stading M., Hermansson A.-M. and Gatenholm P.** (1998). Structure, mechanical properties of amylose and amylopectin films. *Carbohydr. Polym.*, 36, 217-224.
- Ring, S.G., Colonna, P., I'Anson, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J. and Orford, P.D.** (1987). The gelation and crystallisation of amylopectin. *Carbohydrate Research*, 162(2), 277-293.
- Robin, J.P., Mercier, C., Duprat, F., Charbonniere, R. and Guibot, A.** (1975). Amidons lintnésés. Etudes chromatographique et enzymatique des résidus insolubles provenant de l'hydrolyse chlorhydrique d'amidons de céréales, en particulier de maïs cireux. *Die Stärke*, 27(2), 36-45.
- Rodríguez, M., Osés, J., Ziani, K. & Maté, J.I.** (2006). Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. *Food Research International*, 39, 840 – 846.
- Rogers C.E.** (1985). Permeation of gases and vapours in Polymers. In : *Polymer permeability*. Comyn, J., (Ed.), Elsevier Applied Science, New York, 11-73.
- Rotenberg, B.** (2007). Modélisation multi-échelle du comportement de l'eau et des ions dans les argiles. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie.
- Santacruz, I., Ferrari, B., Nieto, M. I. et Moreno, R.** (2004). Graded ceramic coatings produced by thermogelation of polysaccharides. *Materials Letters*, 58(21), 2579-2582.
- Sarko, A. et Wu, H.C.H.** (1978). The crystal structures of A-, B- and C- polymorphs of amylose and starch. *Starch/Stärke*, 30, 73–78.
- Schoch, T.** (1945). The fractionation of starch. *Advanced Carbohydrate Chemistry*, 1, 247-277.
- Sevenou, O., Hill, S.E., Farhat, I.A. and Mitchell, J.R.** (2002). Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 31, 79–85.
- Shellhammer, T.H. & Krochta, J.M.** (1997). Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type amount. *Journal of Food Science*, 62(2), 390 – 394.
- Shen, X.L., Wu, J.M., Chen, Y. and Zhao, G.** (2010). Antimicrobial and physical properties of sweet potato starch films incorporated with sorbate potassium or chitosan. *Food Hydrcolloids*, 24, 285 – 290.
- Shujun, W., Jinglin, Y., Wenyuan, G., Jiping, P., Jiugao, Y. and Peigen, X.** (2007). Characterization of starch isolated from Fritillaria traditional Chinese medicine (TCM), *Journal of Food Engineering*, 80(2), 727–734.

- Shujun, W., Hongyan, L., Wenyan, G., Haixia, C., Jiugao, Y. and Peigen, X.** (2006). Characterization of new starches separated from different Chinese yam (*Dioscorea opposita* Thunb.) cultivars. *Food Chemistry*, 99(1), 30–37.
- Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh Sodhi N. and Singh Gill B.** (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81(2), 219–231.
- Sobral, P.J.A., Santos, J.S. et García, F.T.** (2005). Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. *J. Food Eng.*, 70(1), 93–100.
- Soest, V., Hulleman, J., De Wit, D. and Vliegthart, J.** (1996). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 29(3), 225 – 232.
- Sothornvit, R. et Krochta, J. M.** (2000). Plasticizer effect on mechanical properties of  $\beta$ -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 50, 149–155.
- Souza, A.C., Benze, R., Ferrão, E.S., Ditchfield, C., Coelho, A.C.V. et Tadini, C.C.** (2012). Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT – Food Science and Technology*, 46(1), 110 – 117.
- Sriroth, K., Santisopasri, V., Petchalanuwat, C., Kurotjanawong, K., Piyachomkwan, K. and Oates, C.** (1999). Cassava starch granule structure–function properties: influence of time and conditions at harvest on four cultivars of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 38(2), 161–170.
- Steinbuechel, A.** (2003). *Biopolymers, general aspects and special applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- Swartzberg, H.G.** (1986). Modeling of gas vapor transport through hydrophilic films. In M. Mathlouthi (Ed.), *Food Packaging and Preservation* (pp 115 – 135). NY, USA: Elsevier Science Publishing.
- Talja, R. A., Helén, H., Roos, Y.H. and Jouppila, K.** (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 67(3), 288–295.
- Tang, S., Zou, P., Xiong, H. and Tang, H.** (2008). Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the performance of starch/polyvinyl alcohol blend films. *Carbohydrate Polymers*, 72(3), 521–526.
- Tang, X.Z., Alavi, S. et Herald, T.J.** (2008). Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 74(3), 552–558.
- U.K., 7-24.
- Tester, R.F., Karkalas, J. and Qi, X.** (2004). Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 151–165.
- Ungar, T.** (2004). Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8), 777–781.

- Valbiom**, (2011). <http://www.valbiom.be/files/gallery/amidonpla20111297333283.pdf> (30/11/2012)
- Van Soest, J.J.G. and Knooren, N.** (1997). Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets. *J. Appl. Polym. Sci.*, 64(7), 1411-1422.
- Veregin, R.P., Fyfe, C.A., Marchessault, R.H. and Taylor, M.G.** (1986). Characterisation of the crystalline A and B starch polymorphs and investigation of starch crystallisation by high-resolution <sup>13</sup>C CP/MAS NMR. *Macromolecules*, 19, 1030–1034.
- Viguié, J., Molina-Boisseau, S. and Dufresne, A.** (2007). Processing and characterization of waxy maize starch films plasticized by sorbitol and reinforced with starch nanocrystals. *Macromolecular Bioscience*, 7, 1206–1216.
- Villéras, F., Michot, L.J., Cases, J.M., Bérend, I., Bardot, F., François, M., Gérard, G. and Yvon, J.** (1996). Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clau minerals. Elsevier, in *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces* (Rudzinsky, W., Steele, A., and Zgrablich, G.).
- Wee, Y.J., Kim, J.N. and Ryu, H.W.** (2006). Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technol. Biotech.*, 44, 163–72.
- Wickramasinghe, H.A.M., Takigawa, S., Matsuura-Endo, C., Yamauchi, H. and Noda, T.** (2009). Comparative analysis of starch properties of different root and tuber crops of Sri Lanka. *Food Chemistry*, 112(1), 98–103.
- Wilhelm, H.-M., Sierakowski, M.-R., Souza, G.P. & Wypych, F.** (2003a). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, 52, 101 -110.
- Wilhelm, H.M., Sierakowski, M.R., Souza, G.P. and Wypych, F.** (2003b). The influence of layered compounds on the properties of starch/layered compound composites. *Polymer International*, 52(6), 1035–1044.
- Williams, P.C., Kuzina, F.D. & Hlynka, I.** (1970). A rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. Paper N° 288 of the Board of Grain Commissioners for Canada, Grain Research Laboratory, Winnipeg 2, Manitoba, Canada.
- Wu, H., Liu, C., Chen, J., Chang, P.R., Chen, Y. and Anderson, D.P.** (2009). Structure and properties of starch/ $\alpha$ -zirconium phosphate nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 358–364.
- Wyart**, 2011
- Xie, Y., Chang, P. R., Wang, S., Yu, J. and Ma, X.** (2011). Preparation and properties of halloysite nanotubes/plasticized *Dioscorea opposita* Thunb. starch composites,” *Carbohydrate Polymers*, 83(1), 186–191.
- Yamaguchi, M., Kainuma, K. et french, D.** (1979). Electron microscopic observations of waxy maize starch. *J. Ultrastructure Res.*, 69, 249-261.
- Yu, J., Yang, J., Liu, B. and Ma, X.** (2009). Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. *Bioresource technology*, 100(11), 2832–2841.

**Zhang, Y. et Han, J.H.** (2006). Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. *Journal of Food Science*, 71, E253–E261.

**Zhang, Y. et Han, J.H.** (2008). Sorption isotherm and plasticization effect of moisture and plasticizers in pea starch film. *Journal of Food Science*, 73(7), E313–E324.

**Zobel, H.F.** (1988a). Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch/Stärke*, 40, 1–7.

**Zobel, H.F.** (1988b). Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, 40, 44–50.

**Zobel, H.F.** (1992). Starch granule structure. In: Alexander, R.J., Zobel, H.F. (Eds.), *Developments in Carbohydrate Chemistry*, AACC, St Paul, 261–292.