



HAL
open science

Réduction des plastiques dans les emballages alimentaires par incorporation de co-produits dans des matrices à base d'algues

Baptiste Lenfant

► **To cite this version:**

Baptiste Lenfant. Réduction des plastiques dans les emballages alimentaires par incorporation de co-produits dans des matrices à base d'algues. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASF059 . tel-04791617

HAL Id: tel-04791617

<https://theses.hal.science/tel-04791617v1>

Submitted on 19 Nov 2024

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.

Réduction des plastiques dans les emballages alimentaires par incorporation de co-produits dans des matrices à base d'algues

*Reduction of plastics in food packaging by incorporation of
by-products in algae-based matrices*

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et
biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **ICMMO (Université Paris-Saclay, CNRS)**,
sous la direction de **Raphaël HAUMONT**, Professeur

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 04 novembre 2024, par

Baptiste LENFANT

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Elsa VENNAT

Professeure,
CentraleSupélec

Présidente

Mohamed Naceur BELGACEM

Professeur,
Grenoble INP - Pagora

Rapporteur & Examineur

Pierre-Jacques LIOTIER

Professeur,
IMT Mines Alès

Rapporteur & Examineur

Cassandra LEVERRIER

Maîtresse de conférences,
AgroParisTech

Examinatrice

Titre : Réduction des plastiques dans les emballages alimentaires par incorporation de coproduits dans des matrices à base d'algues.

Mots clés : biocomposites, polysaccharides, κ -carraghénane, Glucomannane de konjac, emballages, co-produits.

Résumé : L'industrie agroalimentaire est l'une des industries les plus polluantes en termes de plastiques (contenant, emballage à usage unique...). Face à ce triste constat environnemental, des recherches doivent être menées en vue de tester et développer des matériaux offrant des propriétés similaires (tenue mécanique, étanchéité, barrière aux germes, etc...). C'est dans ce contexte que le travail de thèse a été mené. Le choix s'est porté sur la réalisation de composites biosourcés, formés d'une matrice filmogène, et de charges faites de co-produits industriels. Concrètement, le premier objectif a été de concevoir et d'étudier les propriétés mécaniques de films, à base de κ -carraghénane et de glucomannane de konjac. Par la suite, des co-produits, issus de « déchets » de l'agroalimentaire (comme des peaux de fèves de cacao, des arêtes de poissons, des drêches de pomme...), sont intégrés en tant que charges pour créer de nouveaux matériaux composites à une échelle macroscopique.

L'étude de la fabrication du film composite a permis de déterminer un ratio optimal de 40:60 (κ -carraghénane:glucomannane de konjac) pour une concentration massique en solution de 2%. Les films produits présentent une teneur maximale en eau, ce qui améliore leur flexibilité grâce au rôle plastifiant de l'eau. Les tests de solubilité dans l'eau et de gonflement indiquent un point minimum à ce ratio.

Ce film sert ensuite de matrice pour la création d'un biocomposite. Des poudres provenant de divers co-produits (poudre d'arêtes de poissons, poudre de drêches de pomme et poudre de cosses de cacao) sont incorporées dans la solution de la matrice, avec des variations de concentration et de granulométrie. Des mesures de texturométrie ont permis de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux ainsi formés alors que des mesures physiques (IR, tomographie aux rayons X,..) ont permis d'analyser une structure plus locale.

Title : Reduction of plastics in food packaging by incorporation of by-products in algae-based matrices.

Keywords : biocomposites, polysaccharides, κ -carrageenan, konjac glucomannan, packaging, by-products.

Abstract : The food industry is one of the most polluting industries in terms of plastics (packaging, single-use containers, etc.). Faced with this alarming environmental situation, research is needed to test and develop materials with similar properties (mechanical strength, impermeability, germ barrier, etc.). It was against this backdrop that the thesis work was carried out. The choice fell on the production of bio-sourced composites, comprising a film-forming matrix and fillers made from industrial by-products. In concrete terms, the first objective was to design and study the mechanical properties of films based on κ -carrageenan and konjac glucomannan. Subsequently, co-products derived from agri-food "waste" (such as cocoa bean skins, fish bones, apple dregs, etc.) are integrated as fillers to create new composite materials on a macroscopic scale.

A study of composite film manufacture has enabled us to determine an optimum ratio of 40:60 (κ -carrageenan:konjac glucomannan) for a concentration in solution of 2% (w/w). The films produced have a maximum water content, which improves their flexibility thanks to the plasticizing role of water. Water solubility and swelling tests indicate a minimum point at this ratio.

This film is then used as a matrix to create a biocomposite. Powders from various co-products (fish bone powder, apple pulp powder, and cocoa pod husk powder) are incorporated into the matrix solution, with concentration and particle size variations. Texturometry measurements were used to characterize the mechanical properties of the materials thus formed, while physical measurements (IR, X-ray tomography, etc.) were used to analyze a more local structure.

REMERCIEMENTS

Il est difficile de trouver les mots justes pour exprimer toute ma gratitude envers les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse. Ces trois années de travail ont été bien plus qu'un simple projet scientifique ; elles ont été le fruit de rencontres, de collaborations enrichissantes, et de moments partagés qui m'ont marqué tout le long de mon parcours. Cet avant-propos me permet donc de dire un grand merci à toutes ces personnes.

Pour commencer, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Raphaël Haumont, pour m'avoir accordé la confiance de mener à bien ce projet et qui m'a accompagné et encadré durant ces trois années. Merci de m'avoir donné l'opportunité de vulgariser les sciences à travers la cuisine (que ce soit par écrit ou par oral), de rencontrer des chefs (cuisiniers ou industriels !) et pouvoir leur apprendre des choses, mais surtout de m'avoir ouvert l'esprit aux sciences sans m'enfermer dans un sujet.

Merci également à Xavier Gauthier pour sa reprise en main du dossier et son suivi constant à travers les différents mois de la thèse. Avoir une vision d'un industriel a été un avantage durant ce projet.

Je remercie les membres de mon jury de thèse de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'évaluer ce travail : Pierre-Jacques Liotier et Mohamed Naceur Belgacem en tant que rapporteurs, Cassandra Leverrier en tant qu'examinatrice et Elsa Vennat en sa qualité de présidente du jury et d'examinatrice.

Un immense merci à mon comité de suivi individuel, Camille Michon et Brahim Dkhil. Vous m'avez permis de garder le cap lorsque j'étais perdu. Merci d'avoir pris le temps de m'écouter, de discuter et de me donner des conseils avisés, toujours en étant bienveillants.

J'aimerais également remercier les personnes ayant participé aux mesures scientifiques réalisées durant la thèse pour le temps qu'ils m'ont accordé et les conseils qu'ils m'ont donnés. Merci à Hafsa Korri-Youssoufi pour les explications détaillées des mesures d'Infra-rouge, François Brisset pour les mesures au MEB, Romuald Saint-Martin pour son aide lors de certaines mesures de DRX et Benjamin Smaniotto pour les mesures de tomographie aux rayons X.

Merci également aux personnes m'ayant fourni tout un tas de co-produits de l'agroalimentaire. Merci à Hubert Drieu La Rochelle pour le petit échantillon de 10 kg de poudre d'arêtes de poissons, merci à Joséphine Fourquet et Julien Lesage pour la poudre de drêche de pommes et merci à Sophie Lair pour les seaux de cosses de cacao.

Je voudrais également remercier les équipes pédagogiques des différentes UE où j'ai pu

enseigner, merci à Claudia, Narimane et toute l'équipe de chimie de L1 BCST (il y a beaucoup de prénoms, je ne vous mets pas tous, mais le cœur y est !). Un très grand merci aux deux responsables de cette UE, Lionel Amiaud et Valéria Lepère, pour la confiance qu'ils m'ont accordée afin de réaliser ma toute première mission d'enseignement. Merci de m'avoir permis de découvrir l'enseignement dans les meilleures conditions possibles et de m'avoir donné envie de continuer.

Cette expérience n'est pas seulement constituée de rencontres scientifiques, mais surtout de rencontres personnelles enrichissantes.

Merci à Martine Chan Yook pour ses prises de nouvelles lors des écoles d'été chaque année. Un grand merci aux voisines de la Maison d'Initiation et de Sensibilisation aux Sciences (MISS) pour leur accueil, leur mise à disposition d'une pièce tranquille et les repas de midi partagés. Alors merci beaucoup à Valérie, Elisabeth et Sylvie ! Mention spéciale à Léa, qui en plus d'une voisine de travail est devenue une amie pour longtemps encore et qui m'a fait découvrir une petite passion pour les escape games.

Merci également à Jean-Baptiste Scolan, le sage du CFIC, premier doctorant. Merci pour tous ses conseils depuis mon stage de M2 et ses retours occasionnels pour savoir si tout se déroule correctement ! Merci à tous les stagiaires qui sont passés au laboratoire, pour leur bonne humeur et pour toutes les petites choses que chacun a apporté. Merci à Hugo, Yaël, Laure, Mattéo et tous les stagiaires de L2 qui ne sont pas restés longtemps, mais qui ont permis de mettre toujours un peu plus de vie dans le labo !

Je tiens aussi à remercier mes amis, Nathan, Tristan et Thomas, pour leur accompagnement post journée de rédaction et de travail. Merci également à Violaine, Hugo, Nathan, Sarah et Laure, qui me suivent depuis plus de 12 ans maintenant et qui m'ont tenu compagnie tout au long de ce projet.

Je souhaite bien évidemment remercier toute ma famille qui ne comprend pas forcément ce que je fais, mais qui me soutient et m'encourage. Je remercie particulièrement mes parents et ma sœur pour leur suivi depuis le début de mes études jusqu'à la fin, et qui ont toujours eu confiance en moi en m'apportant leur soutien. Merci d'être à mes côtés.

Et enfin, *last but not least*, je remercie énormément Jeanne Reynal. Jeanne, tu as été bien plus qu'une simple collègue au cours de ce projet. Tu es devenue une véritable amie et confidente, toujours là pour m'écouter, me conseiller et m'encourager. Ton soutien quotidien et ta présence à mes côtés ont été essentiels pour terminer cette thèse. Merci du fond du cœur, Jeanne, pour tout ce que tu as fait et pour tout ce que tu es. J'ai vraiment hâte de découvrir les prochaines aventures que nous allons vivre ensemble !

TABLES DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	I
ABSTRACT	II
REMERCIEMENTS	III
TABLES DES MATIÈRES	V
LISTE DES FIGURES	VIII
LISTE DES TABLEAUX	XV
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS	XVI
LISTE DES CODIFICATIONS	XVII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
DÉMARCHE DE LA THÈSE	4
CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE – ÉTAT DE L’ART	7
I.1 EMBALLAGES PLASTIQUES DANS L’AGROALIMENTAIRE	7
1.1.1 Introduction aux emballages plastiques	7
1.1.2 Alternatives : Fabrication de films comestibles	13
I.2 MATRICE	19
1.2.1 Le κ-carraghénane	19
1.2.1.1 Classification et structure chimique	19
1.2.1.2 Conformations.....	20
1.2.1.3 Gélification	23
1.2.1.4 Comportement Rhéologique	25
1.2.1.5 Conclusion sur le κ -carraghénane	27
1.2.2 Le glucommanane de Konjac	27
1.2.2.1 Structure.....	28
1.2.2.2 Gélification et épaissement	29
1.2.2.3 Comportement rhéologique.....	29
I.3 CO-PRODUITS	31
1.3.1 Co-produits inorganiques	32
1.3.1.1 Poudre d’arêtes de poissons	32
1.3.2 Co-produits organiques	34
1.3.2.1 Poudre de drêche de pommes	34
1.3.2.2 Poudre de cosse de cacao	35
1.3.3 Avantages et inconvénients des fibres naturelles	37
I.4 MÉLANGES ET MISES EN FORME	38
1.4.1 Comportement de phase dans les mélanges de biopolymères	38
1.4.2 Incompatibilité thermodynamique des mélanges	40
1.4.3 Gels de biopolymères	41
1.4.3.1 Structure.....	41
1.4.3.2 Propriétés des gels biphasés	42
1.4.3.3 Gels à base de κ -carraghénane et glucomannane de konjac.....	42

1.4.4	<i>Films de polysaccharides</i>	43
1.4.4.1	Synthèse et propriétés des films	43
1.4.4.2	Films composites à base de κ -carraghénane	45
1.4.4.3	Films composites à base de Konjac	47
1.4.5	<i>Plastifiants</i>	48
1.4.6	<i>Matériaux composites 3D</i>	49
1.4.6.1	Biocomposites	49
1.4.6.2	Mise en forme	51
1.4.6.3	Effets environnementaux sur la biodégradabilité	53
1.5	CONCLUSION SUR LA BIBLIOGRAPHIE	56
CHAPITRE II MATÉRIELS ET MÉTHODES		57
II.1	MATÉRIELS	57
II.1.1	<i>Polysaccharides</i>	57
II.1.2	<i>Poudre de pomme</i>	57
II.1.3	<i>Poudre de cacao</i>	58
II.1.4	<i>Poudre d'arêtes</i>	59
II.2	MÉTHODES.....	60
II.2.1	<i>Systèmes en solutions</i>	60
II.2.1.1	Solutions de κ -carraghénane et konjac	60
II.2.1.2	Ajout de co-produits.....	61
II.2.2	<i>Préparation de films</i>	61
II.2.2.1	Méthode de casting.....	61
II.2.2.2	Moulage	62
II.2.3	<i>Caractérisation</i>	63
II.2.3.1	Viscosité	63
II.2.3.2	Tamisage	67
II.2.3.3	Épaisseur	67
II.2.3.4	Masse volumique	68
II.2.3.5	Teneur en eau et activité de l'eau	68
II.2.3.6	Solubilité et taux d'absorption d'eau	69
II.2.3.7	Perméabilité à la vapeur d'eau.....	70
II.2.3.8	Propriétés mécaniques.....	71
II.2.3.9	Cristallinité	76
II.2.3.10	Micro-tomographie aux rayons X	77
II.2.3.11	Infrarouge à transformée de Fourier.....	78
II.2.3.12	Microscopie optique.....	80
II.2.3.13	Microscopie électronique à balayage.....	80
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSION		82
III.1	RHÉOLOGIE DES MÉLANGES DE GLUCOMANNANE DE KONJAC ET DE K-CARRAGHÉNANE	82
III.1.1	<i>Viscosité à 50°C</i>	83
III.1.1.1	K-carraghénane	83
III.1.1.2	Konjac.....	84
III.1.1.3	Mélange κ -carraghénane konjac	85
III.1.1.4	Conclusion sur les mélanges à 50°C.....	86
III.1.2	<i>Influence de la température sur la gélification</i>	87
III.1.3	<i>Conclusion sur les gels</i>	89
III.2	STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES FILMS	90
III.2.1	<i>Effets du mélange konjac κ-carraghénane</i>	90
III.2.1.1	Apparence et Épaisseur	90

III.2.1.2	Teneur en eau et activité de l'eau	91
III.2.1.3	Solubilité et taux d'absorption d'eau	95
III.2.1.4	Cristallinité	99
III.2.1.5	Propriétés mécaniques	101
III.2.1.6	Perméabilité à la vapeur d'eau	105
III.2.1.7	Structure.....	106
III.2.2	<i>Influence d'un plastifiant.....</i>	<i>108</i>
III.2.2.1	Teneur en eau	108
III.2.2.2	Propriétés mécaniques.....	109
III.2.3	<i>Conclusion sur la structure et les propriétés des films</i>	<i>113</i>
III.3	STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES	115
III.3.1	<i>Arêtes de poissons</i>	<i>115</i>
III.3.2	<i>Drêche de pommes.....</i>	<i>120</i>
III.3.2.1	Profil granulométrique des poudres.....	120
III.3.2.2	Épaisseur et masse volumique	122
III.3.2.3	Morphologie du composite	124
III.3.2.4	Solubilité et taux d'absorption d'eau	128
III.3.2.5	Propriétés mécaniques.....	131
III.3.2.6	Conclusion sur les biocomposites de drêche de pommes.....	134
III.3.3	<i>Poudre de cosse de cacao</i>	<i>136</i>
III.3.3.1	Profil granulométrique des poudres.....	136
III.3.3.2	Épaisseur et masse volumique	138
III.3.3.3	Morphologie du composite	140
III.3.3.4	Solubilité et taux d'absorption d'eau	144
III.3.3.5	Propriétés mécaniques.....	146
III.3.3.6	Conclusion sur les biocomposites à base de cosses de cacao	149
III.3.4	<i>Conclusion sur la structure et les propriétés des composites.....</i>	<i>151</i>
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	152
	RÉFÉRENCES	156
	ANNEXES	169

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Schéma récapitulatif de la démarche expérimentale.	5
Figure III-1. Récapitulatif de la méthode et approche du chapitre.	82
Figure I.1-1. Évolution de la production de plastique de 1950 à 2021 en million de tonnes. Les années de 2018 à 2021 sont séparées en 3 catégories de productions de haut en bas respectivement : ■ à partir d'énergie fossile ; ■ à partir de plastiques recyclés ; ■ à partir de plastiques biosourcés. (PlasticsEurope (PEMRG), 2022)	8
Figure I.1-2. Répartition de la demande des entreprises de transformation des matières plastiques en Europe par segment en 2022. La catégorie Autres comprend les appareils électroménagers, le mobilier, le secteur médical etc... ..	9
Figure I.1-3. Cycle de vie des plastiques dans l'emballage alimentaire. Le recyclage pré-consommation fait référence aux résidus et chutes de plastique possibles durant la fabrication.	10
Figure I.1-4. Période de demi-vie estimée de plastiques communs comparée à celle des polysaccharides. La demi-vie se réfère à la dégradation de 50% de la masse de polymère initiale. PET (Polytéréphtalate d'éthylène) ; PS (Polystyrène) ; PVC (Polychlorure de vinyle) ; PP (Polypropylène) ; HDPE (Polyéthylène haute densité) ; PLA (Acide polylactique). D'après Chamas et al., 2020 et Wolf et al., 2023.	10
Figure I.1-5. Classement des polymères adapté de Mendes and Pedersen, (2021).	11
Figure I.1-6. Schéma représentant différentes méthodes de packaging.	12
Figure I.1-7. Représentation schématique des polymères biosourcés en fonction de leur origine et de leurs méthodes de productions. (PHA : Polyhydroxyalcanoate) Adapté de Tuil et al., (2000).	14
Figure I.1-8. Représentation schématique de l'addition d'une charge et d'une matrice pour réaliser un composite.	18
Figure I.2-1. Structure du κ -carraghénane	20
Figure I.2-2. Structure cristalline simplifiée du κ carraghénane. Chaque brin est composé d'une chaîne polymérique. Les pointillés représentent les liaisons hydrogènes (adapté de Chandrasekaran, 1998).	20
Figure I.2-3. Diagramme de transition sol-gel du κ carraghénane avec des ions Potassium (adapté de Rochas and Rinaudo, 1982b). Le diagramme représente la concentration totale en fonction de l'inverse de la température de transition. Les pointillés représentent la séparation entre le domaine II et III.	23
Figure I.2-4. Modèle de gélification de la κ carraghénane adapté de Rochas and Rinaudo, 1982b.	24
Figure I.2-5. Variations de G' et G'' en fonction de la température à une concentration de 1% en κ carraghénane à une fréquence de 1 Hz. T_g est noté comme étant la température de gélification ; T_m la température de fusion (d'après Fernandes et al., 1992).	26
Figure I.2-6. Cinétique d'évolution à 25°C pour une concentration de 1% en κ -	

<i>carraghénane à une fréquence de 1 Hz (d'après Fernandes et al., 1992)</i>	27
Figure I.2-7. <i>Structure chimique du glucomannane de konjac (d'après C. Zhang et al., 2014)</i>	28
Figure I.2-8. <i>A : Effet du taux de cisaillement (Shear rate) sur la viscosité du glucomannane de konjac à plusieurs concentrations. B : Courbe rhéologique du glucomannane de konjac. D'après Wang et al., 2012.</i>	30
Figure I.3-1. <i>Classification des charges naturelles en fonction de leur origine, adaptée de Elfaleh et al., 2023.</i>	31
Figure I.4-1. <i>Illustration schématique du comportement de phase de mélange de biopolymères en solution. (Adapté de V.B.Tolstoguzov, 1991).</i>	39
Figure I.4-2. <i>Diagramme de phase typique d'un mélange polysaccharide-polysaccharide en solution.</i>	41
Figure I.4-3. <i>Représentation schématique des différentes structures de réseau pour des gels composites polysaccharide-polysaccharide.</i>	42
Figure I.4-4. <i>Étapes de synthèse d'un film comestible par méthode de coulée.</i>	44
Figure I.4-5. <i>Schéma représentant l'extrusion, la méthode sèche de mise en forme des films de polysaccharides.</i>	45
Figure I.4-6. <i>Schématisation du mécanisme d'insertion de plastifiant dans les chaînes de polymères à l'échelle moléculaire.</i>	48
Figure I.4-7. <i>Représentation schématique de la tortuosité pour une molécule diffusant dans une matrice de polymère avec une charge solide (A) et sans charge (B).</i>	50
Figure I.4-8. <i>Représentation schématique de la structure d'un biocomposite : (A) Constituants de base ; (B) Biocomposite renforcé avec des fibres continues (uni et bidirectionnelles) ; (C) Biocomposite renforcé avec des fibres discontinues (alignées et orientées aléatoirement).</i>	51
Figure I.4-9. <i>Représentation schématique de la méthode de moulage d'un biocomposite par extrusion directe.</i>	52
Figure I.4-10. <i>Représentation schématique de la méthode de moulage de biocomposite par compression.</i>	52
Figure I.4-11. <i>Représentation schématique de l'incorporation de fibre par impression 3D, d'après Heitkamp et al., 2022.</i>	53
Figure I.4-12. <i>Mécanisme probable d'absorption de l'eau. (A) Diffusion des molécules d'eau à travers les chaînes de polymères, (B) écoulement capillaire des molécules d'eau le long de l'interface fibre-matrice, et (C) transport des molécules d'eau à travers les microfissures</i>	54
Figure II.1-1. <i>Poudre de drêche de pommes non tamisée utilisée.</i>	57
Figure II.1-2. <i>Copeaux de cosses de cacao avant broyage (A) et après broyage (B).</i>	58
Figure II.1-3. <i>Poudre d'arête de poissons utilisée.</i>	59
Figure II.2-1. <i>Schéma représentant le mode opératoire pour la synthèse de films.</i>	62
Figure II.2-2. <i>Photographie d'un film obtenu par méthode de casting.</i>	62
Figure II.2-3. <i>Schéma représentant le mode opératoire pour la production d'objet 3D à partir de co-produits.</i>	63
Figure II.2-4. <i>Photographies d'objets 3D moulés secs. L'échantillon A a été formé à partir</i>	

<i>de poudre de drêche de pommes et le composite B à partir de poudre de cosses de cacao.</i>	63
Figure II.2-5. <i>Modèle de viscosité Newtonienne.</i>	64
Figure II.2-6. <i>Courbe modélisant différentes allures de viscosité en fonction du taux de cisaillement. (a) Fluide newtonien ; (b) Fluide de Bingham ; (c) Fluide rhéofluidifiant ; (d) Fluide rhéoépaississant.</i>	65
Figure II.2-7. <i>Schéma représentant la rhéofluidification au niveau des chaînes de polymères.</i>	66
Figure II.2-8. <i>Représentation schématique de l'assemblage des tamis avec les gammes de tailles des particules après tamisage.</i>	67
Figure II.2-9. <i>Schéma représentant le montage effectué pour la mesure de perméabilité à la vapeur d'eau.</i>	71
Figure II.2-10. <i>Schéma du montage de traction et d'une courbe typique de contrainte et d'allongement obtenu pour chaque film.</i>	73
Figure II.2-11. <i>Photographie du montage de traction et courbe obtenue en fin de mesure.</i>	73
Figure II.2-12. <i>Schéma du montage de flexion en 3 points pour déterminer le module de flexion. L : distance des appuis (30 mm), b : largeur de l'échantillon (20 mm), h : épaisseur de l'échantillon avec une vitesse de déplacement de la tête de 60 cm/min. Une courbe typique Force-déformation est également représentée.</i>	75
Figure II.2-13. <i>Photographie du montage de flexion en trois points et courbe obtenue après expérience.</i>	75
Figure II.2-14. <i>Schéma représentant le principe de formations de rayons X dans un tube à rayon cathodique.</i>	76
Figure II.2-15. <i>Schéma du principe de mesure de micro-tomographie aux rayons X.</i>	77
Figure II.2-16. <i>Représentation schématique d'un interféromètre de Michelson.</i>	79
Figure II.2-17. <i>Schématisation du principe de la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée.</i>	80
Figure II.2-18. <i>Schéma de fonctionnement d'un Microscope électronique à balayage.</i> ...	81
Figure III.1-1. <i>Courbes d'écoulement du κ-carraghénane pur (κC) à différentes concentrations massiques en solution à 50°C.</i>	83
Figure III.1-2. <i>Courbes d'écoulement du glucomannane de konjac pur (Ko) à différentes concentrations massiques en solution à 50°C.</i>	84
Figure III.1-3. <i>Courbes d'écoulement des mélanges κ-carraghénane et glucomannane de konjac à différents ratios pour une concentration massique de 2% en solution à 50°C.</i>	85
Figure III.1-4. <i>Récapitulatif du rapport des viscosités à 50°C avec un taux de cisaillement de 250 s⁻¹ sur les masses de poudres présentes en solution pour les différents mélanges κ-carraghénane et konjac. Les concentrations de κ-carraghénane et konjac sont les mêmes que décrites dans le Tableau II.2-1. La zone hachurée montre la zone de synergie.</i>	87
Figure III.1-5. <i>Courbe de viscosité en fonction de la température de κ-carraghénane pur et d'un des mélanges K6.</i>	88
Figure III.2-1. <i>Photographie d'un morceau de film typique obtenu, transparent et uniforme.</i>	90

Figure III.2-2. Épaisseur des films composites de konjac et de κ -carraghénane à différentes concentrations de κ -carraghénane. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.....	91
Figure III.2-3. Courbe de teneur en eau en fonction de l'humidité relative à laquelle les films ont été stockés. Les courbes représentent les films K6 et K4.	92
Figure III.2-4. Teneur en eau des films composites κ -carraghénane et konjac. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.	93
Figure III.2-5. Activité de l'eau des films composites. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.....	94
Figure III.2-6. Photographie de l'épaisseur d'un film avant et après avoir été immergé 30 minutes dans de l'eau respectivement. Les flèches montrent l'épaisseur du film.	95
Figure III.2-7. Cinétique d'absorption d'eau pour un film K6.	96
Figure III.2-8. Taux d'absorption d'eau des films composites de κ -carraghénane et konjac pour une concentration totale de 2% massique en solution. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.....	97
Figure III.2-9. Solubilité dans l'eau des films composites de κ -carraghénane et konjac. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.....	98
Figure III.2-10. Diffractogramme de (A) poudre de κ -carraghénane et (B) glucomannane de konjac.	100
Figure III.2-11. Diffractogramme des films composites de κ -carraghénane et konjac.	101
Figure III.2-12. Exemples de courbes obtenues par traction des films K8, K6 et K10.	102
Figure III.2-13. Élongation à la rupture des films composites de κ -carraghénane et de konjac. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.	102
Figure III.2-14. Contrainte des films composites de κ -carraghénane et de konjac. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.	103
Figure III.2-15. Module d'Young des films composites (K) de κ -carraghénane (κC) et de konjac (Ko). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type. Le film de κ -carraghénane à 0,4% était trop cassant pour obtenir une mesure.	104
Figure III.2-16. Spectre infra-rouge des films composites de κ -carraghénane et de konjac	107
Figure III.2-17. Images de microscopie électronique à balayage de la surface d'un film K6 (magnification $\times 1000$). L'image de droite représente un zoom ($\times 10$) sur un pli de l'image de gauche.....	108
Figure III.2-18. Effet du glycérol sur la teneur en eau d'un film composite K6. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.	109
Figure III.2-19. Courbes de contraintes et élongation pour plusieurs concentrations de glycérol dans un film K6.	110
Figure III.2-20. Courbe de contrainte et d'élongation à la rupture en fonction de la concentration en glycérol dans un film K6. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.....	111

- Figure III.2-21.** Courbe représentant le module d'Young en fonction de la concentration en glycérol dans un film K6. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type. 112
- Figure III.2-22.** Résumé de l'étude sur les mélanges de κ -carraghénane et de konjac.. 114
- Figure III.3-1.** Distribution en taille de la poudre d'arêtes de poissons par tamisage en fonction du diamètre d'ouverture du tamis (μm). Les barres d'erreur indiquent l'écart-type... 116
- Figure III.3-2.** Morphologie des poudres d'arêtes de poissons observées au microscope optique ($\times 50$) en fonction de leurs gammes de tailles. 116
- Figure III.3-3.** Photographie d'un biocomposite de poudre d'arêtes de poissons et du mélange K6. 117
- Figure III.3-4.** Images de micro-tomographie aux rayons X d'un échantillon de biocomposite à base de poudre d'arêtes de poissons (83% w/w). (A) Vue d'ensemble en 3D du matériau, (B) Coupe 2D selon l'axe X (C) Coupe 2D selon l'axe Z. 118
- Figure III.3-5.** Schéma de la structure microscopique d'un biocomposite de poudre d'arêtes. La somme des deux composés ne forme pas de synergie. 119
- Figure III.3-6.** Distribution en taille de la poudre de drêche de pommes par tamisage en fonction du diamètre d'ouverture du tamis (μm). Les barres d'erreur indiquent l'écart-type... 120
- Figure III.3-7.** Morphologie des poudres de drêche de pommes observées au microscope optique ($\times 50$) en fonction de leurs gammes de tailles. 121
- Figure III.3-8.** Échantillons de biocomposites à différentes concentrations de drêche de pommes non tamisée. 122
- Figure III.3-9.** Épaisseur des composites de drêche de pommes et κ -carraghénane-glucomannane de konjac à différentes concentrations de co-produits. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type. 123
- Figure III.3-10.** Masse volumique des biocomposites de drêche de pommes en fonction de la concentration en co-produit et du tamisage. Les barres d'erreur représentent l'écart-type. 124
- Figure III.3-11.** Image d'un composite de drêche de pomme obtenue à l'aide d'un microscope optique (grossissement $\times 240$). 125
- Figure III.3-12.** Images de micro-tomographie aux rayons X d'un échantillon de drêche de pommes (83% w/w – 125-250 μm). (A) Coupe selon l'axe Z du matériau, (B) Coupe selon l'axe X (C) Image 2D d'une des coupes de l'échantillon. 126
- Figure III.3-13.** Images de microscopie électronique à balayage d'un composite de drêche de pommes (83% w/w – 125-250 μm). (A) (B) (C) Images de la poudre de drêche de pommes sans matrice, (D) (E) (F) Image de la poudre de drêche de pommes avec matrice, formant un composite. L'image (D) montre une découpe latérale du composite. 127
- Figure III.3-14.** Solubilité dans l'eau des biocomposites de drêche de pommes et de K6. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type. 128
- Figure III.3-15.** Taux de reprise en eau des biocomposites de drêche de pommes et de K6. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type. 129
- Figure III.3-16.** Teneur en eau des composites de drêche de pommes en fonction de la concentration en co-produit et de la gamme de taille des particules. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type. 131
- Figure III.3-17.** Module de flexion des biocomposites en fonction de la concentration et de

<i>la taille des particules de drêche de pommes. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.....</i>	132
Figure III.3-18. <i>Résistance en flexion des biocomposites en fonction de la concentration et de la taille des particules de drêche de pommes. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.....</i>	133
Figure III.3-19. <i>Déformation des échantillons à la résistance maximale en flexion en fonction de la concentration et de la taille des particules de drêche de pommes. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.....</i>	134
Figure III.3-20. <i>Représentation schématique de la structure microscopique d'un biocomposite à base de drêche de pommes. La somme des deux composés forme une synergie.....</i>	135
Figure III.3-21. <i>Résumé de l'étude sur les biocomposites à base de drêche de pommes.....</i>	135
Figure III.3-22. <i>Distribution en taille de la poudre de cosses de cacao par tamisage en fonction du diamètre d'ouverture du tamis (μm). Les barres d'erreur indiquent l'écart-type....</i>	136
Figure III.3-23. <i>Morphologie des poudres de cosses de cacao observées au microscope optique ($\times 50$) en fonction de leurs gammes de tailles.....</i>	137
Figure III.3-24. <i>Échantillons de biocomposites à différentes concentrations de poudre de cosses de cacao non tamisées.....</i>	138
Figure III.3-25. <i>Épaisseur des composites de cosses de cacao et κ-carraghénane-glucomannane de konjac à différentes concentrations de co-produits. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.....</i>	139
Figure III.3-26. <i>Masse volumique des biocomposites de cosse de cacao en fonction de la concentration en co-produit et du tamisage. Les barres d'erreur représentent l'écart-type.</i>	140
Figure III.3-27. <i>Image d'un composite de cosses de cacao obtenue à l'aide d'un microscope optique (grossissement $\times 240$).....</i>	141
Figure III.3-28. <i>Images de micro-tomographie aux rayons X d'un échantillon de composite de cosses de cacao (83% w/w – 250-500 μm). (A) Projection 3D du matériau, (B) Coupe selon l'axe Z (C) Image 2D d'une des coupes de l'échantillon.....</i>	142
Figure III.3-29. <i>Images de microscopie électronique à balayage d'un composite de cosses de cacao (83% w/w – 250-500 μm). (A) (B) (C) Images de la poudre de cosses de cacao sans matrice, (D) Image de la poudre de cosses de cacao avec matrice, formant un composite. Les images (E) et (F) montrent des découpes latérales du composite.....</i>	143
Figure III.3-30. <i>Solubilité dans l'eau des biocomposites de cosses de cacao et de K6. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.....</i>	144
Figure III.3-31. <i>Taux de reprise en eau des biocomposites de cosses de cacao et de K6. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.....</i>	145
Figure III.3-32. <i>Teneur en eau des composites de cosses de cacao en fonction de la concentration en co-produit et de la gamme de taille des particules. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.....</i>	146
Figure III.3-33. <i>Module de flexion des biocomposites en fonction de la concentration et de la taille des particules de cosses de cacao. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.</i>	147
Figure III.3-34. <i>Résistance en flexion des biocomposites en fonction de la concentration et de la taille des particules de cosses de cacao. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.</i>	148

- Figure III.3-35.** *Déformation des échantillons à la résistance maximale en flexion en fonction de la concentration et de la taille des particules de cosses de cacao. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.....* 149
- Figure III.3-36.** *Représentation schématique de la structure microscopique d'un biocomposite à base de cosses de cacao. La somme des deux composés forme une synergie.* 150
- Figure III.3-37.** *Résumé de l'étude des biocomposites à base de cosses de cacao.....* 150

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. <i>Tableau récapitulatif des observations faites à différentes échelles et périodes appliquées au cours de la démarche expérimentale.</i>	6
Tableau I.1-1. <i>Tableau simplifié des propriétés des films en fonction du composé de départ. D'après Bonnaillie et al, 2014; Fang et al., 2002; Kocira et al., 2021.</i>	18
Tableau I.2-1. <i>Valeurs de K et n pour différentes concentrations de glucomannane de konjac (Wang et al., 2012).</i>	30
Tableau I.3-1. <i>Compositions approximatives des arêtes de certains poissons pêchés dans l'Atlantique. Les données sont exprimées en moyenne \pm l'écart type. N*6,25 est la quantité d'azote totale multipliée par 1/0,16 pour connaître une estimation de la quantité de protéines. D'après Toppe et al., 2007.</i>	32
Tableau I.3-2. <i>Composition minérale des arêtes de poissons dégraissées, d'après Toppe et al., 2007.</i>	33
Tableau I.3-3. <i>Composition chimique approximative de la drêche de pomme d'après Kruczek et al., 2017.</i>	35
Tableau I.3-4. <i>Composition chimique de la cosse des cabosses de cacao d'après Lu et al., 2018. ¹Gallic Acid Equivalent.</i>	36
Tableau I.4-1. <i>Tableau récapitulatif des caractéristiques améliorées pour des mélanges κ-carraghénane et polysaccharides</i>	46
Tableau I.4-2. <i>Tableau récapitulatif des caractéristiques améliorées pour des mélanges Konjac et polysaccharides</i>	47
Tableau II.1-1. <i>Composition chimique de la poudre de drêche de pomme Hubcycled utilisée.</i>	58
Tableau II.2-1. <i>Tableau récapitulatif des mélanges de κ-carraghénane et de konjac</i>	60
Tableau II.2-2. <i>Tableau récapitulatif des essais effectués pour les drêches de pommes (●) et les cosses de cacao (▲)</i>	61
Tableau III.2-1. <i>Propriétés mécaniques des films mono et biphasés κ-carraghénane et konjac glucomannane. Les mesures ont été effectuées à 25°C à 50% d'Humidité relative. σ correspond à la contrainte en MPa, ϵ à l'élongation à la rupture en % et E au module d'Young en MPa.</i>	105
Tableau III.2-2. <i>Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films composites de κ-carraghénane et de konjac à différentes concentrations et d'un film de PVC. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$).</i>	105

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABRÉVIATIONS

a_w	Activité de l'eau
bPE	Bio-Polyéthylène
bPET	Bio-Polyéthylène Téréphtalate
bPP	Bio-Polypropylène
Cu-K α	Radiation Cuivre-K α
E	Module d'Young
EB	Elongation at Break (Allongement à la rupture)
FTIR	Infra-rouge à transformée de Fourier
KGM / Ko	Glucomannane de Konjac
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
PBAT	Polybutylène Adipate Téréphtalate
PBS	Polybutylène Succinate
PBSA	Polybutylène Succinate Adipate
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyéthylène
PEF	Polyéthylène Furanoate
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PHA	Polyhydroxyalcanoate
PHB	Polyhydroxybutyrate
PLA	Acide Polylactique
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PTT	Polytriméthylène Téréphtalate
PVC	Polychlorure de Vinyle
T_g	Température de Gélification
T_m	Température de Fusion
TS	Tensile Strength (Résistance à la traction)
WUR	Water Uptake Rate (Taux d'Absorption d'Eau)
WVP	Water Vapor Permeability (Perméabilité à la vapeur d'eau)
WVT	Water Vapor Transmission (Transmission de la vapeur d'eau)
XRD	Diffraction des Rayons X
ϵ	Déformation ou élongation
κ -CG	K-Carraghénane
ρ	Masse volumique
σ	Contrainte

LISTE DES CODIFICATIONS

K0	Mélange de 2% de κ -carraghénane
K2	Mélange de 1,6% de κ -carraghénane et de 0,4% de glucomannane de konjac
K4	Mélange de 1,2% de κ -carraghénane et de 0,8% de glucomannane de konjac
K5	Mélange de 1% de κ -carraghénane et de 1% de glucomannane de konjac
K6	Mélange de 0,8% de κ -carraghénane et de 1,2% de glucomannane de konjac
K8	Mélange de 0,4% de κ -carraghénane et de 1,6% de glucomannane de konjac
K10	Mélange 2% de glucomannane de konjac
κ C2	Mélange de 0,4% de κ -carraghénane
κ C4	Mélange de 0,8% de κ -carraghénane
κ C5	Mélange de 1% de κ -carraghénane
κ C6	Mélange de 1,2% de κ -carraghénane
κ C8	Mélange de 1,6% de κ -carraghénane
Ko2	Mélange de 0,4% de glucomannane de konjac
Ko4	Mélange de 0,8% de glucomannane de konjac
Ko5	Mélange de 1% de glucomannane de konjac
Ko6	Mélange de 1,2% de glucomannane de konjac
Ko8	Mélange de 1,6% de glucomannane de konjac

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le monde d'aujourd'hui doit faire face à de nombreux défis. L'un d'eux est l'utilisation parfois excessive et irresponsable de plastiques à usage unique. Cette pratique cause la mort de nombreuses espèces, pollue nos océans, augmente les émissions de gaz à effet de serre et contamine la chaîne alimentaire. Les plastiques restent les principaux polluants toxiques de notre époque (Raman Sharma and Sharma, 2014) bien que des lois françaises et européennes récentes interdisent l'utilisation et la mise à disposition pour les consommateurs de plusieurs produits jetables en plastiques comme les pailles, les assiettes ou les gobelets depuis 2016 (Article D541-330 et Article L541-15-10 - Code de l'environnement - Légifrance). Face à ces mesures, les industries doivent trouver de nouvelles méthodes de production et chercher de nouveaux matériaux afin de trouver des alternatives viables et durables. De nombreuses entreprises se tournent ainsi spontanément vers le recyclage de leurs déchets.

Une question se pose alors : le recyclage est-il vraiment une solution viable ?

Aujourd'hui, le plastique recyclé ne représente que 6% de la production mondiale de plastique. En France, seuls 25% des plastiques sont recyclés et 44% sont brûlés à des fins énergétiques, générant des gaz polluants (PlasticsEurope (PEMRG), 2022). Bien que le recyclage semble être une pratique répandue et paraisse pour beaucoup la seule solution, il présente des limites, notamment en termes d'efficacité et de coûts. Par exemple, les films alimentaires et les emballages trop fins sont actuellement trop difficiles à traiter et ne sont donc pas recyclables (Plastiques – Paprec). Le même problème se pose pour les emballages multicouches complexes, souvent utilisés pour des briques de lait ou même plus récemment d'eau. Bien qu'une des couches soit faite en carton pouvant être recyclé sous forme de papier, les autres couches de polyéthylène et d'aluminium, sont trop collées entre elles pour pouvoir être séparées, rendant le matériau non recyclable. Ce constat nous amène à envisager des alternatives plus simples et plus efficaces en remplaçant notamment le recyclage par du *surcyclage*.

Le *surcyclage* (ou *upcycling* en anglais) est un mot inventé par Reiner Pilz, ingénieur et architecte d'intérieur allemand, en 1994 (Kay, 1994). Le *surcyclage* consiste à réutiliser des matériaux non utilisés, prêts à être jetés, comme des co-produits, pour les transformer en un nouveau matériau de meilleure qualité en le combinant avec d'autres matériaux. Le *surcyclage* est opposé au *décyclage* (*downcycling* en anglais) qui consiste à réutiliser un matériau pour en faire un autre de moins bonne ou de même qualité. L'idée est donc de réutiliser des prétendus déchets, que l'on appelle maintenant co-produits, pour en faire de nouveaux matériaux, favorisant l'économie circulaire.

La démarche de cette thèse s'inscrit donc dans cette logique de réutilisation des matériaux existants tout en s'inspirant de la nature. Yves Brechet, membre de l'Académie des Sciences a

dit :

« Parce que la nature doit travailler à des températures assez basses, elle est limitée aux matériaux organiques ou relevant de la chimie des solutions. La fascinante variété des matériaux naturels vient de la variété des architectures hiérarchiques naturelles que l'on peut observer dans le bois, les os, les coquillages. Inversement l'ingénieur a accès à une grande variété de matériaux constitutifs, mais est à ce jour assez peu inventif sur les architectures. L'association des deux stratégies, base du biomimétisme structural, peut s'avérer une source de très grandes innovations »

Yves Brechet, 2013

La bio inspiration et le biomimétisme consistent à prendre exemple sur des matériaux déjà existants dans la nature, dont les propriétés mécaniques et physico-chimiques ont pu être cherchées, développées et prouvées grâce à plusieurs millénaires d'essais et erreurs, de façon totalement naturelle, pour en développer de nouveaux. La nature, contrairement aux industries lourdes actuelles, doit savoir former un matériau avec en général un seul solvant, l'eau, tout en s'adaptant aux différentes contraintes des milieux et aux fonctions biologiques que ces matériaux doivent remplir (amortir les chocs, protéger, résister à l'usure, être mou, extensible...). Cette grande diversité de structures et de propriétés est synthétisée dans la nature par voie de chimie douce, c'est-à-dire une chimie en solution aqueuse, à basse température et pression, produisant des molécules biodégradables et biocompatibles sans toxicité à long terme. L'exemple de la carapace de crustacé montre bien l'importance des niveaux d'organisation dans la structure, amenant à un matériau solide. En effet, c'est l'association entre un polysaccharide, la chitine, et une protéine, sous différentes structures planaires et fibrillaire, qui va donner la résistance de la carapace.

Cette approche composite, c'est-à-dire la combinaison de plusieurs composés, permet d'avoir des propriétés complémentaires. Elles peuvent être obtenues en mélangeant plusieurs molécules organiques, comme pour la carapace, ou en incorporant des minéraux, des phases cristallines ordonnées ou des phases amorphes désordonnées dans une matrice. Les combinaisons amorphe-cristallin ainsi formées permettent donc d'avoir à la fois de la souplesse, grâce à un ciment ou matrice organique et amorphe et de la rigidité avec des inclusions ou charges minérales et semi-cristallisées ou cristallisées.

L'objectif de ce travail est donc de développer des composites innovants biosourcés, à la fois grâce à une matrice organique à base d'algues et des co-produits provenant de l'industrie agro-alimentaire, tout en ayant conscience de la difficulté à obtenir un matériau similaire aux plastiques déjà utilisés dans le monde du packaging.

Les co-produits explorés sont obtenus grâce à des partenariats avec des industriels comme Agromousquetaires et Valrhona. Agromousquetaires est le premier producteur de marques

distributeurs et produit ses propres emballages. C'est également l'une des plus grosses entreprises d'agroalimentaire française. Valrhona est une chocolaterie française, produisant du chocolat provenant de plusieurs lieux du monde. Ces collaborations permettent d'étudier des co-produits différents et les synergies possibles entre les co-produits et les matrices, tout en gardant un nombre de matériaux étudiés raisonnable.

Dans ce contexte, l'objectif général de la thèse est (I) de formuler et comprendre la structure d'une matrice composite à base de deux polysaccharides afin d'avoir une matrice stable et optimale pour (II) l'incorporation de co-produits dans cette matrice afin de former des matériaux composites et objets en trois dimensions dans le but d'en faire des assiettes jetables par exemple. Ces objectifs, en collaboration avec un industriel, impliquent des contraintes, comme la formulation de produits peu visqueux, peu collants, préparés à des températures ne dépassant pas les 100°C, pouvant être facilement étalés, avec une tenue mécanique suffisante pour être démoulés, transportés et stockés sans reprendre beaucoup d'eau.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre présente le contexte scientifique et l'état de l'art dans le monde du packaging agro-alimentaire. La première partie du chapitre se consacre à l'industrie du plastique dans le monde de l'agroalimentaire et aux alternatives qui émergent. La deuxième partie aborde en détail les polysaccharides utilisés dans cette thèse : le κ -carraghénane et le glucomannane de konjac. La troisième partie développe la notion de co-produit et les propriétés de ceux que nous avons utilisés, c'est-à-dire de la poudre de drêche de pommes, de la poudre de cosse de cacao et de la poudre d'arêtes. Les comportements thermodynamiques de mélanges de polysaccharides en solution et sous forme de gel ainsi que la mise en forme de films et de composites sont présentés dans la quatrième et dernière partie.

Le deuxième chapitre présente l'approche expérimentale utilisée dans ce travail. Les matières premières utilisées et leurs mises en forme sont décrites en premier lieu. Les différentes méthodes de caractérisations des solutions, films et composites sont ensuite détaillées dans une seconde partie.

Le troisième et dernier chapitre de ce travail est dédié aux résultats et à la discussion générale de l'ensemble des caractérisations effectuées. La première partie décrit le comportement visqueux des solutions étudiées. Les films sont ensuite caractérisés en termes d'affinité à l'eau, de propriétés mécaniques et structurelles dans une seconde partie. Enfin, les propriétés physico-chimiques des composites sont étudiées dans une dernière partie.

Ce document se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats de cette étude et les perspectives qu'ouvre ce projet de recherche.

L'Annexe 1 présente les différents résultats obtenus lors de l'étude préliminaire sur les mélanges de polysaccharides. L'Annexe 2 est une copie de l'article accepté durant cette thèse.

DÉMARCHE DE LA THÈSE

La problématique exprimée dans la thèse est la suivante : formuler et caractériser un matériau composite à partir de polysaccharides et de co-produits de l'agro-alimentaire.

Cette problématique nous a amenés à séparer le matériau en deux parties : la matrice et les charges.

La démarche mise en œuvre est présentée dans la Figure I-1.

La première étape a consisté à sélectionner des formulations et explorer différents polysaccharides en faisant dans un premier temps des essais préliminaires à différentes concentrations sur plusieurs gélifiants et épaississants afin de constituer une matrice. Le but de cette étape est d'avoir des mélanges avec une bonne filmabilité, de bonnes caractéristiques mécaniques sans ajout de plastifiant et une bonne interaction avec l'eau. L'ensemble des résultats est présenté en Annexe 1.

Dans un deuxième temps, après que le κ -carraghénane et le glucomannane de konjac ont été choisis à une concentration de 2% massique en solution en raison de leurs propriétés filmogènes qui semblaient être optimales d'un point de vue mécanique et de solubilité par rapport aux autres polysaccharides testés, une étude plus approfondie a été mise en place pour déterminer le ratio optimal entre ces deux composés afin d'avoir une matrice stable.

Dans un troisième temps, différents co-produits ont été choisis et utilisés pour leur composition majoritairement organique ou inorganique et leur facilité de manipulation et d'incorporation et caractériser leur structure. Parmi la multitude de co-produits possibles, l'étude finale s'est portée sur les drêches de pommes, les cosses de cacao et les arêtes de poissons.

Une quatrième étape consiste à formuler et caractériser un matériau composite en incorporant les co-produits de façon optimale à la matrice afin de former des matériaux solides et de comprendre la structure du composite obtenu.

À travers cette démarche expérimentale, les composés utilisés ont été observés à plusieurs échelles (macroscopique, microscopique et moléculaire) avant et après le procédé de transformation. Ces observations, résumées dans le Tableau I-1, ont permis de comprendre les phénomènes caractérisant les matériaux.

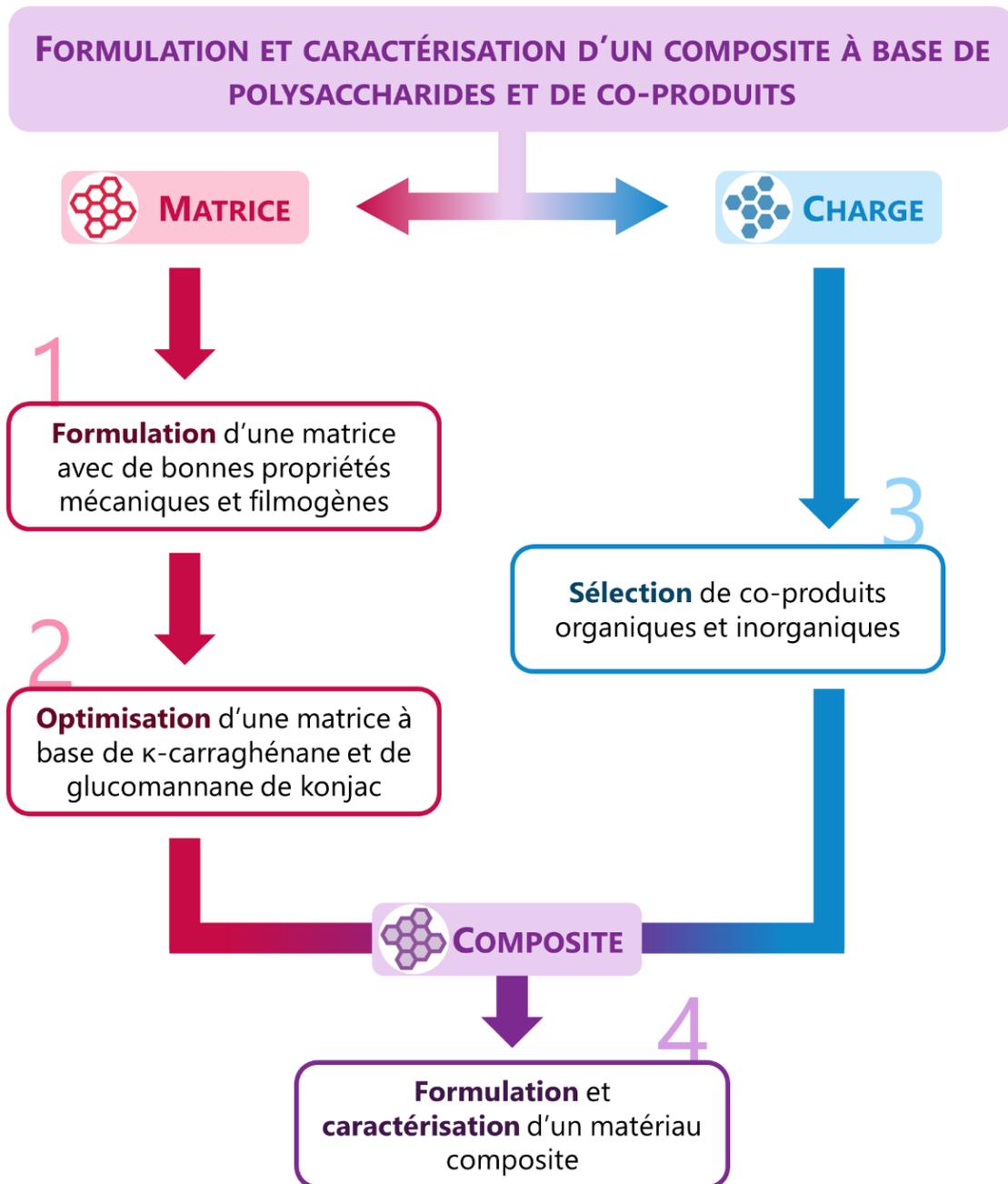


FIGURE I-1. Schéma récapitulatif de la démarche expérimentale.

TABLEAU I-1. Tableau récapitulatif des observations faites à différentes échelles et périodes appliquées au cours de la démarche expérimentale.

Échelles d'observation	Méthodes	Moments d'analyse		
		Avant	Pendant	Après
<i>Macroscopique</i>	Viscosimétrie		x	
	Analyse physicochimique	x		x
	Microscopie optique	x		x
	Granulométrie	x		
<i>Microscopique</i>	Microscopie électronique à balayage	x		x
	Micro-tomographie aux rayons X			x
<i>Moléculaire</i>	Diffractions des rayons X	x		x
	Infrarouge à transformée de Fourier	x		x

Chapitre I BIBLIOGRAPHIE – ÉTAT DE L'ART

I.1 EMBALLAGES PLASTIQUES DANS L'AGROALIMENTAIRE

L'article R543-43 du code de l'environnement français définit un emballage comme étant « *tout objet, quelle que soit la nature des matériaux dont il est constitué, destiné à contenir et à protéger des marchandises, à permettre leur manutention et leur acheminement du producteur au consommateur ou à l'utilisateur, et à assurer leur présentation.* ».

D'un point de vue historique, les premiers emballages étaient faits de matériaux naturels et servaient à transporter la nourriture : tissus, poteries, feuilles ou récipients plus ou moins travaillés, adaptés aux besoins de l'époque. Avec le temps, l'évolution des matériaux a permis d'abord d'utiliser le verre, le bois, le papier, le métal et enfin le plastique. Cette partie met en lumière l'importance et les conséquences de l'utilisation de l'emballage plastique dans le monde actuel. À quelles exigences ces emballages doivent-ils répondre ? Quelles sont les alternatives à ces plastiques ?

I.1.1 Introduction aux emballages plastiques

Historiquement, le début de la production industrielle du plastique pourrait être associé aux années 1950. Depuis lors, la production mondiale de plastique a connu une croissance significative, passant de 1,5 million de tonnes en 1950 à 365 millions de tonnes en 2018, 375 millions en 2019 puis plus de 400 millions en 2022 (Figure I.1-1 et Figure I.1-2) (Jaganmohan, 2024). Les principaux producteurs de plastique dans le monde sont l'Europe (17%), les pays de l'Accord de Libre-Échange Nord-Américain (ALENA) (18%) et l'Asie (51%) ; la Chine à elle seule représente 30% de la production mondiale (Jaganmohan, 2024). Les exportations chinoises de plastique ont donc également considérablement augmenté, passant de 14,4 milliards de dollars américains en 2009 à 48,3 milliards en 2019. La cause principale de cette évolution est le développement de l'industrie agroalimentaire et de ses secteurs connexes, comme les restaurants et les vendeurs de street food. On estime qu'environ 40% du plastique dans l'Union Européenne en 2022 a été utilisé pour l'emballage, y compris celui des produits alimentaires (Figure I.1-2).

La Directive (UE) 2019/904 du Parlement européen et du Conseil de l'Union européenne (Council, 2019) a pour objectif de réduire l'impact de certains produits plastiques sur l'environnement. Elle qualifie les produits plastiques à usage unique (PPU (SUPs en anglais)) comme des matériaux utilisés une seule fois, conçus pour une utilisation courte, puis jetés. De manière concrète, les PPU sont donc des produits entièrement ou partiellement en plastique, mais non destinés à être réutilisés, tels que les couverts, les assiettes, les pailles, les agitateurs, les récipients alimentaires, les gobelets, les emballages et les sacs en plastique. L'objectif principal de cette directive est de prévenir et de réduire l'impact des plastiques sur

l'environnement naturel et, par conséquent, sur la santé humaine. En 2016, environ 485 milliards de bouteilles en polytéréphtalate d'éthylène (PET) ont été produites, et selon les estimations ce chiffre aurait atteint environ 583 milliards en 2021. Aux États-Unis, environ 500 millions de pailles en plastique à usage unique sont utilisées chaque jour, contre environ 69 millions en Europe. Le marché mondial des couverts en plastique était évalué à environ 2,6 milliards de dollars en 2017. De plus, on estime que seulement 9% des polymères synthétiques produits sont recyclés (OCDE, 2022). La production de plastique aujourd'hui provient majoritairement d'énergies fossiles, seulement 8% provient du recyclage d'anciens plastiques et environ 1,5% de nouveaux plastiques biosourcés (Figure I.1-1).

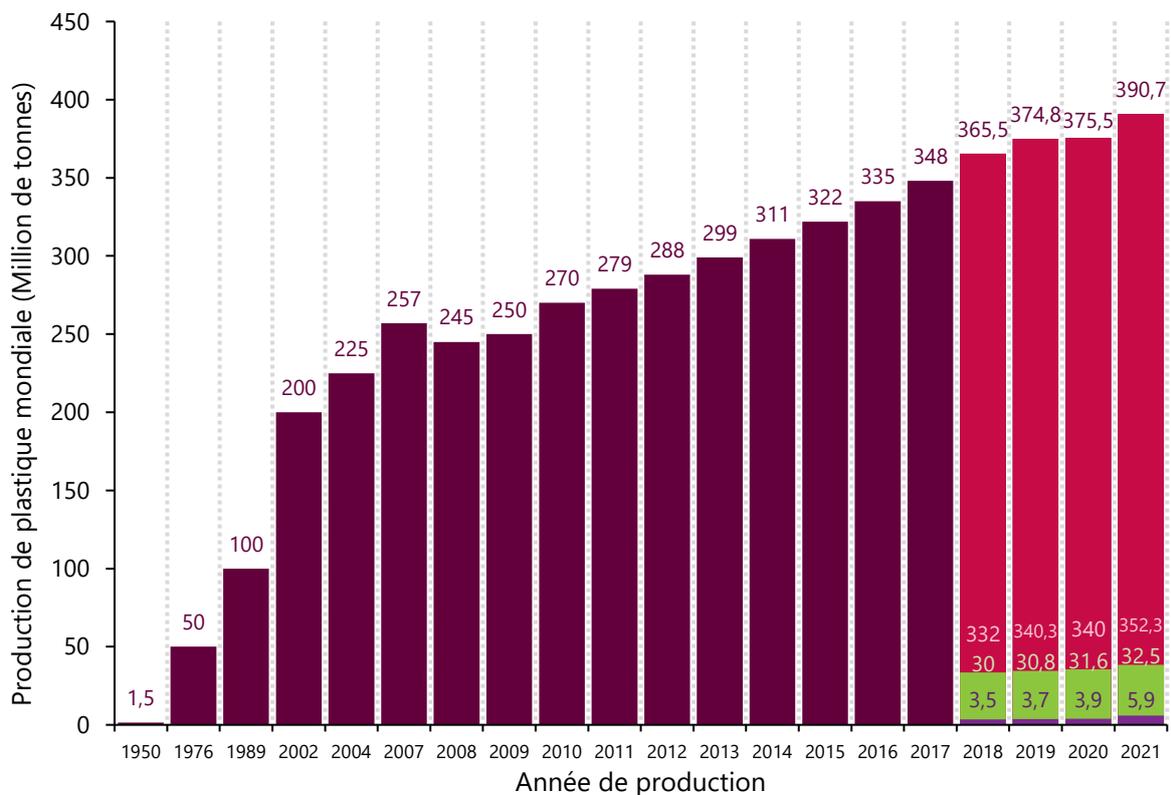


FIGURE I.1-1. Évolution de la production de plastique de 1950 à 2021 en million de tonnes. Les années de 2018 à 2021 sont séparées en 3 catégories de productions de haut en bas respectivement : ■ à partir d'énergie fossile ; ■ à partir de plastiques recyclés ; ■ à partir de plastiques biosourcés. (PlasticsEurope (PEMRG), 2022)

Depuis les années 1950, la production croissante de plastiques, leur utilisation irresponsable et la gestion non durable des déchets ont conduit à leur présence dans des endroits difficiles d'accès, des sommets de montagnes au fond des mers. Un nouvel amphipode découvert à 6900 mètres de profondeur, *Eurythenes plasticus*, tire ainsi son nom du plastique trouvé dans son tube digestif (Weston et al., 2020). Cette présence dans des environnements extrêmes

résulte de la fragmentation des polymères, car la plupart d'entre eux ne se dégradent pas, mais se fragmentent en morceaux de plus en plus petits, appelés microplastiques, voire « nanoplastiques ». Ces polymères sont couramment retrouvés dans l'estomac d'animaux sauvages (oiseaux, tortues, dauphins) et même dans le bétail, où ils atteignent le corps humain par le biais de la chaîne alimentaire.

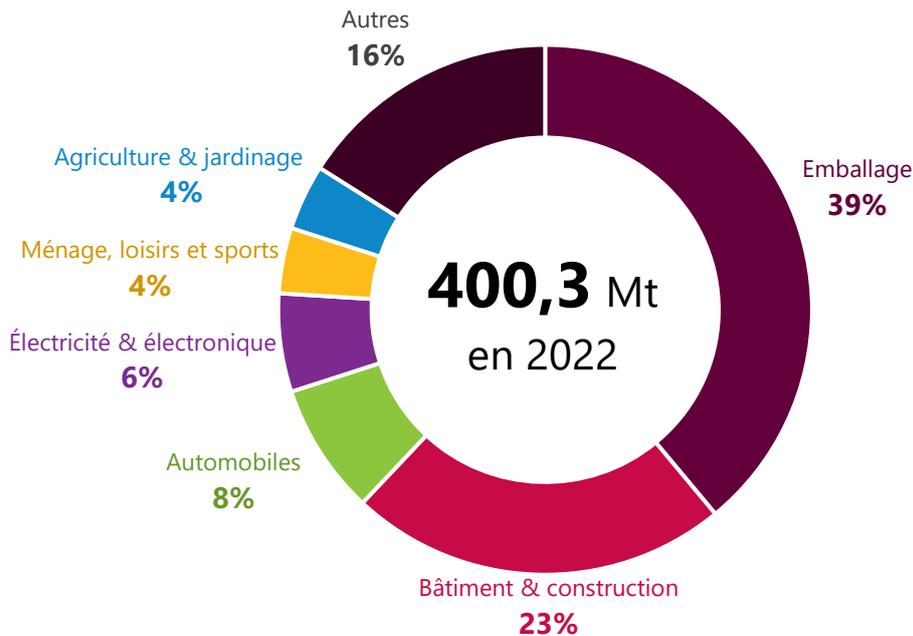


FIGURE I.1-2. Répartition de la demande des entreprises de transformation des matières plastiques en Europe par segment en 2022. La catégorie Autres comprend les appareils électroménagers, le mobilier, le secteur médical etc...

Il existe plusieurs méthodes pour jeter des plastiques usagés : le recyclage, l'incinération (produisant du carburant pour l'énergie) ou le stockage par enterrement (décharges) (Figure I.1-3).

L'incinération pour l'énergie déclenche, en plus de la production de plastique initiale, des émissions de dioxyde de carbone et d'autres gaz à effet de serre, contribuant au phénomène du réchauffement climatique (Meys et al., 2020; Ramakanth et al., 2021). Les plastiques couramment utilisés, par exemple, le polyéthylène, le polypropylène et le polytéréphtalate d'éthylène, sont donc peu respectueux de l'environnement (Sundqvist-Andberg and Åkerman, 2021). En enterrant les plastiques, ceux-ci sont dégradés par les microorganismes. En fonction de leurs propriétés leur temps de biodégradabilité diffère, allant de moins d'un mois à plus de 2500 ans (Figure I.1-4). Les plastiques peuvent également être recyclés suivant différentes méthodes variables selon la région de recyclage.

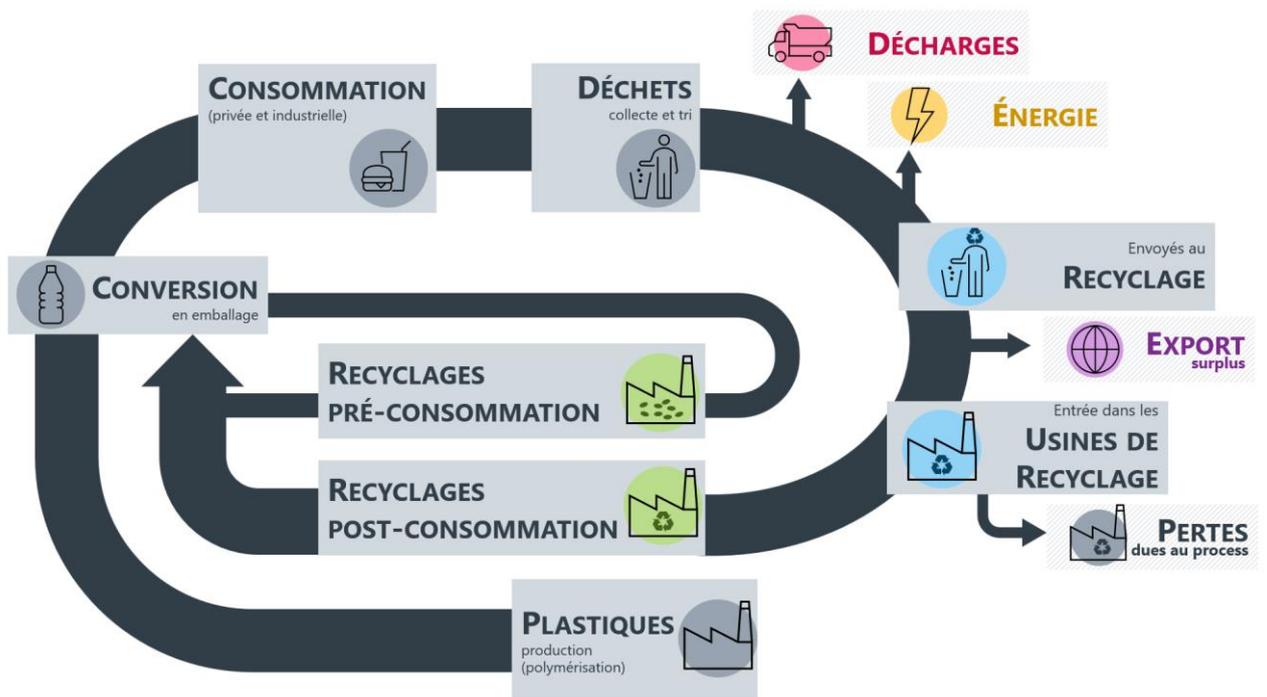


FIGURE I.1-3. Cycle de vie des plastiques dans l'emballage alimentaire. Le recyclage pré-consommation fait référence aux résidus et chutes de plastique possibles durant la fabrication.

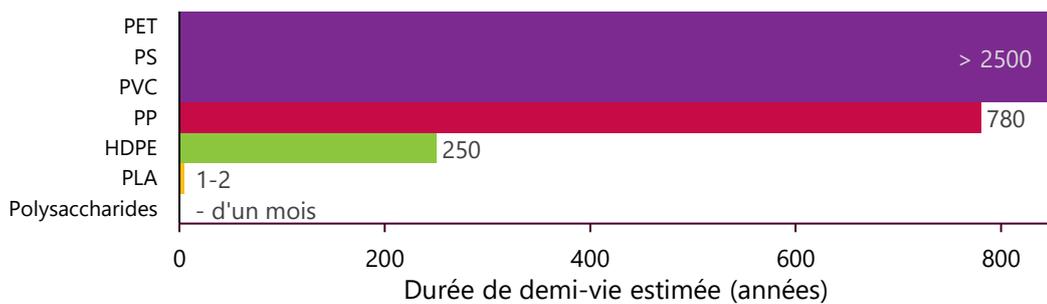


FIGURE I.1-4. Période de demi-vie estimée de plastiques communs comparée à celle des polysaccharides. La demi-vie se réfère à la dégradation de 50% de la masse de polymère initiale. PET (Polytéréphtalate d'éthylène) ; PS (Polystyrène) ; PVC (Polychlorure de vinyle) ; PP (Polypropylène) ; HDPE (Polyéthylène haute densité) ; PLA (Acide polylactique). D'après Chamas et al., 2020 et Wolf et al., 2023.

Dans le monde de l'agroalimentaire, l'emballage joue un rôle crucial dans le futur de l'aliment. À partir de sa sortie de chaîne, l'emballage sera manipulé, transporté, subira des changements de températures et devra continuellement garantir la préservation des produits emballés (Kumar et al., 2021; A. K. Singh et al., 2021). À notre époque, les perceptions des consommateurs concernant l'emballage alimentaire, sa qualité, les différentes méthodes de production et de recyclage et toutes les autres préoccupations environnementales approchant de près ou de loin l'utilisation de plastiques dans les emballages évoluent. Ces changements forcent les industriels à explorer de nouveaux matériaux d'emballage durables bioinspirés et biosourcés et issus de systèmes économiques circulaires. Les plastiques aujourd'hui peuvent être classés en quatre catégories d'un point de vue écologique en fonction de leur méthode d'approvisionnement (énergies fossiles ou biosourcés) et de leur temps de biodégradabilité, comme représenté en Figure I.1-5. Un plastique est défini comme étant un matériau composé principalement de polymères. Le terme « plastique » fait référence à leur facilité de mise en forme et de façonnage (du grec πλαστικός (plastikos) = former, modeler). Les polymères sont un groupe de très grandes molécules, composées de plus petites molécules appelées monomères.

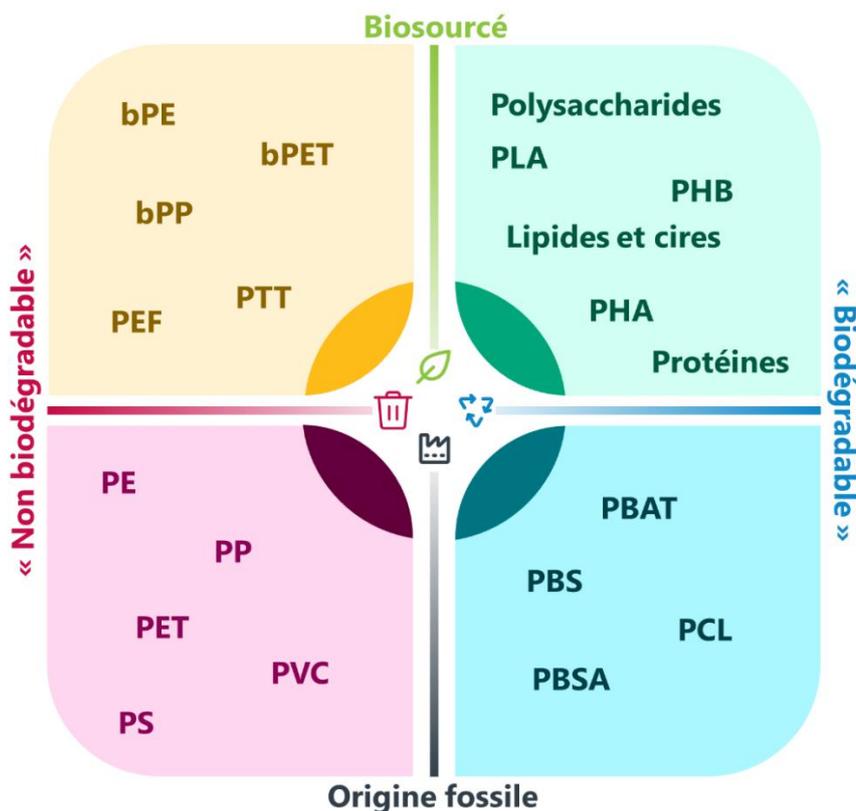


FIGURE I.1-5. Classement des polymères adapté de Mendes and Pedersen, (2021).

L'émergence de l'emballage dit « comestible » se dessine comme une alternative écologiquement viable pour l'avenir de l'emballage respectueux de l'environnement. Ces emballages, issus de sources végétales, animales, marines, ou dérivés de polymères naturels tels que les polysaccharides, les protéines, ou les lipides, offrent, tout comme leurs homologues provenant du pétrole, la possibilité de préserver la qualité des produits alimentaires, d'étendre leur durée de conservation tout en réduisant les déchets dans une certaine mesure (Dehghani et al., 2018; Kurt and Cekmecelioglu, 2023; Mohamed et al., 2020; Oloye et al., 2023). Dans tous les cas un bon emballage doit garantir une bonne résistance mécanique, être une bonne barrière à l'eau lors des échanges avec l'extérieur, une barrière aux petites molécules et dans l'idéal être biodégradable rapidement, c'est ce que l'on appelle le packaging actif en opposition au packaging passif, servant seulement à transporter le produit (Figure I.1-6).

Les biopolymères se distinguent par plusieurs avantages tels que la biodégradabilité, la recyclabilité et la durabilité. Toutefois, ils ne sont pas exempts de certaines limitations, notamment en ce qui concerne leurs propriétés mécaniques et de barrière aux petites molécules (G. Singh et al., 2021). Pour contrer ces problèmes, des additifs tels que des plastifiants, parmi lesquels on retrouve principalement le glycérol et le sorbitol, sont intégrés à ces biomatériaux. Les matériaux à base de biopolymères s'avèrent être une solution adaptée pour le conditionnement commercial de divers produits tels que les fruits, les légumes, les produits laitiers et les viandes. Leur utilisation reste cependant limitée par les conditions spécifiques de stockage, comprenant des paramètres tels que la température et l'humidité relative (Jeya Jeevahan et al., 2020).

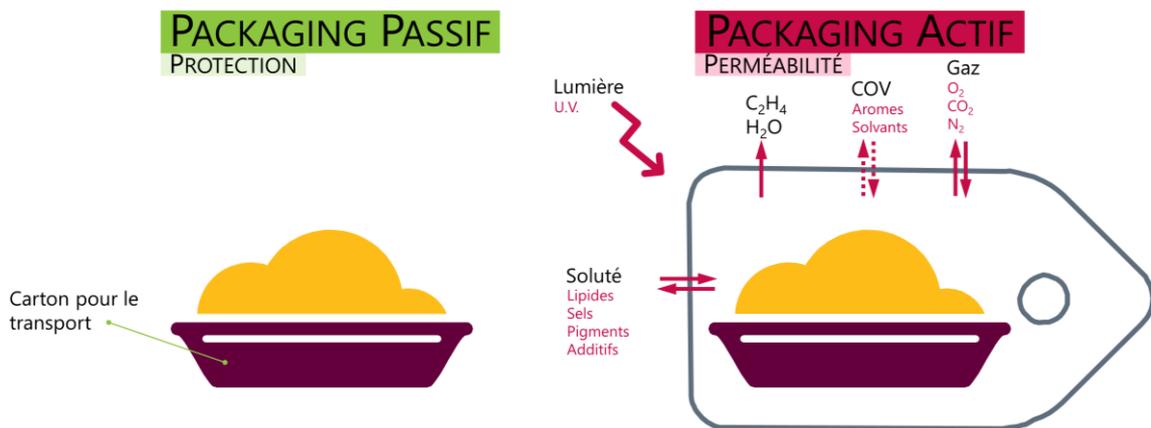


FIGURE I.1-6. Schéma représentant différentes méthodes de packaging.

Il est important de souligner que, bien que les emballages comestibles ne puissent pas immédiatement se substituer aux emballages plastiques traditionnels, ils représentent une alternative progressive pour la transition vers des emballages durables.

I.1.2 Alternatives : Fabrication de films comestibles

Un nouvel enjeu actuel est la fabrication de films biosourcés et biodégradables à base de polymère. Au sein de cette nouvelle famille, on retrouve à la fois des polymères naturels et synthétiques. Ils se caractérisent généralement par des structures chimiques similaires constituées d'unités répétitives plus petites liées par des liaisons covalentes (Liew et al., 2006). Les polymères naturels peuvent être classés selon leur structure chimique, notamment en polyesters, protéines, polysaccharides et lipides, ou en fonction de leur origine, tels que les polymères d'origine végétale, animale et microbienne (Figure I.1-7).

Dans l'industrie agroalimentaire, les polymères naturels sont utilisés comme enrobages en raison de leurs nombreux avantages tels que l'activité antimicrobienne, la préservation des couleurs, des effets inhibiteurs sur l'oxydation des lipides, une perméabilité améliorée à la vapeur d'eau et la préservation prolongée de la fraîcheur des aliments (Hassan et al., 2018; Kakar et al., 2021; Marchiore et al., 2017; Viña et al., 2007).

La suite de cette étude se consacrera aux polymères naturels biosourcés extraits de biomasse.

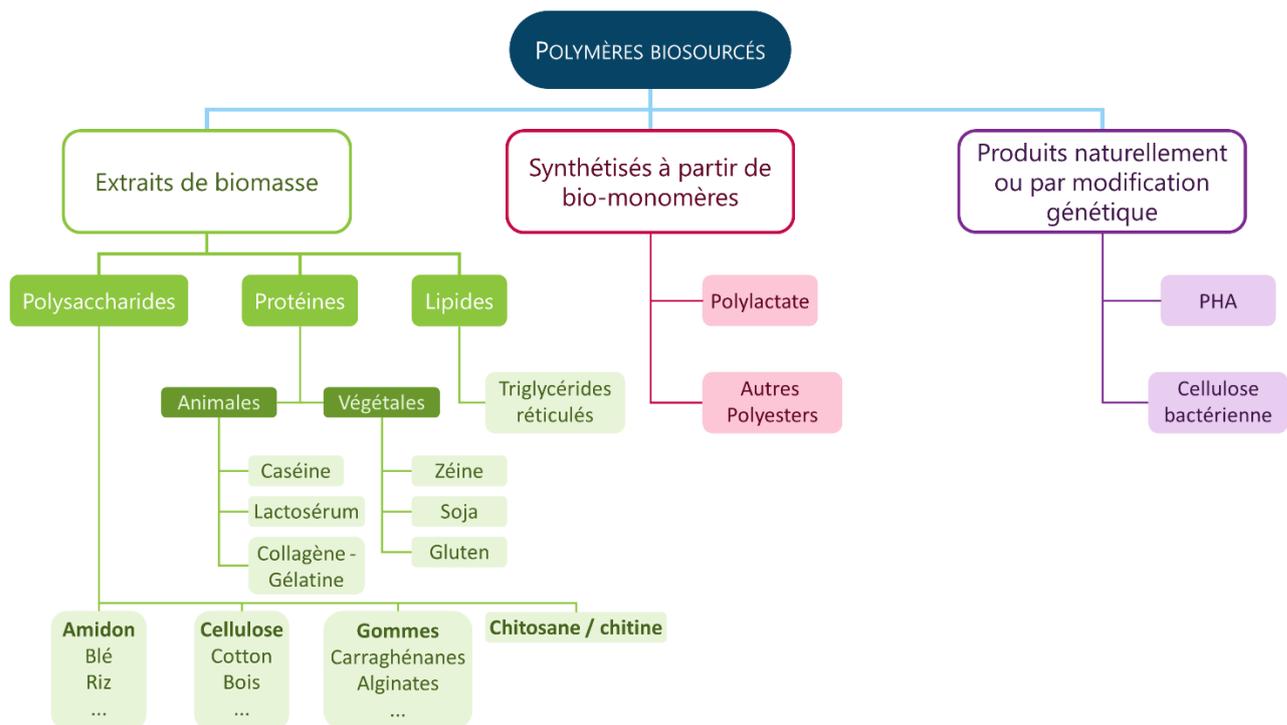


FIGURE I.1-7. Représentation schématique des polymères biosourcés en fonction de leur origine et de leurs méthodes de productions. (PHA : Polyhydroxyalcanoate) Adapté de Tuil et al., (2000).

Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des composés non toxiques, comestibles et abondants dans la nature. En fonction de la source d'origine, les polysaccharides peuvent être divisés en polysaccharides d'origine végétale, animale, marine et microbienne (Saklani et al., 2019). Lorsque les monosaccharides et les disaccharides subissent une polymérisation, ils se répètent selon un motif spécifique avec une liaison glycosidique, formant ainsi des polysaccharides. Dans les polysaccharides, des groupes hydroxyles libres sont présents, initiant des liaisons hydrogène avec d'autres éléments présents en solution. L'utilisation des polysaccharides comme nouveau matériau a montré une bonne barrière à l'oxygène, une barrière aux arômes, ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques ; l'une des raisons pourrait être la structure hautement compacte des polysaccharides. Étant hydrophiles, l'intégrité de l'emballage diminuera dans des conditions très humides ou en étant en contact avec un aliment. Cette hydrophilicité peut être réduite en ajoutant des substances lipophiles, telles que de la cire et de l'huile. L'ajout d'agents antimicrobiens et d'antioxydants aux matériaux d'emballage peut réduire le processus de maturation des produits alimentaires et augmenter leur durée de conservation.

La cellulose, l'amidon, la pectine et la gomme arabique sont des polysaccharides d'origine végétale. La cellulose est un biopolymère très abondant sur Terre. Lorsque les monomères de D-glucose sont polymérisés les uns avec les autres par une liaison glycosidique de type 1-4, le polymère de cellulose est formé. Les polysaccharides d'amidon sont disponibles sous forme de granules et sont hydrophiles. Lorsqu'ils sont ajoutés à l'eau, ils gonflent et forment une structure semblable à un gel. La pectine est un polysaccharide ionique extrait de la pomme et des agrumes. La réticulation avec des ions calcium améliore les propriétés mécaniques. Les aliments à faible teneur en humidité, tels que les noix et les châtaignes, peuvent être emballés avec des films ou des revêtements en pectine. Mohamed et al. (2020) ont rapporté une excellente capacité de la gomme arabique à former des films et à diminuer le taux de respiration, contrôlant ainsi la production d'éthylène, améliorant finalement la durée de conservation des produits.

L'alginate, l'agar et le carraghénane sont des polysaccharides naturels d'origine marine. Cazón et al. (2017) ont rapporté que l'alginate extrait d'algues marines brunes présentait une faible barrière à l'eau, mais que via l'ajout d'ions calcium, le film devenait insoluble dans l'eau. D'autre part, l'agar et le carraghénane sont extraits des algues rouges. Les emballages à base d'agar sont très solubles dans de l'eau chaude, limitant leur utilité dans des conditions chaudes et humides.

La chitine et la chitosane sont des exemples de polysaccharides naturels d'origine animale. La chitine est extraite des parois cellulaires des champignons et des exosquelettes d'arthropodes. La désacétylation de la chitine forme la chitosane. La chitosane est un polysaccharide cationique aux bonnes propriétés filmogènes (Kadam et al., 2021). La chitosane a montré des propriétés antimicrobiennes et antifongiques et peut être utilisée comme agent antimicrobien dans d'autres biopolymères filmogènes (Cazón et al., 2017).

Le pullulane, la gomme gellane et la gomme xanthane sont des polysaccharides d'origine microbienne produits par des bactéries hautement sélectives. Ces films et revêtements d'emballage améliorent également la durée de conservation des produits alimentaires (Mohamed et al., 2020).

Les protéines

Les protéines sont des polymères constitués d'acides aminés. Ces acides aminés forment une liaison peptidique entre les chaînes, les polymérisant pour former des protéines. L'acide aminé a un acide carboxylique ($-\text{COOH}$), un groupe amino ($-\text{NH}_2$) et un groupe alkyle ($-\text{R}$). La structure de la protéine naturelle peut être trouvée sous deux formes : fibreuse et globulaire. Les protéines dites fibreuses, telles que la zéine (maïs), la protéine de soja et la protéine de lactosérum (whey) forment de longues chaînes parallèles entre elles, sous forme de filaments, comme des fibres. Les protéines globulaires, comme la protéine de collagène, sont quant à elles pliées sur elles-mêmes et donc sphériques. Les films à base de protéines sont hydrophiles,

présentant une barrière à l'eau allant de faible à modérée comparée à leurs homologues issus d'énergies fossiles. Ils offrent une excellente barrière aux composés hydrophobes tels que l'huile et les arômes. Ces films peuvent également contenir des agents antimicrobiens et antioxydants (Saklani et al., 2019) afin d'améliorer leurs propriétés.

Des films flexibles et transparents ont été obtenus à partir de protéines de lait. Ces protéines se composent de deux éléments : les protéines de lactosérum et de caséine, elles-mêmes présentes en majorité dans le lait. Pour séparer les deux protéines, il convient de faire précipiter la caséine afin de récupérer la phase liquide contenant les protéines de lactosérum. La protéine de caséine est dissoute dans un solvant aqueux, puis une solution basique contenant des ions calcium ou sodium, est ajoutée. Ces agents se lient aux acides aminés et forment le caséinate de calcium ou le caséinate de sodium. Ces ions augmentent la tendance à la réticulation des protéines, améliorant ainsi les propriétés de barrière et la résistance mécanique du film. Selon la littérature rapportée par Mohamed et al. (2020), les films de protéines de lactosérum ont de bonnes propriétés de barrière au gaz d'oxygène par rapport aux films de caséinate.

La protéine de collagène se trouve dans les muscles et les tissus des animaux. La décomposition du collagène dans l'eau par hydrolyse produit de la gélatine. La gélatine sèche n'a pas de goût ni d'odeur et est transparente. Elle est dissoute dans de l'eau chaude pour former une solution filmogène.

La zéine est obtenue à partir du maïs. Elle est hydrophobe et peut former des films insolubles dans l'eau. En raison de ses propriétés naturelles antimicrobiennes et antioxydantes, elle peut être utilisée comme matériau d'emballage pour conserver la qualité et prolonger la durée de conservation des produits alimentaires.

Hassan et al. (2018) ont rapporté une méthode d'évaporation du lait de soja pour former un film de protéine de soja. Les films de protéines de soja présentent des propriétés élevées de barrière aux gaz par rapport aux films à base de lipides et de polysaccharides.

Les lipides

Les lipides ne sont pas des polymères. Ils sont hydrophobes et possèdent donc une excellente propriété de barrière à l'eau, notamment une forte perméabilité à la vapeur d'eau, par rapport aux films à base de polysaccharides et de protéines. Parmi tous les emballages à base de lipides, les films de cire montrent les meilleures propriétés de barrière à l'humidité. Les lipides sont apolaires, ils peuvent donc être incorporés dans des films composites pour améliorer la barrière à l'humidité. Les cires comestibles sont des esters et des alcools à longue chaîne et peuvent être extraites de plantes et d'animaux. Le composé principal des graisses et huiles est le triglycéride. Un film fabriqué à partir d'huile de fruits de palmier a une bonne résistance à l'eau et de bonnes propriétés mécaniques, notamment à l'allongement. L'huile essentielle de thym,

de clou de girofle et de zeste de citron peut être ajoutée à une matrice de biopolymère pour améliorer les propriétés antimicrobiennes globales du film (Hassan et al., 2018).

En conclusion de cette partie, le Tableau I.1-1 présente les différents avantages et inconvénients de certains de ces films.

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons une approche composite des matériaux étudiés. Un composite est défini par une charge et une matrice (Figure I.1-8). Les prochaines parties de ce chapitre vont se consacrer à l'étude de ces deux composés. Dans notre cas, la matrice est constituée de polysaccharides, le κ -carraghénane et le glucomannane de konjac, et sert de liant. La matrice sera étudiée dans les prochaines sections sous forme de film comestible simple. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons aux co-produits, fournis par Agromousquetaires, qui joueront le rôle de charge dans les matériaux étudiés. Cette collaboration nous a permis de nous focaliser sur une utilisation du composite comme vaisselle jetable. Le matériau doit alors avoir de bonnes propriétés mécaniques tout en étant hydrophobe.

TABLEAU I.1-1. Tableau simplifié des propriétés des films en fonction du composé de départ. D'après Bonnaillie et al., 2014; Fang et al., 2002; Kocira et al., 2021.

Composé	Perméabilité à la		
	vapeur d'eau	Contrainte	Élongation
Amidon (blé)	+	~	++
+ cire d'abeille	~	-	++
Chitosane	+	++	-
Pectine	++	+	+
Alginate	++	~	+
Gomme xanthane	--		
Protéine de pois	~	--	-
Lactosérum	--	-	++
+ huile d'olive	~	-	+
Caséine	+	-	+



FIGURE I.1-8. Représentation schématique de l'addition d'une charge et d'une matrice pour réaliser un composite.

I.2 MATRICE

Les polysaccharides naturels, tels que le κ -carraghénane et le glucomannane de konjac, sont utilisés dans diverses applications dans l'agroalimentaire pour leurs propriétés gélifiante et épaississante. Comment ces molécules se structurent-elles pour former des matrices stables ? Quels mécanismes sous-tendent leur capacité à épaissir, stabiliser et gélifier des produits ? Dans cette partie, l'extraction, la structure et les mécanismes de gélification de ces polysaccharides seront étudiés.

I.2.1 Le κ -carraghénane

Les carraghénanes sont principalement extraits des algues marines rouges de la famille des *Rhodophyceae* (Chen et al., 2002; Snoeren, 1976). À l'origine, la mousse *Chondrus crispus*, collectée le long de la côte Nord-Américaine de Boston à Halifax était la principale source de carraghénane dans le monde. Aujourd'hui, elle n'est presque plus utilisée et le carraghénane est extrait à partir de deux espèces : *Eucheuma*, obtenue principalement par culture dans les eaux peu profondes autour des Philippines (Whistler and BeMiller, 1997) et *Kpbycus*, cultivée principalement en Asie (Indonésie, Philippines, Vietnam et Malaisie) produisant du κ -carraghénane quasiment pur (Orbita, 2013). Les carraghénanes constituent de 30 à 80% de la paroi cellulaire de ces algues, et leur fonctionnalité dépend de l'espèce, de la saison et des conditions de croissance. Pour extraire le polymère à partir des algues, celles-ci sont chauffées en milieu basique ; la solution est ensuite filtrée et les carraghénanes sont précipités dans de l'éthanol avant d'être récupérés sous forme de poudre. Dans le monde de l'agroalimentaire, les carraghénanes sont utilisés comme agents épaississants, gélifiants et stabilisants dans les sauces, les viandes transformées ou encore les produits laitiers.

I.2.1.1 Classification et structure chimique

Les carraghénanes sont des polysaccharides hydrophiles sulfatés. Leur motif de répétition est un disaccharide constitué de β -D-galactose et d'anhydrogalactose reliés en β (1,3) et α (1,4) (Chandrasekaran, 1998; Rees, 1969) (Figure I.2-1), dans lesquelles les unités de sucre ont un ou deux groupes sulfate. En fonction de la quantité et de la position des groupes SO_3^- , les carraghénanes sont classés en catégories μ , ν , λ , ξ , κ , ι , et θ (Rees, 1963). La présence de ces groupes sulfate explique les propriétés chimiques et fonctionnelles très variables selon le type de carraghénane. En fonction de l'espèce et de leur environnement la proportion de chaque catégorie de carraghénane peut varier d'une algue à une autre. Les masses molaires moyennes peuvent également varier de 3 à $10 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

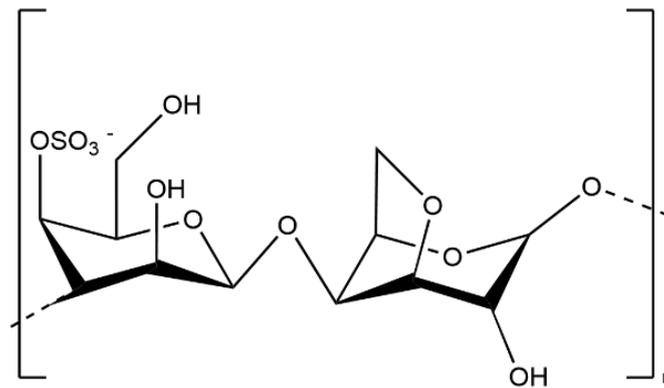


FIGURE I.2-1. Structure du κ -carraghénane

1.2.1.2 Conformations

1.2.1.2.1 Structure cristalline

Comme les chaînes de κ -carraghénane ont une charge négative, le polysaccharide est sensible aux interactions anioniques ou cationiques. Des mélanges de κ -carraghénane avec divers contre-ions, en particulier le potassium, ont fait l'objet d'une étude par diffraction des rayons X (Chandrasekaran, 1998). Celle-ci montre que le κ -carraghénane adopte une conformation en double hélice. Comme le montre la Figure I.2-2, les doubles hélices sont formées de brins parallèles formant des structures torsadées en phase de telle sorte que lorsqu'un résidu d'anhydrogalactose d'un brin fait face à un groupe sulfate de l'autre brin, l'arrangement est stabilisé par une liaison hydrogène (en pointillés sur la Figure I.2-2).

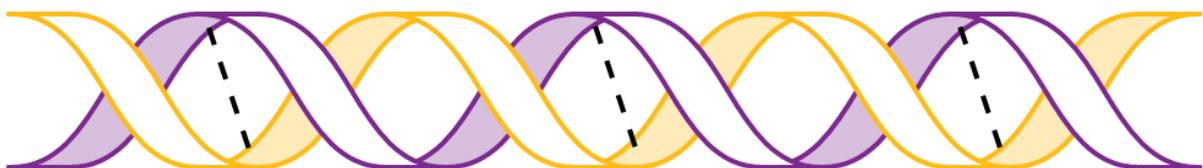


FIGURE I.2-2. Structure cristalline simplifiée du κ carraghénane. Chaque brin est composé d'une chaîne polymérique. Les pointillés représentent les liaisons hydrogènes (adapté de Chandrasekaran, 1998).

1.2.1.2.2 Conformation en solution

Plusieurs facteurs jouent un rôle important dans la conformation du κ -carraghénane en solution notamment la température et l'environnement ionique, c'est-à-dire les types de contre-ions présents en solution et leurs concentrations (Morris et al., 1980; Stephen et al., 2006). Par exemple, à 25°C, dans des solutions de chlorure de sodium, le κ -carraghénane

adopte une conformation désordonnée (Snoeren, 1976) tandis que dans des solutions d'iodure de sodium, le polysaccharide adopte une conformation ordonnée (Slootmaekers et al., 1988).

Sous sa forme désordonnée, le κ -carraghénane adopte sa forme de pelote statistique dont la taille va dépendre du degré de sulfatation du polysaccharide et de son environnement ionique (Snoeren, 1976; Vreeman et al., 1980), tout en ayant un taux d'absorption d'eau élevé (Harding et al., 1997).

La transition du κ -carraghénane d'un état désordonné à un état ordonné est décrite comme un passage sous la forme de pelotes statistiques à une forme de double hélice. Meunier et al., (2001) ont démontré que la forme hélicoïdale a presque deux fois la masse moléculaire d'une pelote statistique. Les études du κ -carraghénane en solution d'iodure de sodium montrent que sous forme ordonné, la structure du κ -carraghénane est rigide avec une densité de charge élevée (Chronakis et al., 1996; Takemasa and Nishinari, 2004). On note T_m la température de transition désordre-ordre qui va dépendre de la concentration ionique totale et de la nature du contre-ion du polysaccharide (Rochas and Rinaudo, 1982a). Le κ -carraghénane a différentes affinités pour certains ions. Rochas, (1982b) a étudié par polarimétrie et conductivité différents mélanges κ -carraghénane et cations et a classé ces cations en trois catégories en fonction de la stabilité de la formation hélicoïdale :

Cations monovalents non spécifiques : $N(CH_3)_4^+ > Na^+ > Li^+$

Cations monovalents spécifiques : $Rb^+ > Cs^+ > K^+ > NH_4^+$

Cations divalents : $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Mg^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$

Dans cette classification, les cations monovalents non spécifiques et les cations divalents ont peu d'impact sur la stabilisation des hélices. Les ions forment des liaisons ioniques avec les sulfates sans pour autant former des liaisons électrostatiques avec le résidu anhydrogalactose. Les cations monovalents spécifiques font augmenter T_m traduisant une plus grande efficacité pour la formation d'une structure ordonnée.

Rochas and Rinaudo (1982b) ont pu déterminer le diagramme de phase du κ -carraghénane en fonction de la concentration en potassium en utilisant la polarimétrie et la conductivité ionique pendant des traitements de chauffage et de refroidissement. Le diagramme montre la relation entre la concentration ionique totale et l'inverse de la température de transition (Figure I.2-3). La concentration ionique totale est définie par la relation (1) suivante :

$$C_T = C_S + \bar{\gamma}C_P \quad (1)$$

Avec C_T , la concentration totale en sel
 C_S , la concentration en sel ajouté
 C_P , la concentration en contre-ions apportés par le polymère
 $\bar{\gamma}$, le coefficient d'activité, traduisant les interactions électrostatiques contre-ion-polymère (0,55 pour le κ -carraghénane avec K^+ comme contre-ion)

Les gels de κ -carraghénane sont des gels physiques thermoréversibles, c'est-à-dire qu'ils peuvent être solidifiés en refroidissant et fondus en réchauffant. Au-dessus d'une concentration critique C_{crit} , la température de fusion (T_f) est supérieure à la température de gélification (T_{gel}). Ce phénomène, appelé hystérésis thermique, est une conséquence de l'agrégation de structures hélicoïdales lors de la formation du gel. En dessous de la concentration critique, qui pour le sel de potassium de κ -carraghénane est d'environ 0,007 mmol/dm³ (Figure I.2-3), l'hystérésis thermique n'existe pas.

Selon le diagramme de transition sol-gel, des gels peuvent être obtenus à partir de faibles concentrations de κ -carraghénane et de fortes concentrations d'ions potassium et vice versa ; cependant, ces gels ont des comportements rhéologiques différents.

Sur ce diagramme de phase, Rochas a défini plusieurs domaines où le carraghénane se trouve sous différentes conformations (Figure I.2-3) :

Domaine I : le κ -carraghénane est sous forme de pelote statistique désordonnée, le domaine se situe en dessus de la température de transition (T).

Domaine II : le κ -carraghénane est sous forme de dimère d'hélice ordonné, le domaine est en dessous de la température de transition (T), mais la concentration totale est inférieure à la concentration critique, c'est-à-dire la concentration limite de gélification.

Domaine III : le κ -carraghénane est sous forme d'hélices agrégées ordonnées et forme un gel.

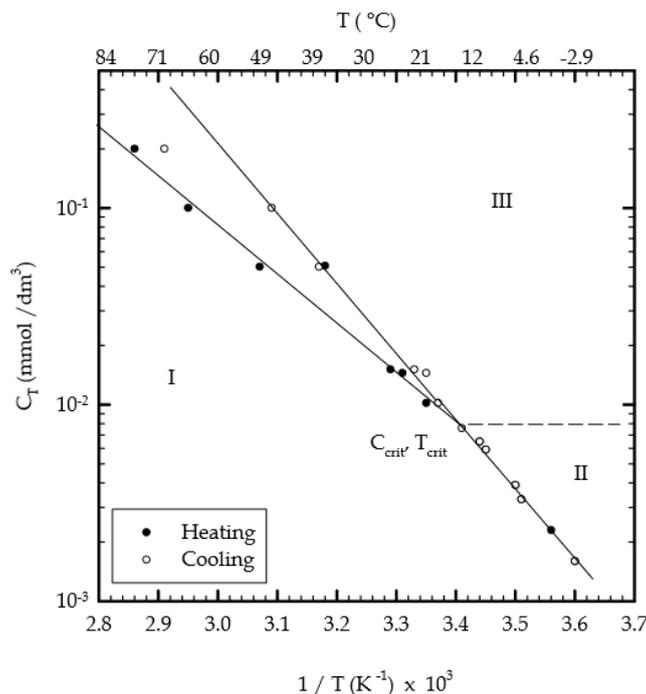


FIGURE I.2-3. Diagramme de transition sol-gel du κ carraghénane avec des ions Potassium (adapté de Rochas and Rinaudo, 1982b). Le diagramme représente la concentration totale en fonction de l'inverse de la température de transition. Les pointillés représentent la séparation entre le domaine II et III.

À des concentrations inférieures à $C_{crit} = 7.10^{-3}$ mmol/dm³, équivalent à une température de transition de 20°C (T_m), les transitions entre les états de pelote et d'hélice sont simultanées. Cependant, à des concentrations excédant C_{crit} , une hystérésis se manifeste entre les transitions lors du refroidissement (pelote vers hélice) et du chauffage (hélice vers pelote). Cette hystérésis augmente proportionnellement à la concentration ionique du milieu. Cette observation suggère que le processus d'agrégation des doubles hélices du carraghénane joue un rôle significatif. Les agrégats de doubles hélices présentent une stabilité thermique accrue, induisant ainsi une transition hélice vers pelote à une température plus élevée que la transition pelote vers hélice. Les mesures calorimétriques permettent de caractériser ce processus de désagrégation, révélant le retour à l'état désordonné (Rochas and Rinaudo, 1982a).

1.2.1.3 Gélification

Les mécanismes et les propriétés de la gélification du κ -carraghénane ont été largement explorés dans la littérature. Nous aborderons ici les aspects fondamentaux de ces mécanismes. Pour des informations plus détaillées, plusieurs revues bibliographiques discutent de ce sujet (Piculell, 2006; Rees, 1969, 1963). Rees (1969) a déterminé un modèle de gélification en une

seule étape en utilisant la diffraction des rayons X sur des films de ι -carraghénanes, mettant en évidence la formation de pelotes et de doubles hélices. Par la suite, Morris et al. (1980) ont déterminé un mécanisme en deux étapes spécifiques au κ -carraghénane, prenant en compte les caractères ioniques (Figure I.2-4). La même année, Smidsrød et al. (1980) suggèrent un autre modèle de gélification basé sur l'agrégation cette fois-ci d'hélices simples, en présence d'ions K^+ , elle aussi en deux étapes.

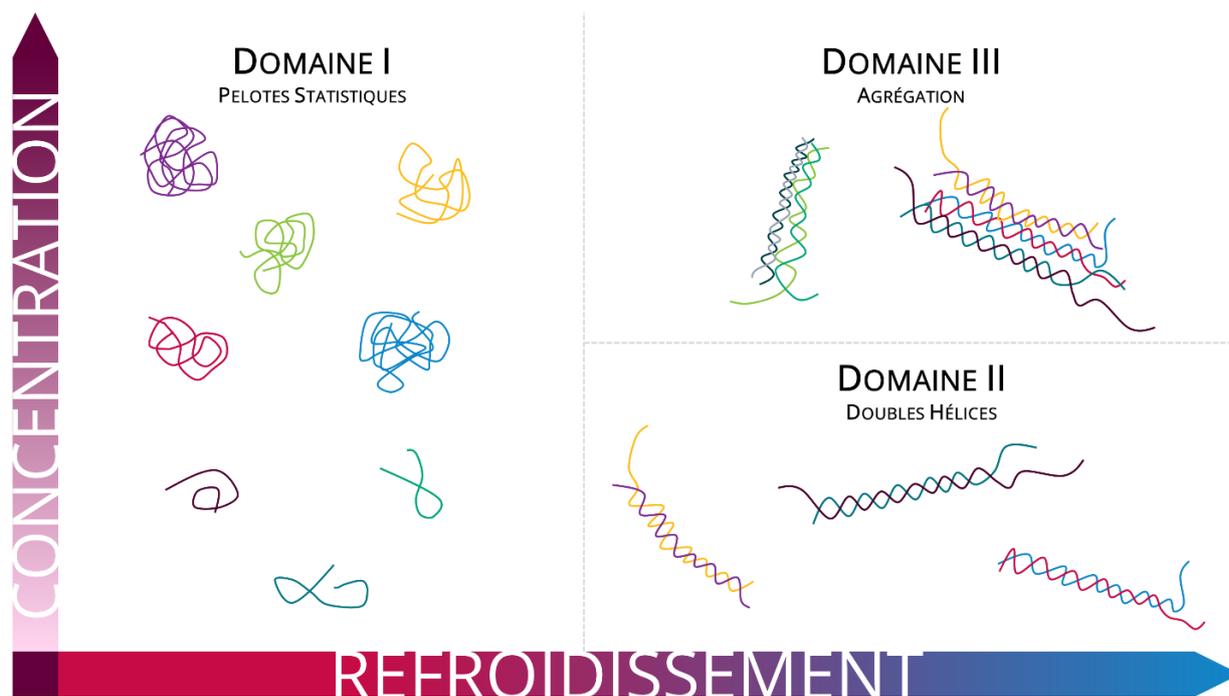


FIGURE I.2-4. *Modèle de gélification de la κ carraghénane adapté de Rochas and Rinaudo, 1982b.*

Durant la première étape de ces deux modèles, les polymères sont dans leur forme désordonnée de pelote statistique et vont transitionner vers une forme ordonnée de double hélice. La seconde étape sera marquée par l'agrégation de ces doubles hélices grâce aux ions présents en solution, formant un gel. Morris et al. suggèrent, dans leur modèle, l'apparition d'unités modifiées appelées « coudes ». Ces coudes vont interrompre une double hélice pour en former une autre, créant une irrégularité dans le réseau, essentielle pour qu'un réseau se forme. Des unités galactoses remplaçant des résidus anhydrogalactose vont jouer le rôle de coudes.

Certains ions présents en solution ont la particularité d'empêcher la gélification, c'est le cas par exemple des ions iodures ou sulfocyanates. Plusieurs études ont associé cette particularité à la densité de charge élevée des doubles hélices ne permettant pas au réseau de se former (Borgström et al., 1996; Viebke et al., 1994; Zhang and Furó, 1993). Bien que la structure précise du dimère d'hélice ne soit pas totalement élucidée, il est généralement accepté que la

gélification du κ -carraghénane soit due à l'empilement de plusieurs dimères d'hélices, formant des « fagots », comme il a été démontré par diffusion des rayons X aux petits angles (Turquois et al., 1995).

Il a été également démontré que les κ -carraghénanes peuvent s'ordonner sans gélifier (Rochas and Rinaudo, 1982b). Les dimères d'hélices peuvent s'agréger en solution et former des liaisons faibles entre eux. Une concentration critique ionique C^* à une température donnée est nécessaire pour observer ce phénomène. Les ions ne sont alors plus impliqués dans l'agrégation.

1.2.1.4 Comportement Rhéologique

Le rôle de la masse molaire sur les propriétés mécaniques de gels de κ -carraghénane a été étudié en fonction de la concentration en ions et en polymères, par compression (Rochas et al., 1990). Pour les différentes concentrations de polymères utilisées, il a été observé que le module d'Young augmentait proportionnellement avec la masse molaire, jusqu'à une valeur critique de $M_c = 180\,000 \text{ g.mol}^{-1}$. Cette valeur critique M_c est indépendante de la concentration de polymère et de la teneur en ions et représente probablement la longueur maximale possible de la molécule pour former un réseau. Au-delà de cette limite, le module d'Young reste constant et indépendant de la masse molaire. Par la suite il a été déterminé qu'il existait une concentration critique de gélification au-delà de laquelle le module d'Young suit une loi de type $E = kC^v$, avec v environ égal à 2 (Rochas et al., 1990).

L'ion associé au κ -carraghénane ainsi que les différents sels présents en solution peuvent également faire varier les propriétés physico-chimiques des gels. La température de gélification sera déterminée par le paramètre C_T défini dans l'équation (1) et directement déduite du diagramme de phase présenté précédemment (Núñez-Santiago and Tecante, 2007).

Fernandes et al. (1992) ont montré l'évolution des modules conservatifs G' (partie élastique du comportement viscoélastique – état « solide ») et dissipatif G'' (partie visqueuse du comportement viscoélastique – état « liquide ») en fonction de la température pour une solution de κ -carraghénanes K^+ à une concentration de 1% sans ajout de sel (Figure I.2-5).

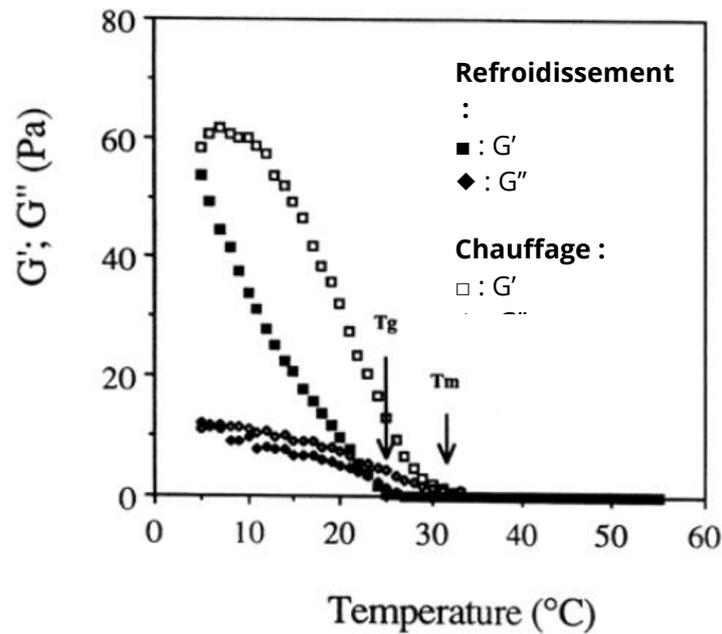


FIGURE I.2-5. Variations de G' et G'' en fonction de la température à une concentration de 1% en κ carraghénane à une fréquence de 1 Hz. T_g est noté comme étant la température de gélification ; T_m la température de fusion (d'après Fernandes et al., 1992).

Sur cette figure, une différence de température de gélification et de fusion peut être observée lorsqu'une solution de κ -carraghénane est chauffée ou refroidie entre 55°C et 5°C. La formation d'une telle hystérésis permet donc de déduire la présence d'agrégats impactant la température de fusion du gel.

La même expérience sur la Figure I.2-6 montre l'évolution de G' et G'' à une température fixée de 25°C en fonction du temps. Au bout de plus de 15h, G' continue d'augmenter de manière presque linéaire alors que G'' a atteint un plateau après environ 2h. L'agrégation des hélices en solution pour former un gel peut expliquer ce comportement.

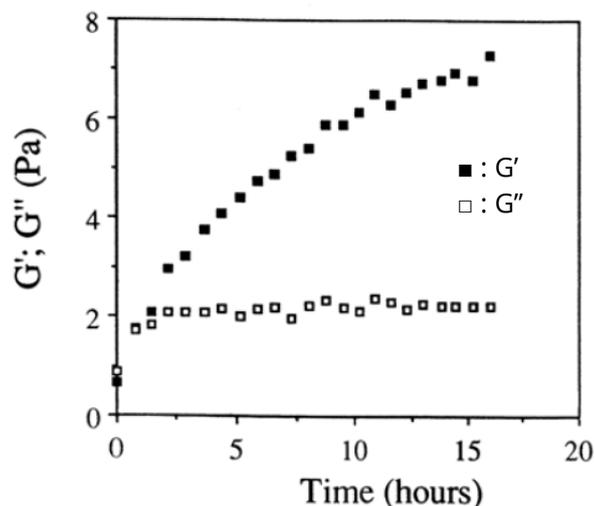


FIGURE I.2-6. Cinétique d'évolution à 25°C pour une concentration de 1% en κ -carraghénane à une fréquence de 1 Hz (d'après Fernandes et al., 1992).

1.2.1.5 Conclusion sur le κ -carraghénane

Au regard de ces travaux détaillés, nous nous focaliserons sur des concentrations de κ -carraghénane inférieure à 2% massique en solution sans ajouter de sel dans l'eau. Nos températures de travail seront aux alentours de 50°C après avoir déplié les chaînes de κ -carraghénane. Le polysaccharide pur est associé en majorité à des ions potassium K^+ .

1.2.2 Le glucomannane de Konjac

Le glucomannane de konjac est une farine obtenue à partir des tubercules d'*Amorphophallus konjac*, plante de la famille des *Araceae*, qui pousse dans les régions montagneuses ou vallonnées d'Asie du Sud-Est. Le tubercule est consommé dans toute l'Asie, en particulier en Chine, au Japon, en Indonésie, en Thaïlande et en Inde (Hetterscheid and Ittenbach, 1996).

Pour produire de la farine de konjac, les tubercules sont récoltés, nettoyés et tranchés. Les tranches sont ensuite séchées et broyées à sec. À ce stade, la farine contient entre 51 % et 72 % de glucomannane de konjac. Celle-ci peut ensuite être purifiée par lavage hydroalcoolique, séchée et broyée à nouveau pour obtenir un produit composé de 95 % de glucomannane (Fang and Wu, 2004). Aujourd'hui, le konjac est utilisé dans l'agroalimentaire comme texturant, stabilisant ou encore comme réducteur de matière grasse dans les aliments (Agoub et al., 2007; Jimenez-Colmenero et al., 2013; Tobin et al., 2011).

1.2.2.1 Structure

La structure chimique du glucomannane de konjac (KGM) est relativement simple. Le KGM est un hétérosaccharide formé par des liaisons glycosidiques β -1,4 de D-glucose et de D-mannose avec un rapport molaire glucose:mannose de 1:1,6 (Kato and Matsuda, 1969; Maeda et al., 1980; Sun et al., 2020). La répétition d'unités de glucose et mannose est aléatoire, bien que majoritairement alternée (Figure I.2-7).

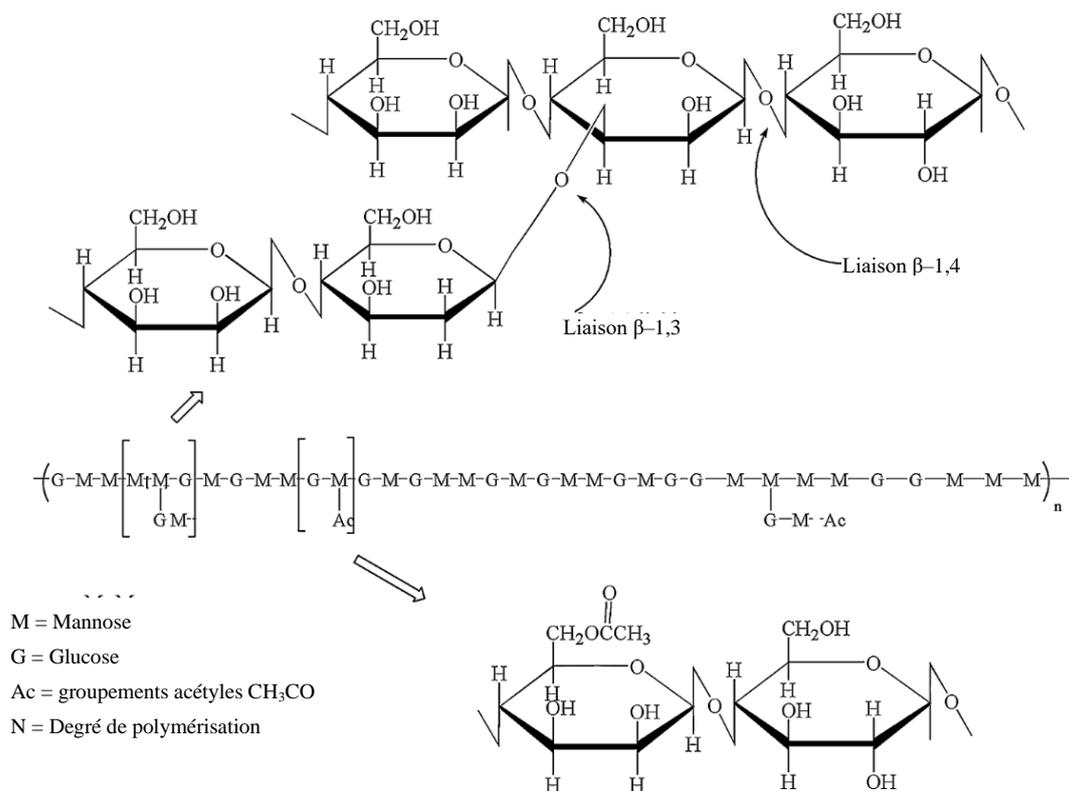


FIGURE I.2-7. Structure chimique du glucomannane de konjac (d'après C. Zhang et al., 2014).

Des groupements acétyles sont présents sur la chaîne principale, se liant au mannose en position 2, 3 ou 6 tous les 19 résidus de sucre (Jiang et al., 2020). Des chaînes courtes peuvent également se ramifier à la chaîne principale. La nature, longueur et fréquence de ces ramifications sont encore sujet à débat. La chaîne principale pourrait être ramifiée par des unités glucosyles liées par des liaisons β -1,3 ou β -1,6, selon Katsuraya et al. (2003). Une autre étude d'Albrecht et al. (2011) décrit ces ramifications comme des unités de mannose, liées à des résidus de glucose sur la chaîne principale.

En moyenne, la masse molaire du KGM est de $2 \cdot 10^5$ Da mais peut varier selon l'espèce de la plante, la saison et la zone de récolte ainsi que selon le temps de stockage.

1.2.2.2 Gélification et épaissement

Le glucomannane de konjac est un polymère hydrophile qui se dissout rapidement dans l'eau. Sa solubilité dans un solvant polaire est influencée par les liaisons hydrogène et les groupes acétyle présents dans sa structure. Sa viscosité dépend quant à elle de la concentration et du pH de la solution, mais n'est pas affectée par la concentration en sel (Cui et al., 2013).

Le KGM a la capacité d'absorber beaucoup d'eau. Selon la méthode standard de l'AACC 56-21 (American Association of Cereal Chemists) (Bettge, 2003), 1 g de KGM absorbe 15 à 20 g d'eau. Ce nombre peut atteindre 105 g sous certaines conditions (C. Zhang et al., 2014). L'augmentation du niveau d'acétylation réduit à la fois l'absorption d'eau et la viscosité (Koroskenyi and McCarthy, 2001). La capacité d'absorption du glucomannane de konjac est en revanche plus faible pour l'huile, dont elle ne pourra absorber qu'une à deux fois son poids.

De plus, le KGM peut former des gels dans des conditions de faible pH (Dave et al., 1998). Le KGM est également une molécule capable d'interagir de manière synergique avec d'autres polysaccharides tels que le xanthane, la carraghénane, l'agar et la gomme de caroube, formant un gel réversible lorsqu'il est exposé à la chaleur. L'ajout de sucre peut augmenter la synergie des interactions, tandis que l'ajout de sel peut la réduire en fonction des polysaccharides avec lesquels il est mélangé (Saha and Bhattacharya, 2010).

1.2.2.3 Comportement rhéologique

Comme montré dans les Figure I.2-8 A et B, le KGM en solution à 25°C présente une diminution significative de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente, indiquant ainsi que le KGM est un fluide non newtonien rhéofluidifiant. Ces propriétés pseudo plastiques sont d'autant plus remarquables à des concentrations plus élevées en solution. Sous une concentration de 0.55% massique, les solutions suivent les caractéristiques approximatives d'un écoulement newtonien, la viscosité étant moins affectée par le cisaillement. À l'inverse, à fortes concentrations, les caractéristiques pseudo plastiques sont observables.

Les différentes courbes de viscosité suivent une loi puissance suivant l'équation (2) :

$$\tau = KD^n \quad (2)$$

Où τ est la contrainte de cisaillement (Pa), D est le taux de cisaillement (s^{-1}), K est un coefficient de viscosité, plus sa valeur est élevée plus le liquide est visqueux. L'indice n mesure l'écoulement pseudo plastique, plus n est petit plus le degré de rhéofluidification est grand.

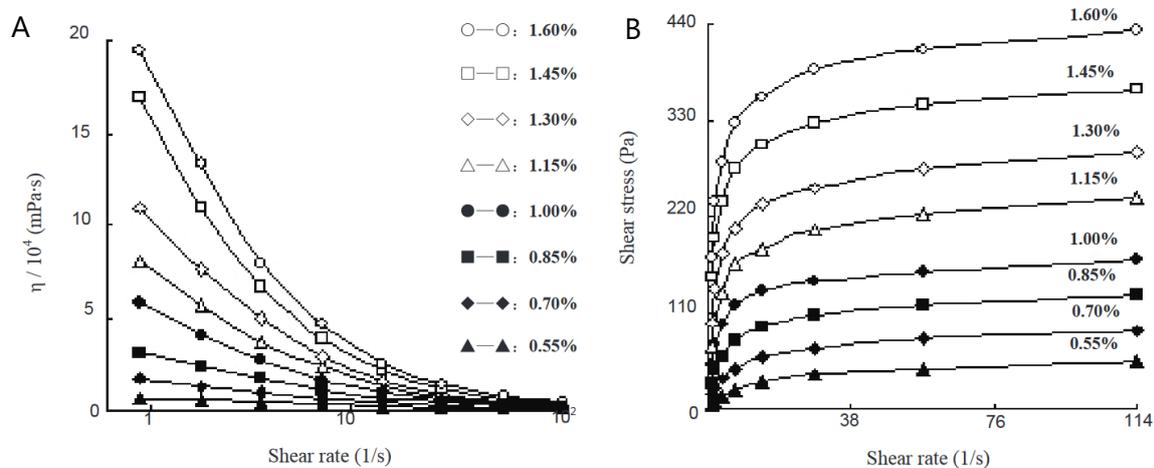


FIGURE I.2-8. A : Effet du taux de cisaillement (Shear rate) sur la viscosité du glucomannane de konjac à plusieurs concentrations. B : Courbe rhéologique du glucomannane de konjac. D'après Wang et al., 2012.

Le Tableau I.2-1 répertorie les valeurs de K et n pour différentes concentrations d'une solution de KGM à 25 °C. Avec l'augmentation de la concentration en KGM, la valeur de K diminue et la valeur de n augmente, reflétant davantage les caractéristiques pseudo plastiques du KGM (Kishida, 1979).

TABLEAU I.2-1. Valeurs de K et n pour différentes concentrations de glucomannane de konjac (Wang et al., 2012).

Concentrations (%)	Coefficient de viscosité K (mPa·s ⁿ)	n
0,10	0,006	0,9883
0,25	0,619	0,5682
0,40	3,262	0,4119
0,55	7,425	0,3640
0,70	19,343	0,3186
0,85	36,019	0,2794
1,00	58,058	0,2370
1,15	88,827	0,2314

I.3 CO-PRODUITS

Les déchets ou co-produits du secteur agroalimentaire sont générés en grande quantité, principalement dans les exploitations agricoles, horticoles et d'élevage, ainsi que dans les distilleries et autres usines de production et de transformation alimentaire. Une grande proportion d'entre eux sont des résidus de fruits. Par exemple, lors de la production de jus et de boissons, les résidus constituent la principale masse de déchets, représentant jusqu'à 25 % de la matière première utilisée. Ils possèdent des propriétés précieuses, comme par exemple des propriétés antioxydantes (Peschel et al., 2006). En fonction de leur origine, ces fibres peuvent être catégorisées en végétales, animales ou minérales (Figure I.3-1). Selon l'industrie, les pratiques de gestion des déchets varient. La plupart des co-produits sont aujourd'hui utilisés pour l'alimentation animale. Les co-produits agroalimentaires sont de plus en plus souvent utilisés pour la production de gobelets, assiettes, différents articles de table et objets en 3D biodégradables. Cette partie étudie les compositions et les origines des co-produits utilisés durant cette thèse.

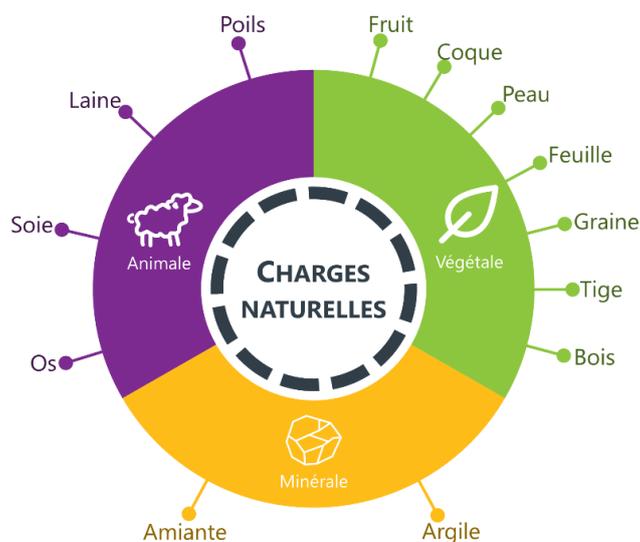


FIGURE I.3-1. Classification des charges naturelles en fonction de leur origine, adaptée de Elfaleh et al., 2023.

I.3.1 Co-produits inorganiques

I.3.1.1 Poudre d'arêtes de poissons

À l'échelle mondiale, environ 178 millions de tonnes de poisson ont été pêchées en 2020, générant plus de 24 millions de tonnes de sous-produits et déchets (FAO, 2022). Une très grande partie de ces déchets est jetée, engendrant un impact environnemental indésirable ainsi qu'un gaspillage de ressources. Les déchets industriels comprennent des morceaux de filet, de peau, de tête, d'arêtes, d'abats, de nageoires et de queue (Goossens et al., 2020). Parmi ces derniers, l'arête est le principal déchet solide issu des produits de la pêche, représentant 10 à 15 % de la biomasse totale du poisson (Toppe et al., 2007). C'est un tissu solide et résistant car il est composé d'une matrice organique dure renforcée de calcium et d'autres sels minéraux. L'arête n'est cependant pas facilement décomposée et devient donc un déchet solide portant le nom de « déchet sans valeur économique ».

Les arêtes de poissons sont riches en minéraux tels que le calcium et le phosphore (Tableau I.3-2), ainsi qu'en protéines de collagène, mais on y trouve également d'autres protéines et des lipides (Szpak, 2011) (Tableau I.3-1). Le tissu osseux est principalement constitué d'une matrice organique recouverte d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_2$).

TABLEAU I.3-1. Compositions approximatives des arêtes de trois poissons pêchés dans l'Atlantique. Les données sont exprimées en moyenne \pm l'écart type. $N*6,25$ est la quantité d'azote totale multipliée par 1/0,16 pour connaître une estimation de la quantité de protéines. D'après Toppe et al., 2007.

Composition	Cabillaud	Chinchard	Maquereau
<i>g/kg d'échantillon</i>			
Eau	77,7 \pm 0,4	26,2 \pm 0,2	44,2 \pm 0,4
Protéine (N*6,25)	357,8 \pm 1,6	270,2 \pm 4,1	261,3 \pm 1,1
Cendres	526,4 \pm 0,4	463,0 \pm 0,2	212,4 \pm 0,8
Lipides (Soxhlet)	11,4 \pm 0,3	226,1 \pm 1,9	471,8 \pm 0,1
Lipides (Bligh et Dyer)	23,1 \pm 0,4	231,5 \pm 7,5	509,5 \pm 4,3
<i>g/kg de matière sèche dégraissée</i>			
Protéine (N*6,25)	393	361	539
Cendres	577	619	438
Cendres/protéine brute	1,47	1,71	0,92

TABLEAU I.3-2. *Composition minérale des arêtes de poissons dégraissées, d'après Toppe et al., 2007.*

Composé chimique	Unité	Cabillaud	Chinchard	Maquereau
Calcium (Ca)	g/kg	190	233	143
Phosphore (P)	g/kg	113	111	86
Fluor (F)	g/kg	41,8	20,3	32,1
Chlore (Cl)	g/kg	4,8	4,1	4,1
Sodium (Na)	g/kg	5,2	6,1	4,7
Magnésium (Mg)	g/kg	3,0	3,6	2,9
Fer (Fe)	mg/kg	98	56	73
Zinc (Zn)	mg/kg	49	10	19
Cuivre (Cu)	mg/kg	10,1	0,5	2,3
Chrome (Cr)	mg/kg	3,8	0,3	0,4
Iode (I)	mg/kg	3,7	2,3	0,6
Potassium (K)	mg/kg	5,4	4,4	3,7
Sélénium (Se)	mg/kg	2,7	2,4	0,3
Plomb (Pb)	mg/kg	0,07	0,11	0,24
Arsenic (As)	mg/kg	0,4	0,1	0,2
Cadmium (Cd)	mg/kg	0,01	0,01	0,03
Mercure (Hg)	mg/kg	n,d,	0,04	0,03

La poudre d'arêtes de poisson peut être formée de plusieurs façons (Febriani et al., 2021). La première méthode consiste à laver les arêtes de poisson et les faire chauffer en milieu aqueux jusqu'à 80 °C. La solution est chauffée et mélangée pendant 30 minutes, puis les arêtes sont rincées à l'eau jusqu'à ce qu'elles soient suffisamment propres et séchées. Ce processus peut être répété plusieurs fois. Une autre méthode consiste à chauffer les arêtes sous pression (120 °C, 2 atm) afin de ramollir les os, enlever les lipides et dénaturer les protéines puis de les sécher et les broyer. Enfin un dernier procédé consiste à utiliser de la soude (NaOH) à 1,5M. Les arêtes sont mélangées dans la solution basique et chauffées pendant 2h afin de retirer les lipides. Les arêtes sont ensuite filtrées et rincées jusqu'à obtenir un pH neutre puis séchées. Dans tous les cas, les arêtes sont ensuite réduites en poudre plus ou moins fine.

I.3.2 Co-produits organiques

I.3.2.1 Poudre de drêche de pommes

En 2022, la production mondiale annuelle de pommes de toutes espèces s'élève à plus de 95 millions de tonnes (FAOSTAT, 2022). Les industries de jus, de cidre, de compotes, de produits congelés et séchés utilisent des pommes fraîches, et créent des co-produits appelés drêche de pomme. Ces drêches représentent entre 25 et 30% de la masse initiale du fruit (Bhushan et al., 2008). Plusieurs millions de tonnes de drêche de pommes sont générées chaque année avec une tendance à la hausse. Elles sont généralement jetées ou utilisées pour une alimentation animale de faible qualité à cause de sa faible teneur en protéines (Kammerer et al., 2014; Suárez et al., 2010). Les drêches de pommes ne peuvent pas être jetées facilement et ont un coût élevé de traitement et gestion de déchets. En effet leur forte teneur en eau et parfois en sucres est propice au développement d'agents pathogènes vecteurs de maladies humaines pouvant contaminer les eaux (Dhillon et al., 2013). Cette caractéristique en fait également un excellent substrat pour une fermentation rapide, créant un autre problème pour son stockage.

La drêche de pomme est composée de peau et de chair (95 %), de 2 % à 4 % de graines et de 1 % de tiges (Bhushan et al., 2008). Elle a une teneur élevée en eau et en matières organiques biodégradables qui peuvent être utilisées pour la production de bioplastiques. En effet, les polymères qui la composent sont principalement de la cellulose (7% à 44%), de l'amidon (14% à 17%), de la pectine (5% à 14%) et de la lignine (15% à 20%) (Tableau I.3-3) (Bhushan et al., 2008).

Afin d'obtenir de la poudre de drêche de pommes, celle-ci peut être initialement rincée ou non à l'eau froide afin d'éliminer les traces de sucres libres (Glucose, fructose) tout en gardant l'amidon présent. La drêche de pommes est ensuite pressée sous filtre puis lavée une nouvelle fois sous agitation. Elle est ensuite séchée, broyée et tamisée pour obtenir une poudre.

TABLEAU I.3-3. Composition chimique approximative de la drêche de pomme d'après Kruczek et al., 2017.

Constituants	Composition (masse sèche)	Constituants	Composition (masse sèche)
Humidité (%)	3,90-10,80	Fraction de glucides solubles dans l'alcool	
Protéine (%)	2,94-5,67	Saccharose (%)	3,80-5,80
Glucides totaux (%)	48,00-62,00	Glucose (%)	19,5-19,70
Fibres (%)	4,70-51,10	Fructose (%)	48,30
Fibres insolubles (%)	36,50	Xylose, mannose et galactose (%)	1,20-4,40
Fibres solubles (%)	14,60	Acide L-malique (%)	2,60-3,20
Matière grasse (%)	1,20-3,90	Arabinose et rhamnose (%)	7,90-6,00
Pectine (%)	5,50-14,32	Gluco-oligosaccharides (%)	3,40-3,80
Cendres (%)	0,50-6,10	Xylo-oligosaccharides (%)	3,0-3,70
Minéraux		Arabino-oligosaccharides (%)	0,20-0,40
Phosphore (%)	0,07-0,076	Acide uronique (%)	2,70-3,40
Calcium (%)	0,06-0,10	Fraction de glucides insolubles dans l'alcool	
Sodium (%)	0,20	Amidon (%)	14,40-17,10
Potassium (%)	0,43-0,95	Cellulose (%)	7,20-43,60
Magnésium (%)	0,02-0,36	Glucane (%)	41,90-42,90
Zinc (%)	15,00	Polysaccharides de xylose, mannose et galactose (%)	13,0-13,90
Fer (%)	31,80-38,30	Polysaccharides d'arabinose et rhamnose (%)	8,10-9,00
Cuivre (%)	1,10	Acide détergent lignine (%)	15,20-20,40
Manganèse (%)	3,96-9,00	Acide uronique (%)	15,30

1.3.2.2 Poudre de cosse de cacao

Le cacao est un produit végétal très utilisé, notamment pour la fabrication de chocolats, de collations et de boissons. Sa production annuelle a dépassé les 5 millions de tonnes en 2023 (Shahbandeh, 2023). Lors de la transformation du cacao, divers co-produits, dont la cosse de fèves de cacao, la cabosse et la pulpe sont produits (Handojo et al., 2019). Si ces déchets ne

sont pas recyclés correctement, ils risquent de créer de la pollution et des pertes économiques (Vásquez et al., 2019). L'impact environnemental des déchets issus de la production de chocolat est lié à la génération de méthane et de dioxyde de carbone par la dégradation bactérienne ; de plus, les sous-produits éliminés peuvent propager des maladies entraînant des pertes de récoltes importantes (Mariatti et al., 2021). Malheureusement, compte tenu de la demande croissante et de l'utilisation des produits à base de cacao, ces déchets sont voués à être de plus en plus présents. Le coproduit principal, représentant environ 75% de la masse totale du fruit, est la cosse de cacao. Lors de l'extraction des fèves de cacao pour faire du chocolat, les cosses sont généralement jetées ou brûlées (Daud et al., 2013). Dans le cas de l'entreprise Valrhona, en 2019, 790 tonnes de co-produits ont été produits sur 1800 tonnes de déchets totaux (Valrhona, 2019). Pour obtenir des cosses de cacao, les cabosses sont ouvertes et les fèves de cacao sont séparées de leur cosse. Les cosses sont ensuite séchées et broyées (Lateef et al., 2016).

La poudre de cosse de cacao peut avoir une composition chimique variée en fonction du lieu de récolte, de la saison et des sols. La poudre de cosse de cacao est principalement composée de fibres organiques, notamment 20 à 26 % de cellulose, 9 à 13 % d'hémicellulose, 14 à 28 % de lignine et 6,0 à 13 % de pectine (Tableau I.3-4).

TABLEAU I.3-4. Composition chimique de la cosse des cabosses de cacao d'après Lu et al., 2018.
¹Gallic Acid Equivalent.

Composition	Quantité (% w/w, masse sèche)
Protéine	7-10
Lipides	1.5-2
Glucides	32-47
Cellulose	19.7-26.1
Hémicellulose (Xylane et arabinoxylane)	8.7-12.8
Lignine	14-28
Pectine	6.0-12.6
Cendres	6.4-8.4
Minéraux	
Potassium (K)	2.8-3.8
Calcium (Ca)	0.25-0.46
Magnésium (Mg)	0.11-0.25
Phosphore (P)	0.19
Sodium (Na)	0.01-0.02
Fer (Fe)	0.003-0.006
Contenu phénolique (g GAE¹/100g)	4.6-6.9

I.3.3 Avantages et inconvénients des fibres naturelles

Les fibres naturelles présentent de nombreux avantages qui en font une option attrayante pour des applications industrielles. Elles sont écologiques, recyclables et réutilisables, ce qui contribue à réduire l'utilisation de matériaux à base de ressources fossiles et à neutraliser les émissions de CO₂. De plus, les sources de biofibres sont abondantes et facilement disponibles, et les résidus obtenus après traitement sont sans danger pour l'environnement. Sur le plan économique, l'utilisation de co-produits peut réduire les coûts liés à la production, tandis que les processus de transformation et d'élimination des biofibres sont moins polluants que leurs homologues à base de ressources fossiles. Elles affichent également une grande spécificité en termes de propriétés mécaniques par rapport à d'autres fibres conventionnelles (par exemple, les fibres de verre) et ont de grandes propriétés d'absorption acoustique et d'isolation thermique (AIMa'adeed and Labidi, 2014; Faruk et al., 2012).

Cependant, aussi naturelles soient-elles, ces fibres ont également plusieurs inconvénients. Elles absorbent beaucoup d'eau, ce qui peut les faire gonfler affectant leur performance, durabilité et fiabilité. Leur faible mouillabilité entraîne parfois des incompatibilités dans certaines configurations fibre/matrice. Les variations de propriétés et de qualité dans les fibres elles-mêmes peuvent également affecter les performances des biocomposites. De plus, les biofibres sont sensibles à la croissance de champignons et de micro-organismes. En outre, les propriétés et les prix des fibres peuvent varier considérablement en fonction des conditions de récolte, et les fluctuations de l'approvisionnement sont étroitement liées aux rendements (Dicker et al., 2014; Summerscales et al., 2010).

I.4 MÉLANGES ET MISES EN FORME

Après l'analyse de chaque composant, charge et matrice, que nous avons décidé de sélectionner dans les sections précédentes, nous nous intéresserons dans cette partie à l'art de mélanger deux phases, qu'elles soient polymère-polymère ou bien matrice-charge, en vue de réaliser des composites biodégradables. Un double défi est abordé dans cette section. Un premier défi macroscopique est étudié : Comment mélanger plusieurs poudres ayant des formes, des tailles, des volumes, des densités différentes ? Un second défi, cette fois ci microscopique soulève la question : ce qui est homogène à l'œil est-il homogène à une échelle plus petite ? Nous nous intéresserons ici à la notion d'interface, de lien et de ségrégation de phase.

Après avoir mélangé les composants du matériau, une deuxième partie abordera la mise en forme, c'est-à-dire le moulage et le séchage de ces matériaux.

Toutes ces problématiques seront abordées dans des matériaux sous forme de gel, de film et de biocomposites.

I.4.1 Comportement de phase dans les mélanges de biopolymères

Bien qu'à l'œil nu une solution de polymères peut paraître homogène, à l'échelle moléculaire celle-ci peut être totalement hétérogène. Cette notion est appelée incompatibilité thermodynamique des biopolymères et a été découverte par Beijerinck en 1896, en constatant que les macromolécules d'amidon n'étaient pas miscibles avec la gélatine dans l'eau. Le mélange de solutions homogènes d'amidon et de gélatine a conduit à un système biphasé liquide, une émulsion eau-dans-eau, des gouttelettes d'une des solutions de biopolymères étaient dispersées dans la solution d'un autre biopolymère (Beijerinck, 1896).

Cette observation a mené à de nombreux travaux sur les mélanges de polysaccharides pour mieux comprendre les interactions et les mécanismes des mélanges, entre protéines, amidon, konjac... (Annable et al., 1994; Sudhakar et al., 1996; Tolstoguzov, 2017; Williams et al., 1991). Ces différentes études ont mis en avant deux types de comportement lors du mélange de deux ou plusieurs polysaccharides.

Un premier comportement, le plus souvent observé, est la séparation de phase. De la même manière que deux solvants non miscibles, les polymères vont se répartir pour former une « émulsion » au sein du mélange. Il existe deux types de séparation de phase : la séparation associative, ou coacervation complexe et la séparation ségrégative, ou coacervation simple comme observé dans la Figure I.4-1.

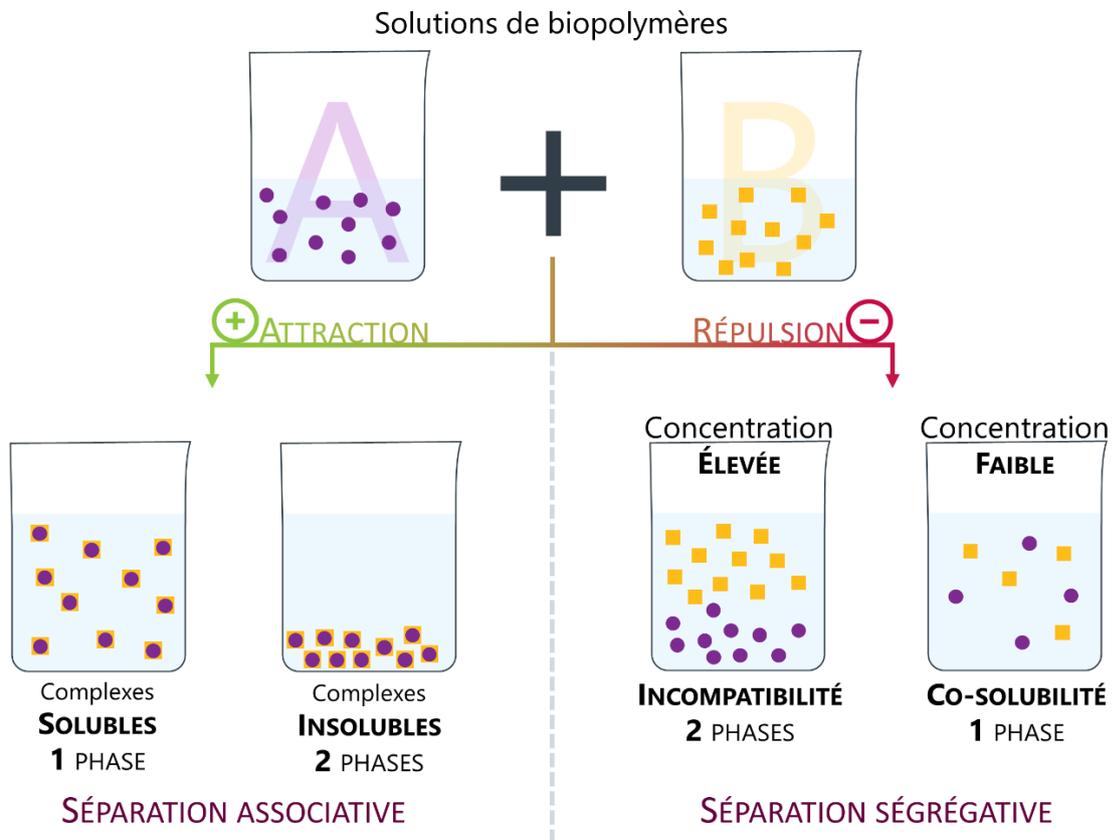


FIGURE I.4-1. Illustration schématique du comportement de phase de mélange de biopolymères en solution. (Adapté de V.B.Tolstoguzov, 1991).

La *séparation associative* conduit à la formation d'une phase riche en solvant et une autre riche en polymères. Cette séparation forme des complexes interbiopolymères. Ces complexes peuvent être solubles ou insolubles et donc précipiter. Les deux polymères ont ainsi la possibilité d'interagir entre eux, via des charges de signes opposés, par exemple, entre un polysaccharide anionique et une protéine (à un pH inférieur au point isoélectrique).

La *séparation ségrégative* est le cas le plus courant. Les biopolymères n'ont aucune interaction entre eux et sont donc incompatibles. Les polymères se repoussent entre eux, s'entourant de leur propre type de molécules, formant alors des phases séparées. La valeur du pH, de la masse molaire, de la concentration ionique sont autant de facteurs qui peuvent jouer sur la séparation de phase (Piculell et al., 1995).

Un deuxième comportement, beaucoup plus rare, est la miscibilité totale. Les deux polymères se mélangent en solution formant une seule phase. Ce cas de solution homogène a lieu dans un système dilué.

I.4.2 Incompatibilité thermodynamique des mélanges

L'incompatibilité thermodynamique des macromolécules découle de la faible entropie de mélange qui dépend du nombre de molécules présentes plutôt que de leurs concentrations massiques. La différence d'entropie entre l'état biphasé et l'état monophasé d'un mélange est faible pour les polymères. Cette même entropie de mélange diffère de plusieurs ordres de grandeurs entre un mélange de polymères et un mélange de monomères (l'ordre de grandeur variant en fonction du degré de polymérisation). Donc, de manière générale, des polymères de nature différente sont incompatibles en solution lorsqu'aucune force d'attraction n'est présente, c'est-à-dire lorsque la différence d'entropie $T.\Delta S$ dépasse l'enthalpie de mélange ΔH (Lillford, 2000; Tolstoguzov, 2017; V.B.Tolstoguzov, 1991).

L'incompatibilité des biopolymères est décrite quantitativement par des diagrammes de phase, qui représentent le comportement de phase à l'équilibre thermodynamique dans un système donné. Albertsson (1970) a décrit le premier diagramme de phase pour une solution aqueuse mixte de polysaccharides (méthylcellulose-dextrane). Albertsson (1995) et Zaslavsky (1995) ont ensuite déterminé les diagrammes de phase de nombreux autres mélanges de polymères solubles dans l'eau. Les premières études de l'effet de la composition chimique, de la structure et de la conformation des polysaccharides sur le comportement de phase des mélanges polysaccharide-polysaccharide et polysaccharide-protéine ont été réalisées par Antonov et al. (1987) ; Grinberg and Tolstoguzov (1997) ; Semenova et al. (1991) ; Semenova and Savilova (1998).

La Figure I.4-2 montre un diagramme de phase typique représentant la concentration du polysaccharide (A) en fonction de la concentration du polysaccharide (B).

En solution diluée, les polysaccharides interagissent peu entre eux et forment donc une solution monophasée (zone colorée en dessous de la ligne continue sur la figure). En concentrant la solution, les polymères ne peuvent pas occuper le même volume s'il n'y a aucune interaction entre eux. Les macromolécules vont alors se repousser mutuellement pour se concentrer dans chacune des phases (Semenova and Savilova, 1998). Les effets de volumes exclus peuvent changer certaines propriétés des polymères, comme par exemple accélérer les cinétiques de gélification ou encore améliorer les capacités mécaniques des gels (Eirich, 1963).

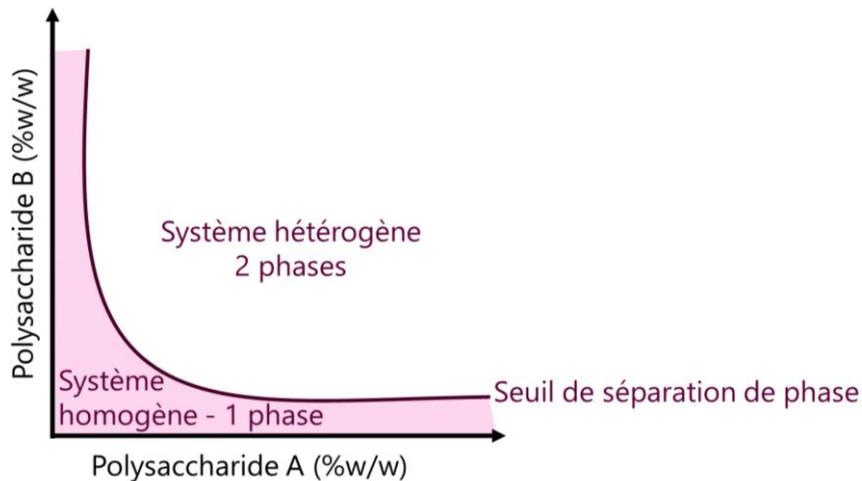


FIGURE I.4-2. Diagramme de phase typique d'un mélange polysaccharide-polysaccharide en solution.

I.4.3 Gels de biopolymères

I.4.3.1 Structure

En mélangeant deux polymères, dont l'un au moins a des propriétés gélifiantes, un gel composite peut être obtenu dans des conditions favorisant la gélification. En fonction du comportement de phase des deux composés, la structure du gel peut être catégorisée en trois groupes : les gels « interpénétrés » ou mixtes, les gels « remplis » et les gels « couplés » ou complexes comme présenté dans la Figure I.4-3 (Morris, 1990; Turgeon and Beaulieu, 2001).

Un *gel interpénétré* (Interpenetrative network, IPN) forme un « alliage » de polymères dans lequel les réseaux gélifiés de chaque polymère sont indépendants les uns des autres mais s'interpénètrent sans interagir chimiquement entre eux. Leurs structures occupent l'intégralité du volume (Dragan, 2014; Niu et al., 2019).

Un *gel rempli* est formé d'un réseau gélifiant constitué du premier polymère formant une phase continue avec une phase dispersée constituée du second polymère, en général non-gélifiant ou dans des conditions non gélifiantes. Les particules dispersées peuvent également être solides sous forme de charge. En cas de concentrations volumiques différentes, les gouttelettes sont constituées du polymère avec la plus faible fraction volumique (Dickinson and McClements, 1995).

Un *gel couplé* est formé d'un seul réseau où les deux polymères interagissent entre eux. Les polysaccharides forment des zones de jonctions. Cette association forme des complexes dans le cadre d'une séparation de phase associative (Morris and Wilde, 1997; V.B.Tolstoguzov, 1991).

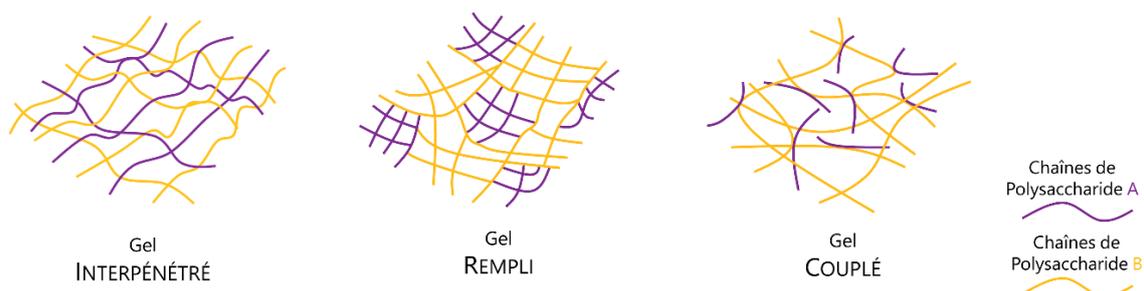


FIGURE 1.4-3. Représentation schématique des différentes structures de réseau pour des gels composites polysaccharide-polysaccharide.

1.4.3.2 Propriétés des gels biphasés

En mélangeant deux polymères, même s'ils n'interagissent pas entre eux, des effets de synergie peuvent être caractérisés. Les propriétés physiques du gel, comme sa capacité à gélifier dans certaines conditions, diffèrent d'un gel homogène de l'un ou l'autre composant. L'effet de synergie peut également être un effet antagoniste, diminuant les propriétés du gel de plusieurs polymères comparés aux gels monophasés (Clark, 2000; Norton and Foster, 2002).

Après la gélification, le système peut être considéré comme un réseau « composite ». Les propriétés mécaniques de ces composites peuvent être dérivées des propriétés des phases individuelles. Lorsque la phase continue est plus rigide que la phase dispersée, la « dilution » du réseau continu par des gouttelettes non-gélifiées déformables diminue la force requise pour produire une déformation, c'est-à-dire que la rigidité globale dépend du volume de phase la plus rigide : les phases constitutives sont déformées de la même manière (c'est-à-dire qu'elles sont soumises à la même contrainte, appelées conditions d'isocontrainte). En revanche, lorsque la phase continue n'est pas gélifiante, le réseau visqueux est renforcé par des gouttelettes solides : le gel sera moins déformable (Clark et al., 1983).

De manière générale, en mélangeant deux polymères dont au moins un est gélifiant, les propriétés mécaniques du gel seront changées. En fonction de la concentration volumique de la phase principale, le gel sera plus rigide ou plus visqueux que les gels des polymères seuls.

1.4.3.3 Gels à base de κ -carraghénane et glucomannane de konjac

Remplacer partiellement une partie du κ -carraghénane par du konjac permet d'obtenir des gels plus solides et plus plastiques en fonction du ratio de chaque polysaccharide permettant de choisir une synergie optimale (Tunieva et al., 2021). Plusieurs travaux montrent les différences de propriétés mécaniques et rhéologiques du mélange κ -carraghénane et konjac

sous différentes conditions. Il a été démontré qu'en augmentant le degré de désacétylation du glucomannane de konjac, les gels konjac/carraghénane étaient plus rigides et étaient moins affectés par la synérèse (Hu et al., 2019; Wu et al., 2020). Ces gels peuvent être classés dans la catégorie des gels interpénétrés (Chen et al., 2019). Kohyama et al. (1993) ont rapporté que, de la même manière que les gouttelettes présentées dans la sous-partie précédente, le κ -carraghénane va créer des zones plus rigides du fait de sa nature gélifiante. Le konjac crée des zones de jonction plus faibles qui contribuent à des caractéristiques rhéologiques différentes, créant des zones plus déformables. Par conséquent, plus la masse molaire du konjac sera élevée, plus la chaîne sera longue et plus le nombre de jonctions faibles sera élevé rendant le gel plus élastique et moins cassant.

I.4.4 Films de polysaccharides

Les termes « film comestible » et « revêtement comestible » sont souvent utilisés pour définir les films de polysaccharides qui peuvent être définis comme « un matériau d'emballage primaire composé d'ingrédients comestibles ». Ces deux noms traduisent deux modes d'application différents. On peut dire simplement que le film comestible est solidifié avant d'être appliqué sur le produit emballé, tandis que le revêtement est appliqué sous forme liquide puis séché par la suite (Mohamed et al., 2020). Les films biodégradables, produits à partir de matériaux pouvant se décomposer plus rapidement dans le sol après leur utilisation prévue, ont suscité un intérêt croissant au cours des deux dernières décennies en tant qu'alternative sûre aux matériaux d'emballage à base de pétrole en raison de leur impact environnemental négatif (Brito et al., 2019), mais également pour leurs caractéristiques similaires aux plastiques traditionnels, tels que leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés de conservation des aliments (Dehghani et al., 2018; Fai et al., 2016; Martelli et al., 2013). De la même manière que pour les gels, un mélange de plusieurs polysaccharides permet d'améliorer les propriétés du film. Il est important de noter que le terme « comestible » ne veut pas dire que l'emballage sera concrètement consommable à la fin de la production. Étant donné son transport et son stockage, il aura été contaminé d'agents pathogènes limitant sa consommation.

I.4.4.1 Synthèse et propriétés des films

Il existe deux grandes méthodes principales pour préparer des films : La méthode de coulée (*Casting*) et l'extrusion (Vicente, 2016).

Méthode de coulée - Casting

Synthétiser des films en utilisant la méthode de coulée est une approche largement répandue et économique. Ce processus peut être divisé en trois étapes.

Lors de la première étape, le biopolymère est solubilisé dans un solvant approprié. Puisque le film est utilisé pour un emballage alimentaire, il doit être adapté à la consommation. Par

conséquent, le solvant doit aussi être sans danger pour la santé, c'est pourquoi l'eau et l'éthanol sont les principaux utilisés. La deuxième étape consiste à couler la solution sur le moule. En refroidissant, la solution va s'épaissir et former un gel. Le séchage de la solution est la dernière étape. Après avoir formé un gel, le solvant s'évapore lors du processus de séchage, laissant derrière lui des chaînes de polymères qui se transforment en film une fois sec. La Figure I.4-4 montre toutes les étapes du processus de coulée.

Le séchage est crucial car le temps d'évaporation du solvant affecte les liaisons intramoléculaires entre le polymère et les éléments ajoutés au mélange. Plusieurs méthodes de séchages peuvent être utilisées pour cette étape, que ce soit sous vide, avec un four à micro-ondes ou sous ventilation. Les films séchés lentement ont des propriétés mécaniques supérieures aux films séchés rapidement grâce à un temps de cristallisation plus long (Suhag et al., 2020). Comme il s'agit d'un processus par voie humide, le film obtenu sera homogène. La méthode de coulée est une méthode de production à basse température, donc il n'y a aucune possibilité de dégradation des molécules. Ce processus nécessite un temps de séchage plus long, il ne peut donc pas être utilisé pour des applications industrielles.

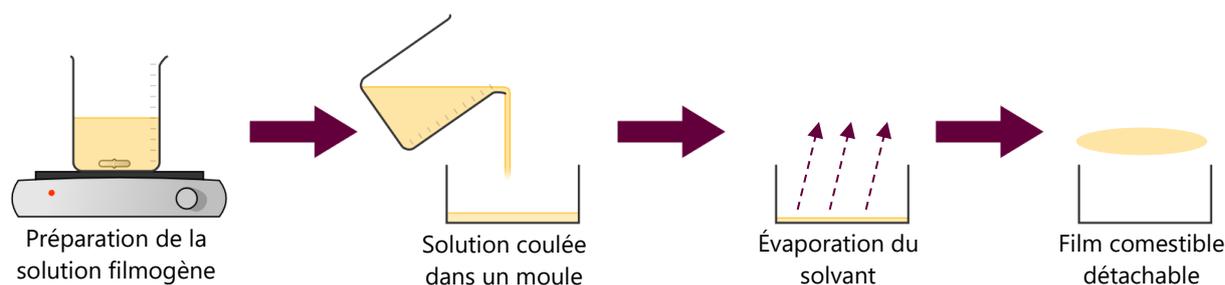


FIGURE I.4-4. Étapes de synthèse d'un film comestible par méthode de coulée.

Méthode d'extrusion à chaud

Le processus d'extrusion est quant à lui utilisé pour produire des films au niveau industriel. La méthode d'extrusion est un processus sec car elle utilise peu ou pas de solvant. Cette particularité permet donc une réduction drastique du temps d'attente de séchage. L'extrudeuse est composée de trois zones, comme montré dans la Figure I.4-5. La première est la zone d'alimentation, en vert sur le schéma, où le polymère et les additifs sont ajoutés dans une trémie. Ensuite vient la zone de mélange, en bleu sur la figure, où à l'aide d'une vis sans fin, les ingrédients sont mélangés de manière homogène. La dernière zone est la zone de chauffe, en rouge, où une certaine quantité de chaleur est fournie à l'aide d'un ou plusieurs fours. C'est ici que se produisent la fusion et le mélange du polymère et des additifs. À la fin de l'extrudeuse, une filière est fixée, décidant de la forme et de l'épaisseur du film extrudé, plus

généralement appelé extrudat. Une température élevée change la structure du biopolymère et améliore les propriétés globales du film. Un polymère sensible à la température ne peut pas être extrudé car les températures élevées dégraderont sa structure (Cheng et al., 2021; Suhag et al., 2020).

Des paramètres tels que la vitesse de la vis de l'extrudeuse, la quantité de chaleur, la longueur de la zone de chauffage et la teneur en solvant, le cas échéant, sont cruciaux. Ils jouent un rôle majeur pour les propriétés mécaniques et optiques du film. Une extrudeuse à double vis permet un meilleur mélange des composés par rapport à une extrudeuse à vis unique. Si plus d'une extrudeuse est utilisée, un film multicouche peut être produit aux propriétés globales améliorées. Ce processus est connu sous le nom de co-extrusion. Le film co-extrudé final aura des propriétés combinées et donc plus intéressantes par rapport au film extrudé en une seule couche. L'extrusion a un coût initial élevé, donc le coût de production global est plus élevé que celui de la méthode de coulée (Suhag et al., 2020).

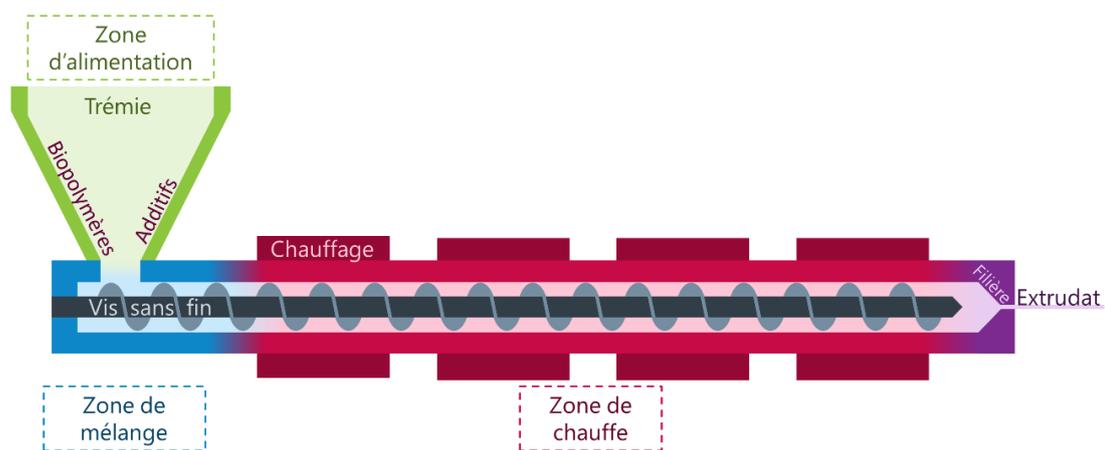


FIGURE I.4-5. Schéma représentant l'extrusion, la méthode sèche de mise en forme des films de polysaccharides.

I.4.4.2 Films composites à base de κ -carraghénane

Plusieurs études ont tenté d'améliorer ou modifier les propriétés de films à base de κ -carraghénane en ajoutant d'autres polymères. Dans le cas de l'emballage alimentaire, l'amélioration des propriétés de barrière des films à la vapeur d'eau et aux autres petites molécules (O_2 , CO_2 ...) est la principale motivation, en plus de l'amélioration d'autres propriétés fonctionnelles mécaniques, optiques ou antimicrobiennes. Diverses approches techniques ont été utilisées pour obtenir les propriétés souhaitables des films à base de κ -carraghénane, notamment le mélange, la plastification et l'incorporation de nanoparticules, comme résumé dans le Tableau I.4-1.

TABLEAU I.4-1. Tableau récapitulatif des caractéristiques améliorées pour des mélanges κ -carraghénane et polysaccharides

κ-carraghénane et polymères	Améliorations	Références
κ -carraghénane et acide palmitique	Résistance à l'eau	(Wibowo et al., 2016)
κ -carraghénane et acide polylactique	Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP), TS et résistance à l'eau	(Rhim, 2013)
κ -carraghénane et agar	Élongation à la rupture (EB), résistance à l'eau, WVP	(Rhim, 2012)
κ -carraghénane et alginate	Propriétés mécaniques, thermique, optique et hydrophobie	(Bartley et al., 2003; Su Cha et al., 2002; Ye et al., 2017)
κ -carraghénane et amidon	Cisaillement, WVP, EB	(Abdou and Sorour, 2014)
κ -carraghénane et amidon de manioc	Module d'Young, dureté	(Prachayawarakorn and Pomdage, 2014)
κ -carraghénane et amidon de pois	EB	(Lafargue et al., 2007)
κ -carraghénane et amidon de riz	Barrière, Température de transition vitreuse, propriétés mécaniques	(Larotonda et al., 2005)
κ -carraghénane et carboxyméthylcellulose	Propriétés mécaniques	(Rudhzhiah et al., 2015)
κ -carraghénane et chitosane	EB	(Shojaee-Aliabadi et al., 2013)
κ -carraghénane et gomme de caroube	Stabilité thermique, propriétés mécaniques	(Martins et al., 2012)
κ -carraghénane et latex	Résistance à la traction	(Machmud et al., 2013)
κ -carraghénane et protéine de maïs	WVP, TS et EB	(Sánchez-García et al., 2010)
κ -carraghénane, agar et glucomannane de konjac	EB, hydrophobie, résistance à l'eau	(Rhim and Wang, 2013)
κ -carraghénane, pectine et particules de mica	Hydrophobie, WVP et barrière aux gaz	(Alves et al., 2010, 2011)
Mélanges κ , ι , et λ -carraghénane		(Nanaki et al., 2010)

I.4.4.3 Films composites à base de Konjac

De la même façon que pour le carraghénane, les films à base de glucomannane de konjac peuvent être mélangés avec d'autres polymères afin de modifier les propriétés des films. Les mécanismes de formation de ces films dépendent principalement des nombreux groupes hydroxyle qui sont utilisés pour former différentes liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires. De plus, des additifs à l'échelle nanométrique peuvent modifier l'espace entre les chaînes, augmentant ainsi davantage la résistance des films. Par conséquent, différents types de films à base de glucomannane de konjac modifié ont émergé. Différents mélanges de polysaccharides avec du glucomannane de konjac sont résumés dans le Tableau I.4-2.

TABLEAU I.4-2. Tableau récapitulatif des caractéristiques améliorées pour des mélanges Konjac et polysaccharides

KGM et polymères	Améliorations	Références
KGM et protéine de maïs	Hydrophobie, propriétés antibactériennes (AB)	(Li et al., 2011; C. Li et al., 2019; Wang et al., 2017, 2019)
KGM et chitosane	Stabilité thermique, TS	(Gomes Neto et al., 2019)
KGM et Polyvinylpyrrolidone	Stabilité thermique, AB	(Ni et al., 2019)
KGM et gomme gellane	Stabilité thermique, AB	(Du et al., 2019)
KGM et pectine	AB, Module d'Young, EB	(Lei et al., 2019)
KGM et polyméthylmethacrylate	Hydrophobie, EB, stabilité thermique	(Lin et al., 2019b)
KGM, acide polylactique	Stabilité thermique, WVP, TS	(Lin et al., 2019a)
KGM et lactosérum	Hydrophobie	(Leuangasukrerak et al., 2014)
KGM et gomme xanthane	TS, EB	(Jin et al., 2015)
KGM et alginate	Hydrophobie en surface, TS et EB	(Li et al., 2018)
KGM et protéines de soja	Barrière à l'oxygène, TS et EB	(Wang et al., 2014)

I.4.5 Plastifiants

Bien que le carraghénane et le konjac soient connus pour leur capacité à former des films avec d'excellentes propriétés, ils présentent une fragilité qui limite leur fonctionnalité pour les applications d'emballage alimentaire. L'ajout de plastifiants est donc une nécessité pour améliorer les propriétés mécaniques, telles que la flexibilité et la maniabilité des films.

Les plastifiants sont généralement des petites molécules peu volatiles qui s'insèrent et se dispersent dans un réseau de polymères, perturbant les liaisons hydrogène et séparant les chaînes entre elles, augmentant ainsi la flexibilité du film, comme présenté dans la Figure I.4-6 (McHugh and Krochta, 1994).

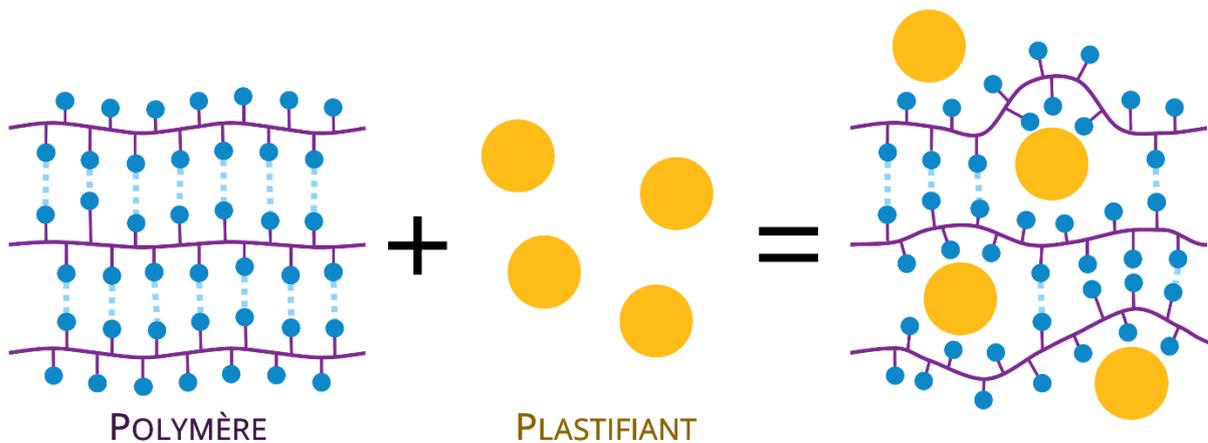


FIGURE I.4-6. Schématisation du mécanisme d'insertion de plastifiant dans les chaînes de polymères à l'échelle moléculaire.

Les plastifiants incorporés dans la matrice doivent être compatibles avec la structure et avoir une solubilité similaire dans le solvant utilisé pour optimiser les interactions intermoléculaires. De plus, pour maintenir les propriétés physico-mécaniques du film, il est important que le plastifiant ne s'évapore pas de la matrice du film (Wittaya, 2012). Les plastifiants dérivés des groupes polyols, incluant le glycérol, le sorbitol et le polyéthylène glycol, sont les plus couramment utilisés. La forte interaction moléculaire entre les chaînes polymères et le plastifiant via les liaisons hydrogène est responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques du film (Sothornvit and Krochta, 2000). Farhan et Hani (2017) ont rapporté que l'ajout de glycérol et de sorbitol dans des films à base de carraghénane améliore la flexibilité, la contrainte et l'élongation à la rupture du matériau. Cependant, d'autres études ont suggéré le contraire ; l'incorporation de glycérol peut entraîner une diminution de la contrainte à la traction du film final de carraghénane (Wibowo et al., 2016). Cela suggère que le type et la quantité de plastifiant influencent de manière significative les propriétés mécaniques du produit final (Cao et al., 2009; Rahman and Brazel, 2004).

Le choix d'un plastifiant pour modifier les propriétés d'un système spécifique est généralement basé sur sa compatibilité avec les différents polymères, la quantité nécessaire dans la formulation, la méthode de traitement utilisée, les propriétés physiques, thermiques et électriques souhaitées des produits finaux, ainsi que le coût du plastifiant (Cao et al., 2009). En plus de l'amélioration des propriétés mécaniques, l'incorporation de plastifiant dans une matrice de polysaccharides peut également améliorer l'aspect du film. Plusieurs études rapportent en effet que des quantités plus élevées de plastifiant incorporées dans une matrice à base de carraghénane entraînent une texture de surface plus lisse (Farhan and Hani, 2017).

En revanche, l'ajout de plastifiants à une matrice peut également augmenter sa sensibilité à l'humidité et sa perméabilité à la vapeur d'eau (WVP). Cette particularité est due à la réorganisation qui se produit dans la structure du polymère, augmentant le volume libre et les mouvements au sein du réseau, facilitant ainsi le passage des molécules d'eau à travers la membrane (Khazaei et al., 2014). De plus, le taux d'humidité du film est également affecté par le caractère hydrophile du plastifiant ajouté ; plus le plastifiant est hydrophile, plus la teneur en eau dans le film sera élevée (Wittaya, 2012).

I.4.6 Matériaux composites 3D

Un composite est un matériau composé de deux ou plusieurs constituants combinés à un niveau macroscopique et qui ne sont pas solubles les uns dans les autres. L'un des constituants est appelé renfort ou charge et celui dans lequel il est incorporé est appelé matrice. Le renfort peut se présenter sous forme de fibres ou de particules. Les matériaux constituant la matrice sont généralement continus. Des exemples de composites naturels sont par exemple le bois, où la matrice de lignine est renforcée par des fibres de cellulose, ou les os, dans lesquels les plaques d'os composées de calcium et phosphate renforcent le collagène mou. Les rôles de la matrice dans les matériaux composites sont de donner forme à la pièce composite, de protéger les renforts de l'environnement, de transférer les charges et d'assurer la ténacité du matériau, conjointement avec les renforts. Les objectifs des renforts dans les composites sont d'améliorer certaines propriétés, qu'elles soient mécaniques ou physiques (Hull and Clyne, 1996).

I.4.6.1 Biocomposites

Le terme "biocomposites" fait référence à des composites dont les composants sont d'origine animale ou végétale. Les biocomposites sont la combinaison de fibres naturelles (biofibres) telles que les fibres de bois (feuillus et résineux) ou les fibres non ligneuses (par exemple, blé, kenaf, chanvre, jute, sisal et lin) avec des matrices polymères issues de ressources renouvelables et non renouvelables (Aziz et al., 2005; Roe and Ansell, 1985).

L'ajout de co-produits, bien répartis dans la matrice polymère, conduit à des propriétés mécaniques, thermiques, barrières et physico-chimiques améliorées, ce qui rend ces

composites supérieurs au matériau de matrice vierge et à d'autres micro et macro-composites. La présence de particules de différentes tailles retarde le parcours des molécules de gaz ou de solvant à travers le matériau en rendant le chemin de diffusion plus difficile (Figure I.4-7) (Sorrentino et al., 2007).

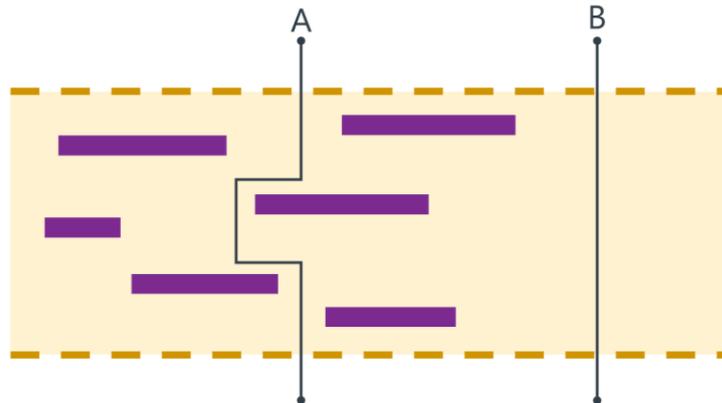


FIGURE I.4-7. Représentation schématique de la tortuosité pour une molécule diffusant dans une matrice de polymère avec une charge solide (A) et sans charge (B).

Une chose importante à noter est que les propriétés améliorées, par l'addition de composants, dépendent directement de leur dispersion dans la matrice polymère. Du point de vue structural, les composites sont anisotropes par nature. L'orientation des fibres dans la matrice joue un rôle critique dans les performances finales des matériaux, avec une gamme d'alignements allant de continu unidirectionnel ou bidirectionnel à discontinu aligné, partiellement orienté et complètement aléatoire, ces différentes orientations offrant différentes propriétés cibles (Figure I.4-8) (Maiti et al., 2022).

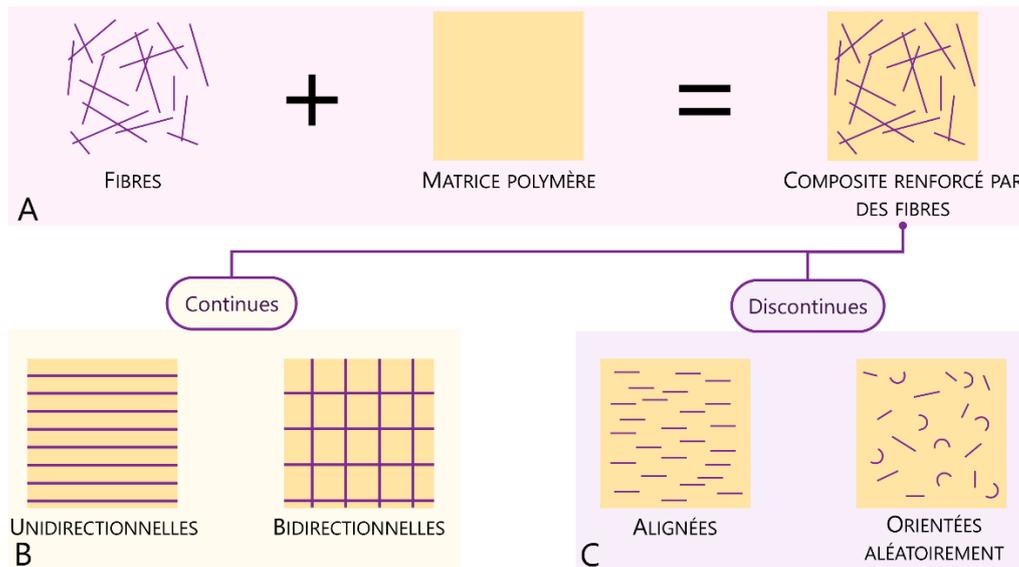


FIGURE I.4-8. Représentation schématique de la structure d'un biocomposite : (A) Constituants de base ; (B) Biocomposite renforcé avec des fibres continues (uni et bidirectionnelles) ; (C) Biocomposite renforcé avec des fibres discontinues (alignées et orientées aléatoirement).

I.4.6.2 Mise en forme

Il existe plusieurs méthodes de mise en forme dépendantes du type de fibres utilisées. Pour les biocomposites renforcés par des fibres courtes et longues, les procédés les plus couramment utilisés sont le moulage par compression, le moulage par injection et l'extrusion.

Le moulage par extrusion reprend le même principe que pour les films. Les fibres sont ajoutées dans la zone d'alimentation et un moule se situe à la fin de l'extrudeuse. Le biocomposite est injecté directement dans le moule qui est ensuite refroidi et démoulé pour obtenir un composite (Figure I.4-9).

La méthode de compression est une méthode qui sera adaptée durant cette thèse. Cette méthode peut être divisée en trois étapes (Figure I.4-10). Dans un premier temps le mélange matrice et charge est positionné dans le moule chaud. La position de ce mélange va influencer l'orientation des fibres. Ensuite la seconde partie du moule vient presser le mélange afin de le comprimer et faire s'échapper les éventuelles bulles d'air résiduelles. Une fois que le moule est rempli, la pression est maintenue le temps que le matériau sèche. Enfin après une durée définie, le moule est ouvert et la pièce obtenue est refroidie.

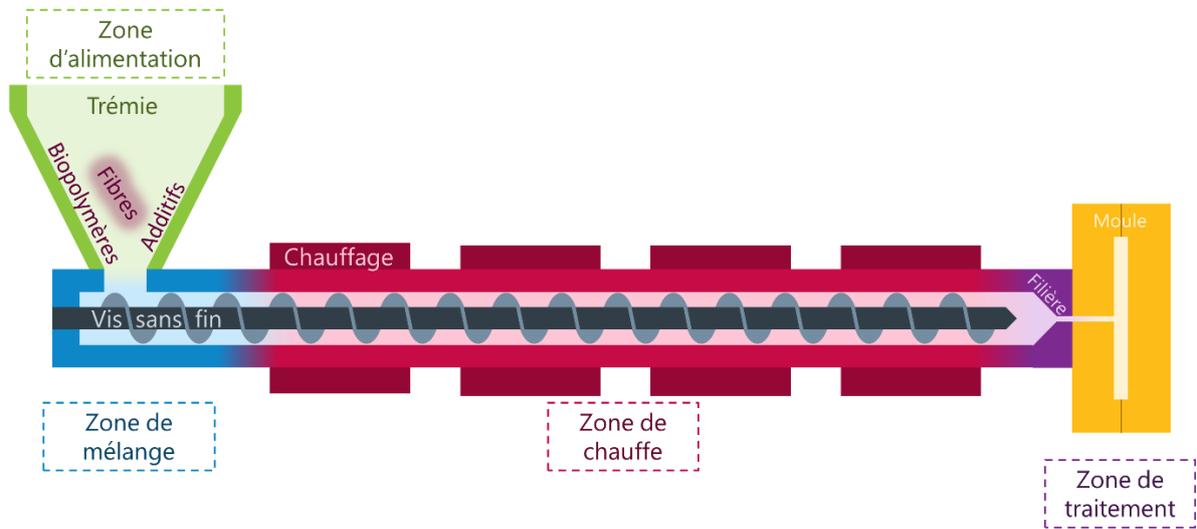


FIGURE I.4-9. Représentation schématique de la méthode de moulage d'un biocomposite par extrusion directe.

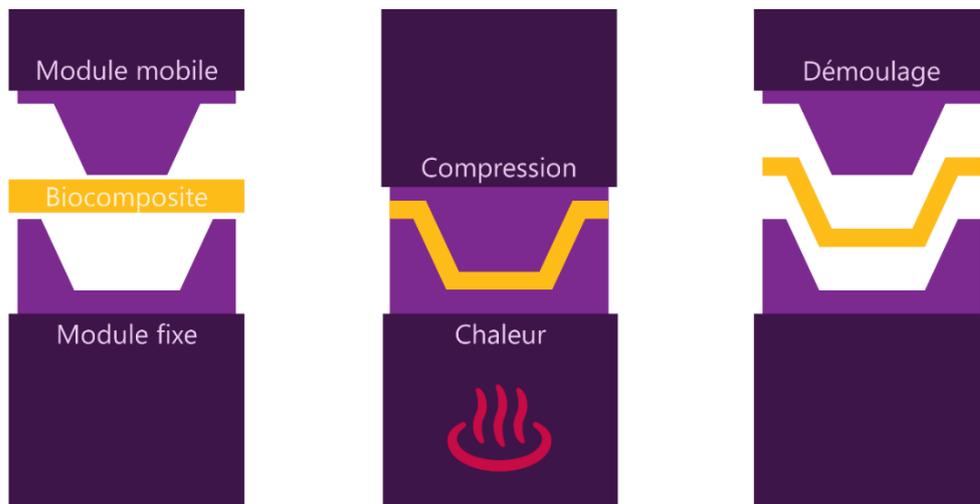


FIGURE I.4-10. Représentation schématique de la méthode de moulage de biocomposite par compression.

Pour les matériaux à fibres longues (plus longues que 2 mm et de préférence > 5 à 25 mm), l'utilisation de méthodes de thermoformage de fibres longues peut également être adoptée (Aaliya et al., 2021). Des techniques plus récentes sont également en développement, telles que l'impression 3D incorporant des fibres continues soit en fusionnant les fibres continues dans la tête d'impression avec la matrice thermoplastique puis en les déposant sur le lit

d'impression, soit en imprégnant préalablement les filaments de fibres continues dans la matrice thermoplastique et en les extrudant immédiatement (Figure I.4-11) (Heitkamp et al., 2022).

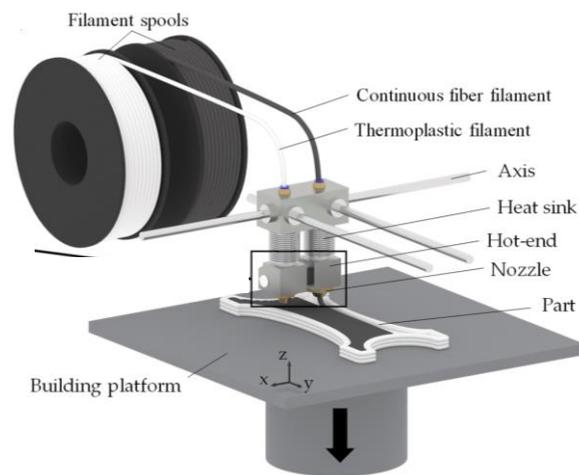


FIGURE I.4-11. Représentation schématique de l'incorporation de fibre par impression 3D, d'après Heitkamp et al., 2022.

I.4.6.3 Effets environnementaux sur la biodégradabilité

I.4.6.3.1 Reprise en eau

Les biofibres et la matrice de polysaccharides, en raison de la présence d'une plus grande quantité de groupes hydroxyle (OH), induisent un comportement hydrophile dans un biocomposite. La cellulose, qui existe en plus grande quantité dans les biofibres végétales, est très hydrophile et peut absorber plus d'eau. Étant donné que la cellulose dans les biofibres possède une petite zone qui est semi-cristalline, les molécules d'eau peuvent se déplacer dans la zone amorphe. La zone cristallisée reste cependant hydrophobe.

L'absorption d'humidité dépend de facteurs tels que la fraction volumique de fibres, l'alignement du renforcement, la température, l'humidité et la diffusivité. L'absorption d'humidité dans le biocomposite est généralement expliquée par trois mécanismes principaux (Figure I.4-12). Le premier est la capillarisation, suivi de la pénétration des molécules d'eau à l'intérieur de la microlésions à l'interface fibre/matrice, et enfin au sein de la matrice (D. Zhang et al., 2014). La capillarité des molécules d'eau via les microfissures et les pores est le mécanisme le plus courant. L'écoulement des molécules d'eau induit également des microdommages dans la région interfaciale et la matrice. Lorsque les composites à base de biofibres sont exposés au vieillissement hydrolytique, la nature polaire des biofibres conduit à une absorption d'humidité et à un gonflement du matériau. En conséquence, la partie amorphe de

la fibre se dilate (processus de dilapidation), et génère des contraintes internes à l'interface fibre/matrice et des microfissurations du polymère entourant les renforts. Les molécules d'eau absorbées entraînent l'hydrolyse, le décollage fibre/matrice, la plastification et les micro-dommages via le gonflement. Ces micro-dommages induisent une absorption d'humidité supplémentaire et affaiblissent la frontière fibre-matrice. La fatigue du matériau est généralement induite par l'absorption et la désorption continues de l'eau sur une large plage de température et d'humidité (Zafeiropoulos, 2011).

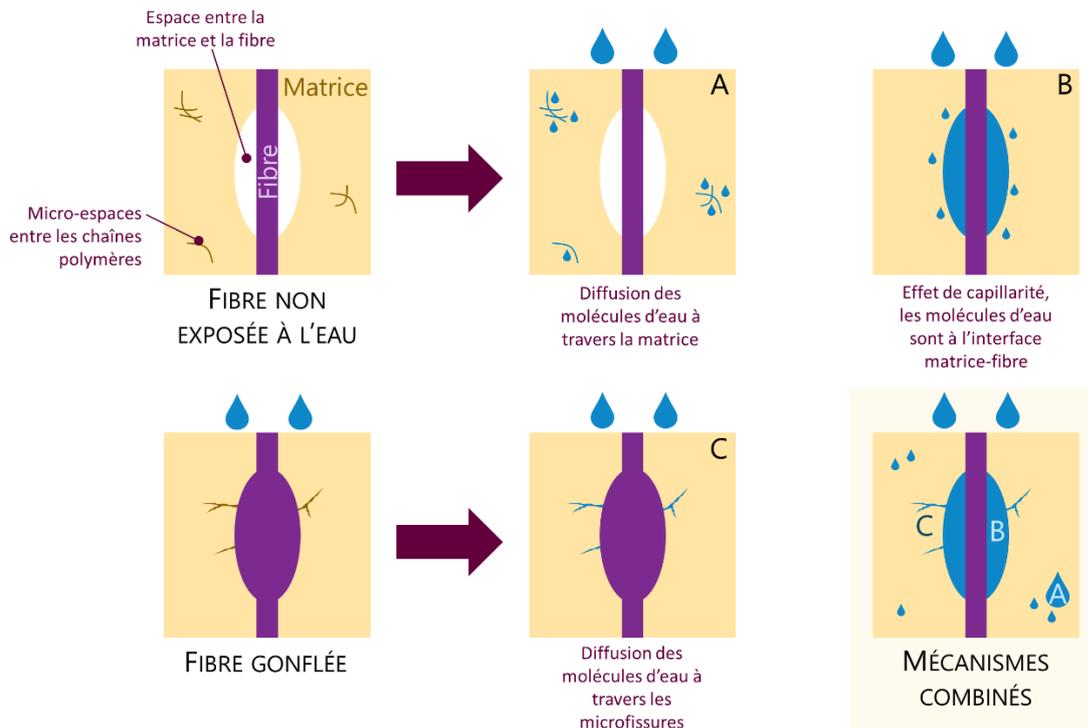


FIGURE I.4-12. Mécanisme probable d'absorption de l'eau. (A) Diffusion des molécules d'eau à travers les chaînes de polymères, (B) écoulement capillaire des molécules d'eau le long de l'interface fibre-matrice, et (C) transport des molécules d'eau à travers les microfissures

I.4.6.3.2 UV

La source des rayons UV est générée par le Soleil sous forme de rayonnement électromagnétique. Les effets immédiats des UV peuvent être observés sur l'oxydation de la surface et le changement de couleur dû à la réaction de photo-dégradation. Ce phénomène provoque non seulement la dissociation des liaisons chimiques des polymères, mais il entraîne également des changements physiques tels que la décoloration, la dégradation, des défauts en surface et des microfissures. À température élevée, la dégradation due aux UV peut être accélérée. Il convient de noter que lorsque le temps d'exposition, la température et l'humidité

relative augmentent, l'influence sur les propriétés sera également affectée (Ciutacu et al., 1991). Les effets des rayons UV sont bien connus sur les plastiques. L'irradiation UV provoque une oxydation de surface des composites, ce qui induit des contraintes thermiques et mécaniques sur la surface et à l'intérieur du matériau. Ces événements affectent la surface du composite et finissent par provoquer la rupture des chaînes polymères, ce qui entraîne une concentration des contraintes et donc une réduction des performances globales des composites, les biocomposites sont d'autant plus fragiles de par leur structure (Yan et al., 2015). Cette étude est encore non menée, à ce stade, en ce qui nous concerne.

I.5 CONCLUSION SUR LA BIBLIOGRAPHIE

Le κ -carraghénane, classé comme agent gélifiant, a la propriété de former un gel physique réversible. Sa gélification se fait via l'organisation de ses chaînes sous forme de pelotes statistiques en double hélices qui sont stabilisées par des liaisons hydrogènes. Le κ -carraghénane peut également former un réseau interpénétrant avec d'autres polysaccharides. Le glucomannane de konjac, un épaississant, peut développer de fortes viscosités grâce à sa capacité à absorber beaucoup d'eau qui est nettement supérieure à celle d'autres polysaccharides.

Dans le but de réaliser des composites, le mélange κ -carraghénane et glucomannane de konjac va former la matrice. En mélangeant ces deux composés, une concentration de 2% massique maximum est retenue afin de ne pas trop concentrer les polysaccharides et atteindre un déphasage. Cette concentration permet également la formation d'une solution visqueuse tout en maintenant une bonne solubilité de chaque polysaccharide. La température de coulée de la matrice va se situer aux alentours de 50°C, au-dessus de la température de gélification du κ -carraghénane. En se mélangeant, les cavités présentes dans le réseau de double hélice de κ -carraghénane vont être occupées par le réseau de glucomannane de konjac. Il y a également possibilité de former des zones semi-cristallines et amorphe. Le mélange des deux composés pourrait améliorer les propriétés du gel formé.

Pour la suite de cette étude, les films de matrice seront formés par la méthode de casting. Un plastifiant peut être ajouté à ce film afin d'améliorer ses propriétés mécaniques.

Les charges incorporées dans la matrice peuvent être séparées en deux catégories : les charges organiques et inorganiques/minérales. Les charges organiques qui seront utilisées sont la drêche de pommes et les cosses de cacao. Ces deux composés sont eux-mêmes formés de polysaccharides qui peuvent être transférés dans la matrice. Comme tous les polysaccharides, ces molécules sont hydrophiles et peuvent donc gonfler avec l'eau et fragiliser la structure. Les fibres insolubles peuvent aussi améliorer le gonflement.

Les charges inorganiques utilisées seront les poudres d'arêtes de poisson. Ces charges sont principalement hydrophobes et cristallisées.

Pour la suite de l'étude, les biocomposites seront formés par un dérivé de la méthode de moulage.

Ce travail de thèse repose donc sur l'étude des interactions "Matrice (polymère-polymère) + Charges". L'addition des charges et de la matrice doit permettre d'obtenir un matériau pouvant assurer une bonne stabilité mécanique et physique.

Chapitre II MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1 MATÉRIELS

II.1.1 Polysaccharides

Le κ -carraghénane utilisé a été fourni par la société LOUIS FRANCOIS (France). L'échantillon est majoritairement sous forme potassium (K^+) comme indiqué par le fournisseur. Le glucomannane de konjac utilisé a été fourni par la société KALYS (France).

II.1.2 Poudre de pomme

L'échantillon de poudre de pomme (Figure II.1-1) a été fourni par la société HUBCYCLED (Avignon, France). La référence du produit est C270B. La composition chimique de la poudre utilisée est présentée dans le Tableau II.1-1.



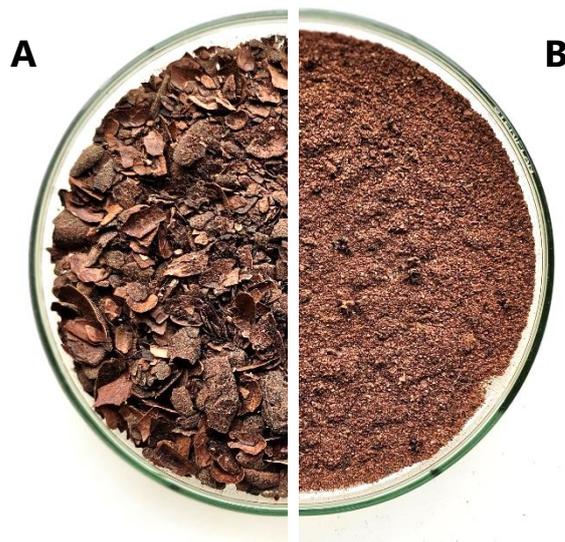
FIGURE II.1-1. Poudre de drêche de pommes non tamisée utilisée.

TABLEAU II.1-1. *Composition chimique de la poudre de drêche de pomme Hubcycled utilisée.*

Composition	Quantité (%)
Humidité résiduelle	8,3
Protéine	6,4
Glucides	32,4
Sucres	1,3
Lipides	2,48
Fibres	43,4
Cendres	2,04

II.1.3 Poudre de cacao

L'échantillon de cosses de cacao (Figure II.1-2) a été fourni par la société VALRHONA (Tain l'Hermitage, France).

**FIGURE II.1-2.** *Copeaux de cosses de cacao avant broyage (A) et après broyage (B).*

II.1.4 Poudre d'arêtes

L'échantillon de poudre d'arêtes (Figure II.1-3) a été fourni par la société IDmer (Lorient, France). La poudre contient 71,4% de matière minérale et a une granulométrie inférieure à 300 μm .



FIGURE II.1-3. *Poudre d'arête de poissons utilisée.*

II.2 MÉTHODES

Dans cette partie nous nous intéresserons à la formation de films et de composites. Dans une première section, nous allons étudier la formulation des films de κ -carraghénane et de glucomannane de konjac en faisant varier les ratios pour une concentration de 2% massique en solution pour trouver un point optimal. Puis, nous étudierons la formation des composites à partir d'un même ratio de polysaccharides en faisant varier cette fois-ci la concentration et la granulométrie des co-produits utilisés.

II.2.1 Systèmes en solutions

II.2.1.1 Solutions de κ -carraghénane et konjac

Pour la préparation initiale des solutions de κ -carraghénane et konjac, les constituants secs sont, dans un premier temps, mélangés à sec puis dispersés lentement dans de l'eau à 75°C sous agitation mécanique à 650 rpm afin d'obtenir un mélange homogène. La solution est ensuite chauffée à 80°C pendant 30 minutes sous agitation continue à 1250 rpm, afin de s'assurer de la solubilisation complète de chaque composant. Le mélange est ensuite placé sous vide afin d'éliminer le maximum de bulles d'air résiduelles et est ensuite maintenu à 50°C afin de garder une solution liquide. Les concentrations en κ -carraghénane (κ -CG) et en konjac (KGM) varient entre 0 et 2% (w/w) de manière que la concentration en polysaccharides totale soit toujours égale à 2% massique. Les différentes compositions sont résumées dans le Tableau II.2-1.

TABLEAU II.2-1. Tableau récapitulatif des mélanges de κ -carraghénane et de konjac

Nom du mélange	Concentration en κ -carraghénane (%w)	Concentration en konjac (%w)
K0	0	2
K8	0,4	1,6
K6	0,8	1,2
K5	1	1
K4	1,2	0,8
K2	1,6	0,4
K10	2	0

II.2.1.2 Ajout de co-produits

Pour préparer les suspensions de co-produits, les poudres sont tamisées selon différentes tailles de grains (Tableau II.2-2). Les co-produits sont ensuite ajoutés à la solution de κ -carraghénane et konjac, à un ratio de 40 : 60 (soit K6) pour une concentration massique de 2% en solution, avec différentes concentrations résumées dans le tableau. Le mélange est chauffé à 75°C et agité mécaniquement à 2000 rpm pendant 5 minutes jusqu'à ce que la solution soit homogène.

TABLEAU II.2-2. Tableau récapitulatif des essais effectués pour les drêches de pommes (●) et les cosses de cacao (▲)

Concentrations Ratio	Granulométrie				
	Matrice : Charge	Non tamisé	500 à 1000 μm	250 à 500 μm	125 à 250 μm
50% 1 : 1		▲ ●	▲	▲ ●	▲ ●
67% 1 : 2		▲ ●	▲	▲ ●	▲ ●
83% 1 : 5		▲ ●	▲	▲ ●	▲ ●
91% 1 : 10		▲ ●	▲	▲ ●	▲ ●

II.2.2 Préparation de films

II.2.2.1 Méthode de casting

Les solutions stabilisées à 50°C sont coulées sur des plaques rondes de polystyrène (15 cm de diamètre \times 0,3 cm de hauteur). Les propriétés hydrophobes du polystyrène permettent un bon démoulage. Les étapes de cette préparation sont représentées dans la Figure II.2-1. Les gels sont séchés à température ambiante (20°C) pendant 24h puis détachés manuellement de la plaque (Figure II.2-2). Une fois obtenus, les films sont stockés dans une étuve à 20°C.

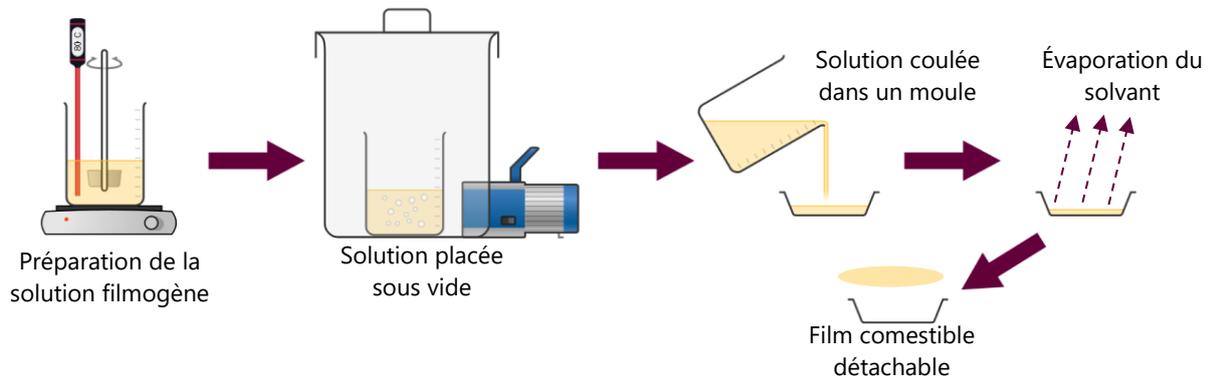


FIGURE II.2-1. Schéma représentant le mode opératoire pour la synthèse de films.



FIGURE II.2-2. Photographie d'un film obtenu par méthode de casting.

II.2.2.2 Moulage

Les solutions mélangées aux co-produits sont coulées dans des moules ronds en acier inoxydable de 7 cm de diamètre et de 1,5 cm de hauteur. Le mélange est refroidi à 20°C puis démoulé. Les différentes plaques sont ensuite séchées à l'étuve ventilée à 45°C pendant 24h. Les composites sont stockés dans une étuve à 20°C. Les étapes de cette préparation sont représentées dans la Figure II.2-3. La Figure II.2-4 montre des exemples d'objets 3D obtenus avec différentes poudres.

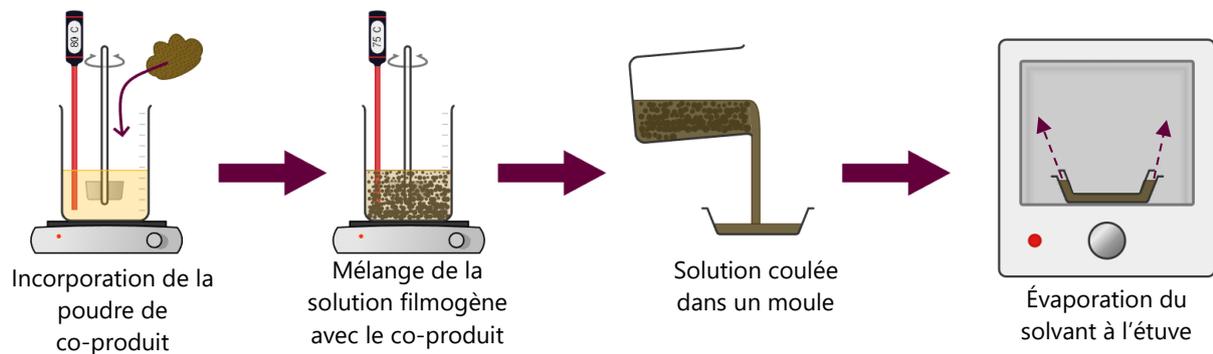


FIGURE II.2-3. Schéma représentant le mode opératoire pour la production d'objet 3D à partir de co-produits.

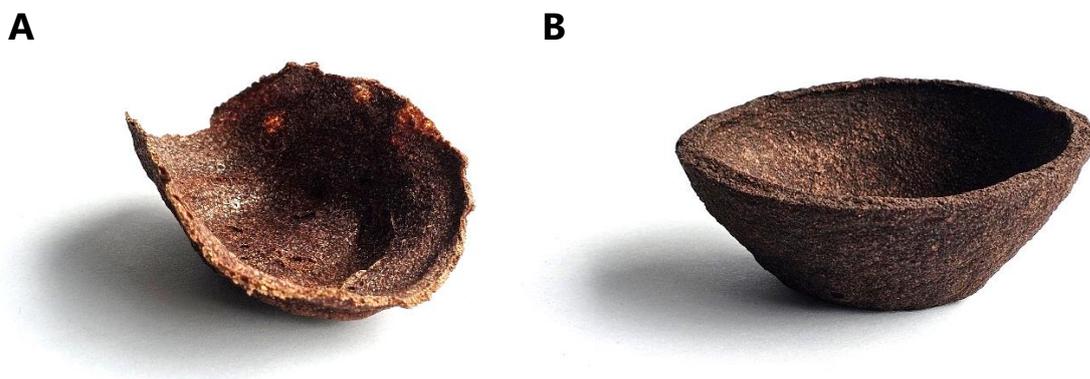


FIGURE II.2-4. Photographies d'objets 3D moulés secs. L'échantillon A a été formé à partir de poudre de drêche de pommes et l'échantillon B à partir de poudre de cosses de cacao.

II.2.3 Caractérisation

Dans cette partie, nous avons cherché à lister les paramètres pertinents pour décrire pleinement les matériaux et trouver des méthodes qui puissent les caractériser. Les méthodes adoptées permettent d'analyser le matériau avant, pendant et après le procédé de fabrication, sous la forme de gel, film et composite.

II.2.3.1 Viscosité

II.2.3.1.1 Principe

La viscosité est définie comme étant la mesure de la résistance d'un fluide à la déformation à une vitesse donnée. Elle est due aux molécules et particules présentes dans le fluide glissant

les unes contre les autres. Une façon générale de définir la viscosité est par la contrainte de cisaillement, τ , et par le taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$. La Figure II.2-5 représente deux plaques séparées par un fluide à une distance h . La plaque du dessous est fixe et la plaque du dessus, avec une aire A , est déplacée par une force F avec une vitesse V .

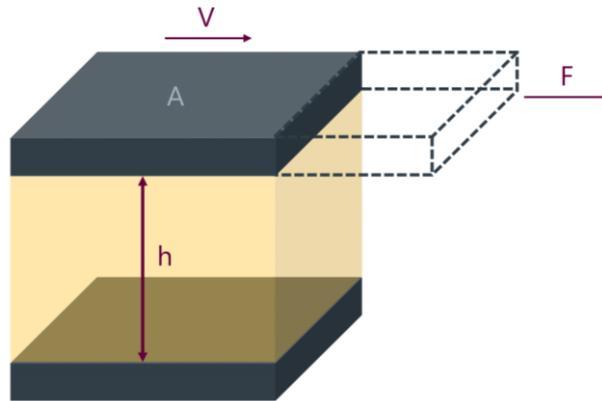


FIGURE II.2-5. Principe d'un essai de cisaillement.

Cette représentation permet de représenter un fluide soumis à des forces de cisaillement. La contrainte, en N/m^2 , et le taux de cisaillement, en s^{-1} , sont définis dans les équations (3) et (4) suivantes.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{h} \quad (4)$$

La loi de viscosité de Newton stipule que le rapport de la contrainte de cisaillement sur le taux de cisaillement est une constante qui est égale à la viscosité dynamique. Cette loi permet une relation directe entre la viscosité dynamique, η , la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement, comme montré dans l'équation (5). L'unité de la viscosité dynamique est le N.s/m^2 , ou plus couramment le Pa.s .

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (5)$$

La relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement, ainsi que la viscosité et le taux de cisaillement pour certains fluides non newtoniens est montrée dans la Figure II.2-6.

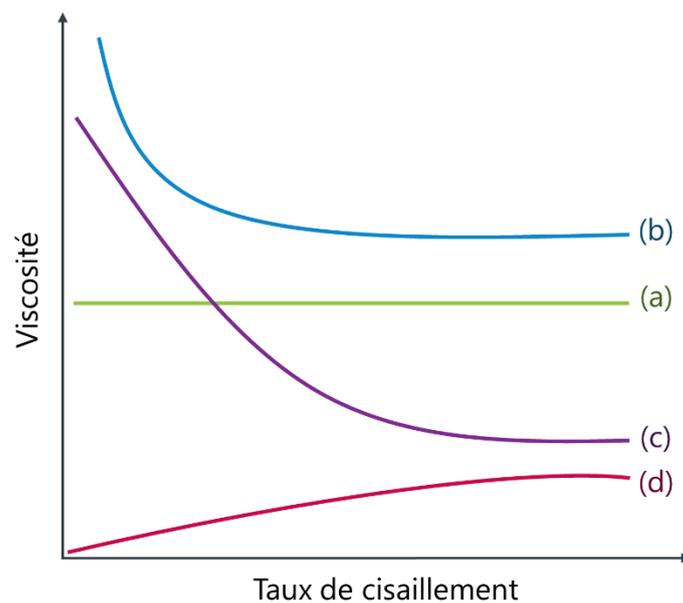


FIGURE II.2-6. Courbe modélisant différentes allures de viscosité en fonction du taux de cisaillement. (a) Fluide newtonien ; (b) Fluide de Bingham ; (c) Fluide rhéofluidifiant ; (d) Fluide rhéoépaississant.

Le comportement rhéofluidifiant en solution peut être expliqué en observant les chaînes de polymère à l'échelle microscopique. Lorsqu'une force de cisaillement est appliquée au fluide, les chaînes s'allongent et s'alignent, comme montré dans la Figure II.2-7. Les polymères vont donc montrer une plus faible résistance au mouvement et la viscosité va diminuer.

Le comportement rhéoépaississant est moins courant que le fluidifiant. Il survient dans des solutions aqueuses où la force de cisaillement va provoquer le déplacement de l'eau et rapprocher les particules entre-elles, augmentant la résistance.

Bien qu'il existe énormément de configurations possibles pour mesurer la viscosité, la suite de cette partie va couvrir le principe du viscosimètre rotatif à broche à disque. De la même manière que montré en Figure II.2-7, la broche tourne dans une solution, faisant dévier un ressort au sein de l'appareil. Les capteurs optiques vont détecter cette déviation et la viscosité de la solution sera calculée à partir de celle-ci.

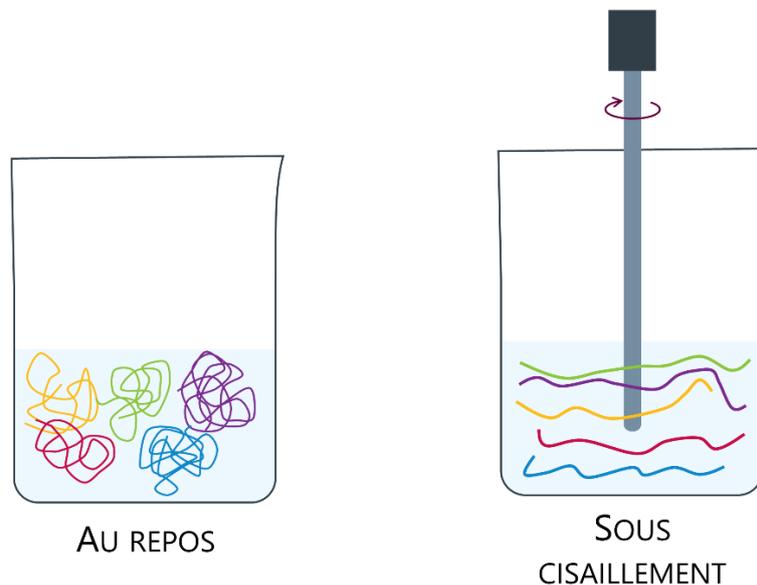


FIGURE II.2-7. Schéma représentant la rhéofluidification au niveau des chaînes de polymères.

L'utilisateur choisit une broche correspondant à la viscosité de la solution, règle une vitesse et l'appareil donne la viscosité dynamique ainsi que le torque (en %). Le torque dépend de la vitesse de rotation de la broche, notée ω , de la géométrie de la broche et de la viscosité de l'échantillon. Le calcul est présenté dans l'équation (6), où C est un coefficient dépendant du torque et du modèle du viscosimètre, k un coefficient dépendant de la combinaison vitesse et géométrie de la broche et l la viscosité calculée par l'appareil.

$$\eta = \frac{Ckl}{1000} \quad (6)$$

II.2.3.1.2 Protocole

Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre Fungilab Evo Expert R équipé d'un système de broches à disque. Plusieurs solutions ont été réalisées selon la même méthode : les polymères ont été pesés et mélangés sous forme de poudre puis solubilisés en pluie fine dans de l'eau sous chauffage à 75°C pendant 10 minutes puis à 80°C pendant 30 minutes. Les mesures ont ensuite été réalisées à 50°C pour chaque mélange (K0 à K10) avec une concentration à 2% massique. Les mesures ont été effectuées en programmant une rampe de taux de cisaillement allant de 0,01 rpm à 250 rpm, augmentant graduellement sur une période de 15 minutes. La cinétique de gélification de 75°C à 25° a également été suivie pour chaque échantillon. La vitesse de rotation était de 250 rpm pendant toute la mesure. Cette vitesse permet d'avoir des valeurs de viscosité pour chaque solution testée malgré des

viscosités très différentes. Chaque mesure a été effectuée avec une même broche à disque R7.

II.2.3.2 Tamisage

Le tamisage des poudres de co-produit a été effectué en utilisant un ensemble de tamis Retsch avec des ouvertures de mailles de 2000, 1000, 500, 250, 125 et 63 μm . Les tamis ont été assemblés les uns sur les autres et agités pendant 5 minutes. La configuration des tamis ainsi que les gammes de tailles de poudre sont montrées sur la Figure II.2-8.

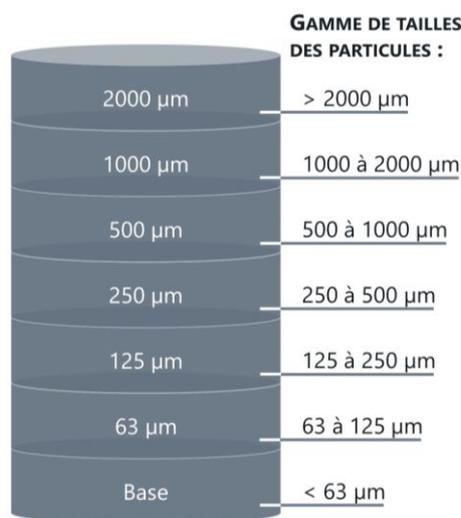


FIGURE II.2-8. Représentation schématique de l'assemblage des tamis avec les gammes de tailles des particules après tamisage.

Les mouvements d'oscillation et de vibration pendant le tamisage permettent aux particules d'entrer dans les différentes ouvertures. Une fois le tamisage terminé, la quantité de poudre retenue sur les différents tamis est collectée, pesée et analysée. Le pourcentage obtenu est calculé après trois répétitions de tamisage.

Dans le cas où le co-produit a plus de 40% de particules avec une taille supérieure à 1000 μm , celui-ci est broyé à l'aide d'un Thermomix TM6 (Vorwerk & Co KG, Wuppertal, Allemagne) à vitesse 10 (10 200 rpm) pendant 5 cycles de 10 secondes. La poudre obtenue est ensuite tamisée comme décrit précédemment.

II.2.3.3 Épaisseur

L'épaisseur du film a été mesurée à l'aide d'un micromètre numérique (modèle MDC-25PX, Mitutoyo Co., Tokyo, Japon) à $\pm 0,001$ mm près à 10 positions aléatoires pour chaque échantillon de film après 24 h à l'étuve à 20°C et 50% d'humidité relative. L'épaisseur moyenne a été utilisée pour les mesures mécaniques et la perméabilité à la vapeur d'eau.

II.2.3.4 Masse volumique

Les masses volumiques des composites polysaccharides-co-produits ont été déterminées à l'aide d'une poudre de granulométrie constante. La masse volumique est définie par l'équation (7) suivante

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (7)$$

Où ρ est la masse volumique en g.cm^{-3} , m la masse de l'échantillon en g et V le volume en cm^3 .

Chaque échantillon est préalablement pesé afin de déterminer la masse à l'aide d'une balance de précision à 0,01g. Pour connaître le volume de l'échantillon, celui-ci est placé dans un bécher dont le volume exact a été déterminé en le remplissant d'une poudre de granulométrie constante et dont la masse volumique est connue. L'utilisation de la poudre plutôt que de l'eau permet d'éviter tout gonflement et solubilisation de la matrice durant la mesure. L'échantillon est ensuite placé dans le bécher rempli de poudre. Le volume est déterminé selon l'équation (8).

$$V_E = V_{Pr} = \frac{m_{Pr}}{\rho_P} \quad (8)$$

Où V_e est le volume de l'échantillon en cm^3 , V_{Pr} le volume de poudre retirée en cm^3 , m_{Pr} la masse de poudre retirée en g et ρ la masse volumique de la poudre en g.cm^{-3} .

II.2.3.5 Teneur en eau et activité de l'eau

La teneur en eau des échantillons de film a été mesurée selon la méthode gravimétrique décrite par Farhan et Hani (2017). Plusieurs échantillons rectangulaires (2 cm x 2 cm) ont été découpés à trois positions aléatoires sur des films ou des composites préalablement maintenus à température ambiante (20°C) et à une humidité relative de 50% pendant deux semaines. Les échantillons sont séchés dans une étuve à 105°C jusqu'à obtention d'une masse résiduelle ayant atteint un équilibre.

L'activité de l'eau (a_w) est un paramètre qui détermine la durée de conservation des produits alimentaires (Moschopoulou et al., 2019). L' a_w est définie comme la quantité d'eau libre contenue dans les produits. L'activité de l'eau mesure l'état dans lequel est l'eau dans un système. D'un point de vue technique, le calcul de l'activité de l'eau est présenté dans l'équation :

$$a_w = \frac{P_{vap\ sat}^T \text{ au dessus du produit}}{P_{vap\ sat\ H_2O}^T} \quad (9)$$

Où a_w est l'activité de l'eau sans unité, $P_{vap\ sat}^T$ est la pression de vapeur saturante au-dessus du produit et $P_{vap\ sat}^T$ est la pression de vapeur saturante de l'eau, dans les deux cas T correspond à la température de mesure.

L'eau libre représente l'eau dans le matériau qui n'est pas liée par des liaisons chimiques et est donc disponible pour les microorganismes.

Les mesures d' a_w ont été effectuées à l'aide d'un a_w -mètre (Novasina LabSwift-aw, Suisse). Chaque échantillon a été mesuré 3 fois.

II.2.3.6 Solubilité et taux d'absorption d'eau

La solubilité dans l'eau (WS) a été mesurée selon la méthode décrite par Ganesan et al. (2019) avec de légères modifications. Pour chaque échantillon de film ou biocomposite coupé aléatoirement, la masse initiale a été mesurée préalablement. L'échantillon a ensuite été immergé dans 30 mL d'eau dans un bécher à température ambiante (20°C) pendant 1 heure sous agitation magnétique à 200 tr/min. La solution a été filtrée, et l'échantillon non dissous a été versé dans un creuset. La partie hydratée a été séchée à 105°C dans une étuve pendant 12 heures. L'échantillon non dissous séché a ensuite été pesé pour obtenir sa masse finale.

La solubilité dans l'eau est exprimée en pourcentage, calculé à l'aide de l'équation (10) suivante :

$$WS (\%) = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \quad (10)$$

Où w_0 est la masse initiale du composé sec et w_1 est la masse finale du composé sec non dissous.

Une méthode gravimétrique a été utilisée pour déterminer le taux d'absorption d'eau (WUR). Un échantillon carré (3 × 3 cm) d'un film ou composite séché a été immergé dans de l'eau distillée (30 mL) pendant 30 minutes. L'échantillon hydraté a ensuite été retiré et pesé. Le WUR a été exprimé en pourcentage et a été calculé à l'aide de l'équation (11) suivante :

$$WUR (\%) = \frac{w_h - w_d}{w_d} \quad (11)$$

Où w_h est la masse de l'échantillon hydraté après immersion dans l'eau, et w_d est la masse initiale de l'échantillon sec avant immersion dans l'eau.

II.2.3.7 Perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films a été déterminée selon la méthode ASTM standard E96-E96M-10 (ASTM International, 2013), avec quelques modifications. Environ 50g de gel de silice, préalablement séché à l'étuve à 120°C pendant 5h, ont été placés à l'intérieur de flacons en polystyrène (250 mL). Chaque échantillon de film a ensuite été placé sur un flacon de manière à recouvrir totalement l'ouverture. Afin de garantir l'étanchéité du système et de fixer le film, les bords ont été graissés et scellés avec de la cire tout en veillant à ce qu'aucun pli ou trou ne soit présent (Figure II.2-9). Le diamètre intérieur de l'ouverture du flacon était de 7,5 cm, ce qui équivaut à une surface de $4,42.10^{-3} \text{ m}^2$.

Les flacons ont été placés dans des dessiccateurs, qui ont été remplis d'eau distillée atteignant une humidité relative RH de 75%. Les dessiccateurs ont été conservés dans une pièce à température contrôlée à 20 °C pendant toute la durée de l'expérience (48 heures). Les flacons ont été pesés à heures régulières à l'aide d'une balance de précision ($\pm 0,0001 \text{ g}$), afin de mesurer l'augmentation de masse sur une période de 51 heures. Dans un premier temps, le taux de transmission de la vapeur d'eau (WVT) a été calculé selon l'équation (12) suivante :

$$WVT = \frac{\Delta w}{tA} \quad (12)$$

Où Δw est la masse d'eau absorbée par la silice (g), t est la durée de la mesure (h), A est la surface exposée au transfert d'humidité (m^2). WVT est exprimée en $\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) a ensuite été calculée en utilisant l'équation (13) ci-dessous :

$$WVP = \frac{WVT \times e}{\Delta p} = \frac{WVT \times e}{P_{sat}^{25^\circ\text{C}} (RH_1 - RH_2)} \quad (13)$$

Où e est l'épaisseur du film (m) et Δp est la différence de pression partielle de vapeur d'eau qui peut aussi se noter comme étant la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C (3170 Pa)

multipliée par la différence d'humidité relative entre l'intérieur ($RH_1 = 76\%$) et l'intérieur du flacon ($RH_2 = 20\%$).

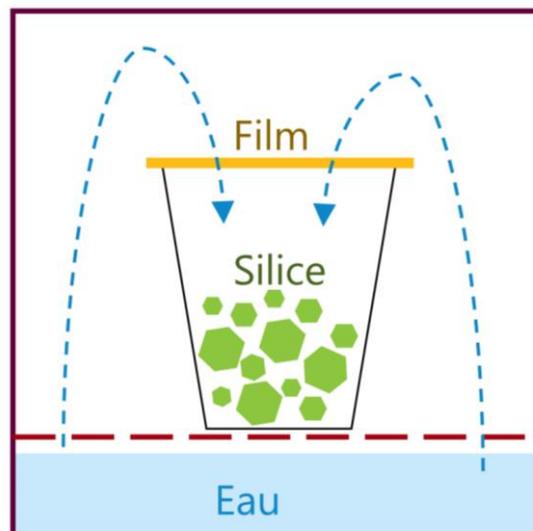


FIGURE II.2-9. Schéma représentant le montage effectué pour la mesure de perméabilité à la vapeur d'eau.

II.2.3.8 Propriétés mécaniques

II.2.3.8.1 Traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques des films ont été obtenues par déformation d'un échantillon par traction jusqu'à sa rupture. La contrainte (σ), l'élongation à la rupture (ϵ) et le module d'Young (E) des films ont été déterminés à l'aide d'un texturomètre (TA1, AMETEK Lloyd Instruments, USA) selon la procédure ASTM D882-18 (Fowler, 2018). Les échantillons de film ont été maintenus à température ambiante (20°C) pendant 48 h. Les échantillons sont fixés avec des pinces mécaniques à une distance initiale de 90 mm, et sont tirés à une vitesse de 100 mm/min. Les mesures sont faites avec une cellule de charge de 1 kN. Pour chaque concentration, quatre échantillons de film ont été uniformément découpés en bandes ($10\text{ cm} \times 2\text{ cm}$). Les films ont été caractérisés à l'aide des équations suivantes :

La contrainte en MPa correspond à la force mesurée divisée par la section de l'échantillon représentée dans l'équation (14) :

$$\sigma(\text{MPa}) = \frac{F_{max}}{A} \quad (14)$$

Où F est la force en Newton (N) et A la section de l'échantillon (épaisseur \times largeur en mm^2)

L'élongation à la rupture ε (ou déformation) sans unité correspond au rapport entre l'allongement de l'échantillon avant sa rupture et la longueur initiale de l'échantillon représentée dans l'équation (15) :

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (15)$$

Où l est la longueur avant la rupture du film (mm) et l_0 est la longueur initiale (mm).

Le module d'Young en MPa correspond à la pente de la partie linéaire dans le domaine élastique représenté dans l'équation (16) :

$$E(\text{MPa}) = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (16)$$

Les différentes allures de courbes permettent également d'associer un comportement plus fragile ou ductile en fonction du domaine dans lequel se trouve le point de rupture, respectivement élastique ou plastique.

La Figure II.2-10 représente le film étiré et une courbe obtenue après traction du film. Les valeurs de contrainte et d'élongation à la rupture représentent les maximums obtenus sur cette courbe.

La Figure II.2-11 montre la photographie d'un échantillon durant l'essai de traction ainsi qu'une des courbes obtenues.

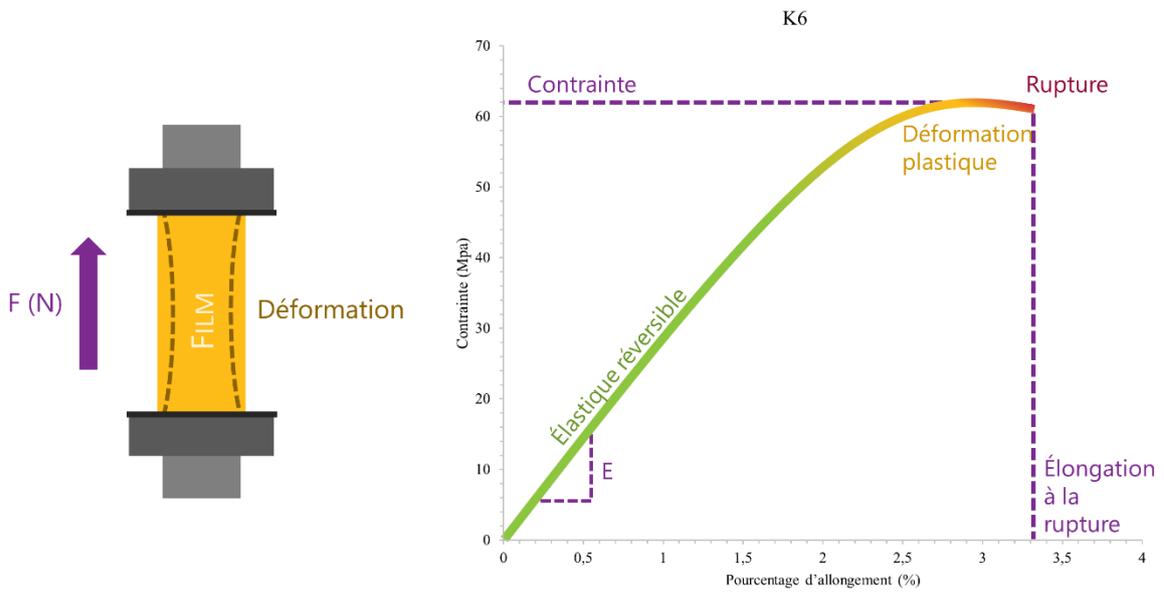


FIGURE II.2-10. Schéma du montage de traction et d'une courbe typique de contrainte et d'allongement obtenu pour chaque film.

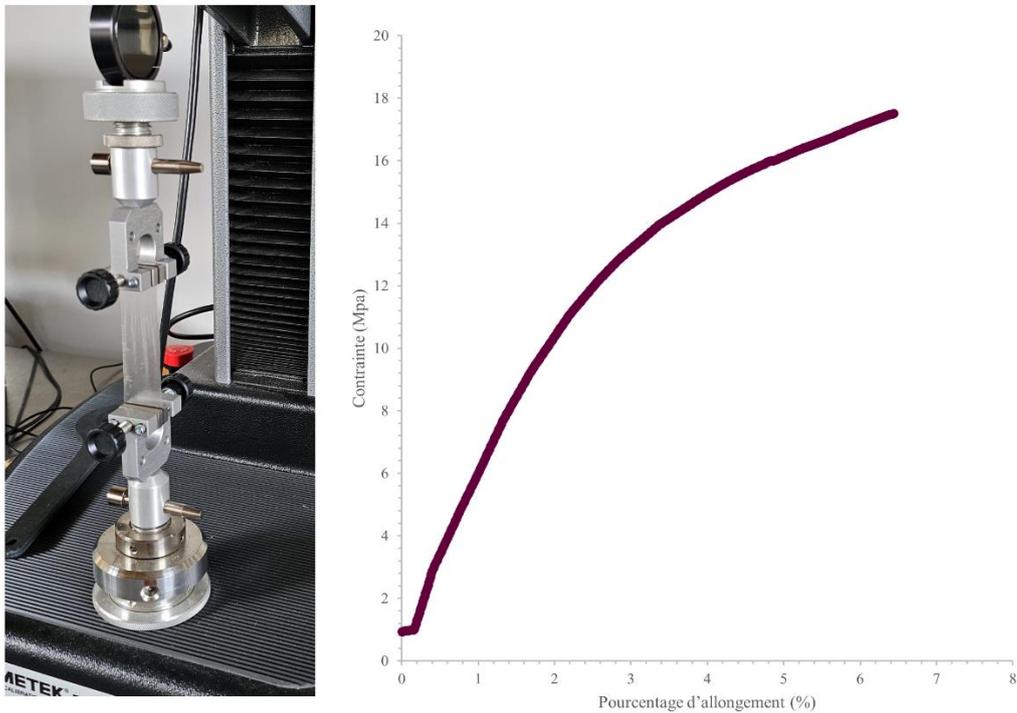


FIGURE II.2-11. Photographie du montage de traction et courbe obtenue en fin de mesure.

II.2.3.8.2 Flexion en trois points

Les propriétés mécaniques des matériaux composites ont été mesurées en adaptant un test de flexion en trois points sur chaque échantillon jusqu'à sa rupture (Figure II.2-12). Après les différentes mesures, la résistance ultime en flexion, σ_f et le module de flexion E_f ont été respectivement calculés selon les équations (17) et (18) à partir des données obtenues à l'aide d'un texturomètre (TA1, AMETEK Lloyd Instruments, USA).

$$\sigma_f = \frac{3 \times P_{max} \times L}{2 \times b \times h^2} \quad (17)$$

$$E_f = \frac{m \times L^3}{4 \times b \times h^3} \quad (18)$$

Où P_{max} est la charge maximale en N, L la distance entre les appuis en mm, b la largeur de l'échantillon en mm, h l'épaisseur de l'échantillon en mm et m la pente de la portion linéaire de la courbe.

La région initiale de la courbe observée dans la Figure II.2-12 résulte de problèmes d'alignements et de jeu lorsque la tête appuie sur le matériau et ne représente donc pas les propriétés de flexion du matériau (ASTM, 2007). Par conséquent, le module de flexion étudié dans la suite de cette étude sera calculé par régression linéaire dans la région linéaire de la courbe.

La portée du support et la vitesse de déplacement de la tête ont été fixées respectivement à 35 mm et 60 cm/min.

La Figure II.2-13 montre un échantillon avec l'essai en trois points adapté ainsi qu'une des courbes obtenues.

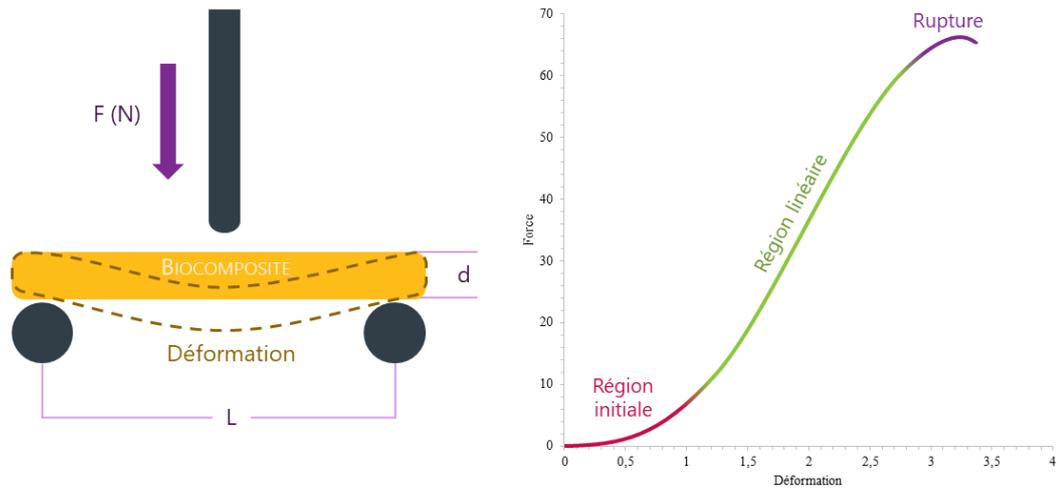


FIGURE II.2-12. Schéma du montage de flexion en 3 points pour déterminer le module de flexion. L : distance des appuis (30 mm), b : largeur de l'échantillon (20 mm), h : épaisseur de l'échantillon avec une vitesse de déplacement de la tête de 60 cm/min. Une courbe typique Force-déformation est également représentée.

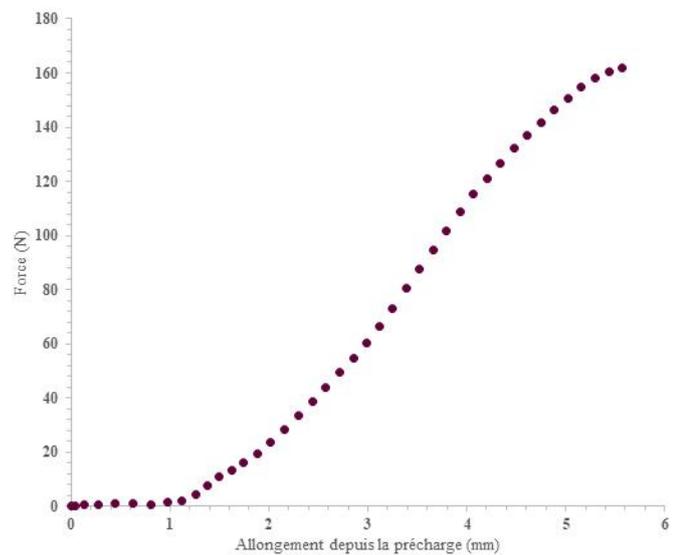
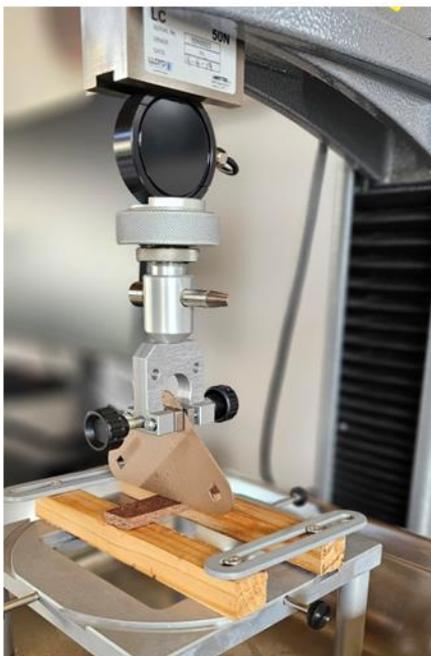


FIGURE II.2-13. Photographie du montage de flexion en trois points et courbe obtenue après expérience.

II.2.3.9 Cristallinité

II.2.3.9.1 Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique polyvalente et non destructive utilisée pour analyser la structure cristalline et les propriétés des matériaux. Une structure est dite "cristalline" lorsque la totalité de ses atomes, ions ou molécules qui la constitue est ordonnée. De cette structure ordonnée peuvent être déduites des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. L'utilisation des rayons X est due à l'ordre de grandeur de leur longueur d'onde, proche des distances interatomiques dans un cristal, de l'ordre de l'Angström (10^{-10} m) créant donc une diffraction. Cette particularité permet donc aux cristaux de diffracter.

Pour produire des rayons X, un filament de tungstène est chauffé par un courant électrique d'une dizaine d'ampère à 2000°C et constitue la cathode. Les électrons arrachés sont accélérés sous vide sous l'effet d'un champ électrique intense d'une tension de 50 kV et vont bombarder une anode en métal (cuivre, argent, molybdène...). En perdant de l'énergie, les électrons vont produire de la chaleur et des rayons X. La Figure II.2-14 illustre le fonctionnement de production de rayons X dans un tube à rayon cathodique. Le rayonnement est ensuite filtré pour obtenir un rayon monochromatique.

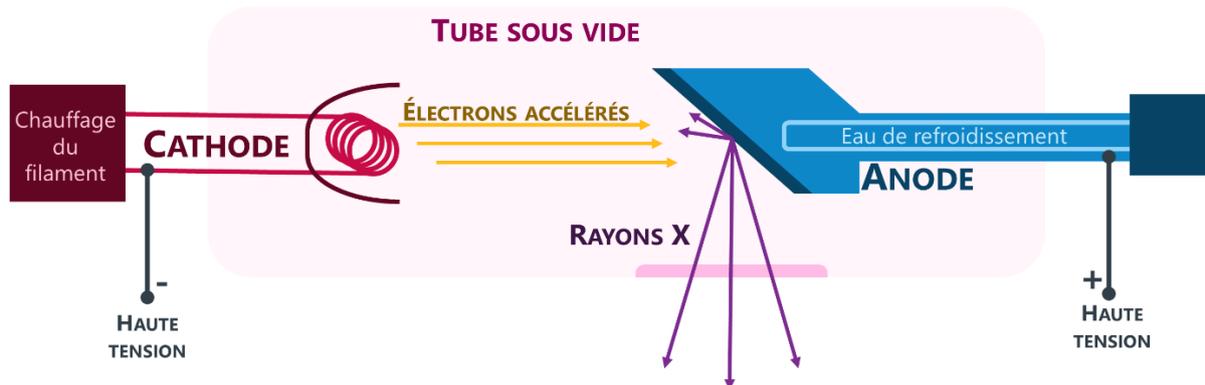


FIGURE II.2-14. Schéma représentant le principe de formations de rayons X dans un tube à rayon cathodique.

Les métaux de l'anode les plus généralement utilisés sont le cuivre et le molybdène. Le choix du métal dépend de leur longueur d'onde associée ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{Mo}} = 0,070926 \text{ \AA}$) et de l'ordre de grandeur de l'espace interatomique étudié.

Les rayons X vont ensuite irradier le matériau étudié et le rayonnement émis partira dans toutes les directions de l'espace. En fonction des directions, les interférences seront constructives (si les ondes s'additionnent) ou destructives (si les ondes s'annulent). Ces interférences dans tout l'espace forment la diffraction. Les interférences constructives donneront plus tard les pics de

diffractions.

Un diffractogramme classique représente l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ . En fonction de la position, de la largeur et de l'intensité des bandes de diffraction, des informations sur l'état cristallin, semi-cristallin ou amorphe peuvent être déduites. Plus les raies de diffractions sont fines, plus le matériau est dans un état cristallin.

II.2.3.9.2 Protocole

Les échantillons de films ont été caractérisés par diffractométrie de rayons X Bragg-Bentano θ - 2θ (Panalytical X'Pert Philips). Pour chaque mesure, le film a été réduit en poudre et déposé sur un support en aluminium. Le spectre de diffraction a été enregistré en utilisant une radiation Cu-K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) dans la plage de 2θ allant de 5 à 35°.

II.2.3.10 Micro-tomographie aux rayons X

II.2.3.10.1 Principe

La micro-tomographie aux rayons X est une technique d'analyse non destructive permettant l'analyse en trois dimensions d'un matériau par superposition d'images en deux dimensions. L'échantillon est placé entre une source de rayons X polychromatique sur une plateforme rotative et un détecteur. Tout au long de la mesure, plusieurs images vont être détectées à différents angles de rotation. Les projections ainsi obtenues seront différentes en fonction du coefficient d'atténuation de l'objet scanné. Après la transformation par un algorithme, des coupes 2D du matériau sont obtenues et peuvent ensuite être traitées par informatique (Figure II.2-15).

L'avantage principal de la micro-tomographie par rapport à la radiographie conventionnelle réside dans la superposition d'images sous plusieurs angles de projections de rayons X permettant d'obtenir un meilleur contraste et de détecter plus facilement les défauts dans la structure. Plusieurs études ont montré l'utilité de la micro-tomographie aux rayons X pour des composites à base de polymères (Kastner et al., 2011; Müter et al., 2014).

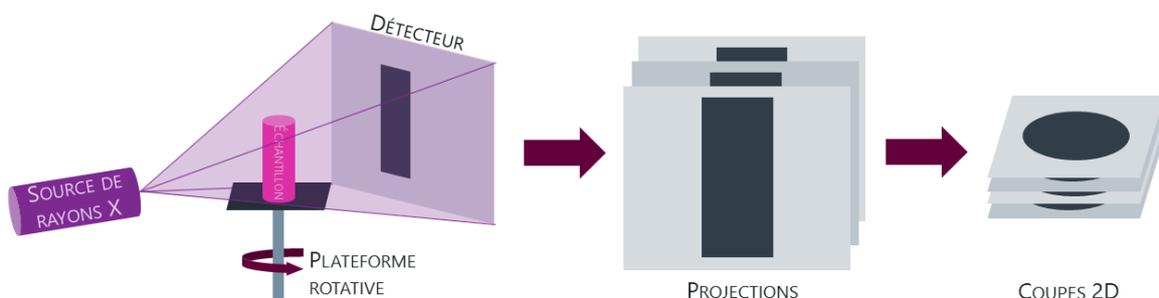


FIGURE II.2-15. Schéma du principe de mesure de micro-tomographie aux rayons X.

La micro-tomographie permet également de déterminer la porosité, les interfaces entre charge et matrice ou encore les épaisseurs des inclusions.

Les images obtenues par micro-tomographie communiquent également des informations sur la densité des composés grâce à leur coefficient d'atténuation. Les rayons X traversent l'entièreté du matériau. Pour chaque pixel du détecteur, l'intensité obtenue est donnée par la loi de Beer-Lambert selon l'équation (19) suivante :

$$I = I_0 \times e^{-\mu x} \quad (19)$$

Où I_0 est l'intensité du rayon incident, I est l'intensité après atténuation, μ est le coefficient d'atténuation linéaire en cm^{-1} et x l'épaisseur de l'absorbeur en cm. Les valeurs de μ et de x permettent donc d'avoir des informations sur l'objet traversé. Les images obtenues auront alors différents niveaux de gris en fonction de l'intensité après atténuation.

II.2.3.10.2 Protocole

Les images de tomographie aux rayons X ont été obtenues sur un microtomographe North Star Imaging X50. La distance entre la source et le détecteur est de 685,553 mm et la distance entre l'échantillon et le détecteur était de 672,77 mm. Les échantillons ont été mesurés avec une magnification x53. Les images obtenues ont été observées avec le logiciel de reconstruction et de visualisation efXct, permettant de visualiser le matériau en 3D.

II.2.3.11 Infrarouge à transformée de Fourier

II.2.3.11.1 Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayon infrarouge par un matériau. La zone infrarouge (IR) du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : l'infrarouge proche (NIR), l'infrarouge moyen (MIR) et l'infrarouge lointain (FIR). La zone utilisée dans la spectroscopie infrarouge est l'infrarouge moyen, qui s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Un spectre infrarouge représente une empreinte digitale d'un échantillon avec des pics d'absorption correspondant aux fréquences des vibrations entre les liaisons des atomes constituant le matériau. Comme chaque matériau a une combinaison unique d'atomes, aucun composé ne produit le même spectre infrarouge. Par conséquent, la spectroscopie infrarouge peut permettre l'identification de nombreux types de matériaux.

Les spectromètres FTIR fonctionnent essentiellement sur la base d'un interféromètre pour générer un interférogramme. Toutes les longueurs d'onde sont mesurées simultanément, ce qui permet un échantillonnage plus rapide avec un meilleur rapport signal/bruit. Un interféromètre est un dispositif optique qui permet la génération contrôlée de motifs d'interférence. L'interféromètre le plus couramment utilisé est l'interféromètre de Michelson.

L'interféromètre de Michelson comprend une source, un séparateur de rayons, un miroir fixe et un miroir mobile (Figure II.2-16) (Subramanian and Rodriguez-Saona, 2009). La source émet de la lumière dans la région IR lorsqu'elle est traversée par un courant électrique. Le séparateur de faisceau sert à diviser la lumière IR incidente en deux. Le miroir mobile peut se déplacer le long de l'axe, s'éloignant et se rapprochant du séparateur de faisceau.

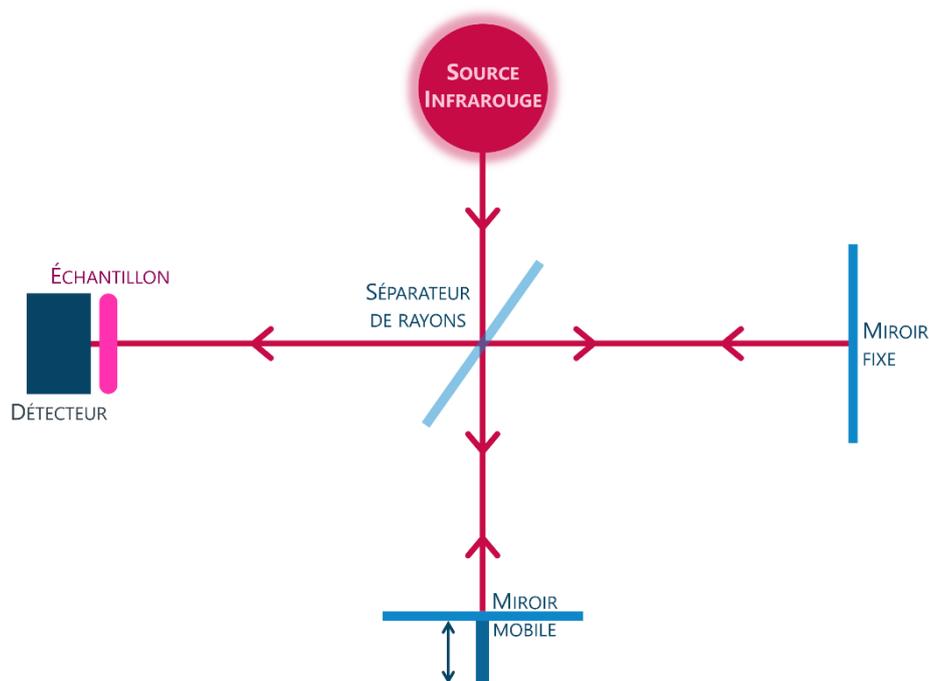


FIGURE II.2-16. Représentation schématique d'un interféromètre de Michelson.

Les trois modes de test conventionnels des techniques FTIR pour l'analyse des échantillons sont la spectroscopie FTIR en transmission, ATR-FTIR et DRIFT. Le mode transmission est une technique rapide et économique appliquée en mélangeant des échantillons de poudre solide avec du KBr et en pressant avec une presse hydraulique pour fabriquer des pastilles.

La spectroscopie en réflexion totale atténuée (ATR)-FTIR est celle utilisée dans cette étude. Cette méthode consiste à diriger un faisceau infrarouge sur une interface entre un élément de réflexion interne (IRE) et un échantillon placé en contact avec l'IRE à un certain angle d'incidence, comme montré sur la Figure II.2-17. Cet IRE est un cristal dense optiquement composé en général de ZnSe, de diamant, de silicium ou de germanium avec un indice de réfraction supérieur à celui de l'échantillon ou du milieu environnant. La réflexion totale interne se produit lorsque l'angle d'incidence du faisceau IR dépasse un angle critique. Cette réflexion interne provoque la génération d'ondes stationnaires de radiation appelées ondes évanescentes. Un spectre ATR est obtenu en mesurant les interactions de l'onde évanescente avec l'échantillon.

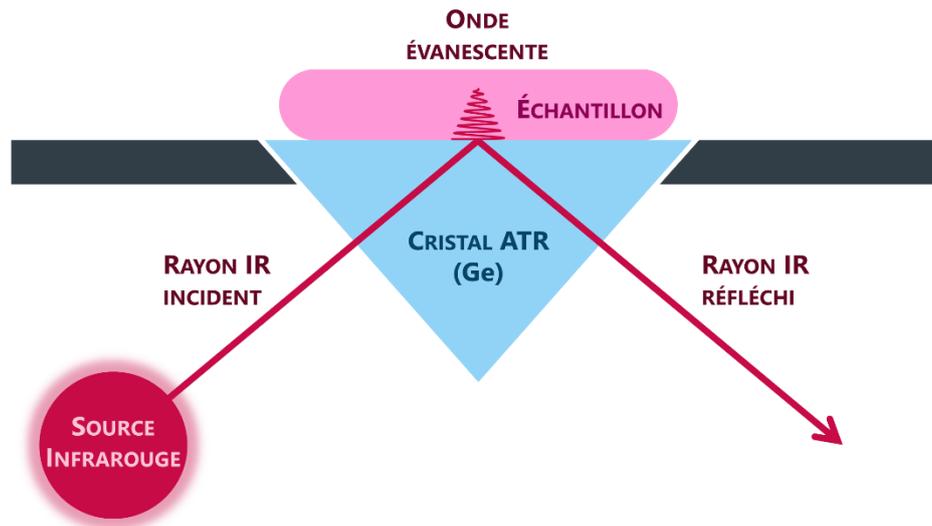


FIGURE II.2-17. Schématisation du principe de la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée.

II.2.3.11.2 Protocole

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FT-IR Vertex 70 (Bruker, Allemagne) équipé d'un dispositif de réflexion totale atténuée (ATR) avec un cristal de germanium (Ge). Le spectre a été obtenu dans la plage de nombres d'ondes de 700 à 3700 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Un total de 37 scans a été effectué à température ambiante (22°C).

II.2.3.12 Microscopie optique

Les différentes poudres de co-produit ont été analysées par microscopie optique par éclairage épiscopique. Les échantillons ont été placés dans des verres de montres. L'ensemble a été observé au grossissement X10 sur un microscope Nikon Eclipse LV150NL.

II.2.3.13 Microscopie électronique à balayage

II.2.3.13.1 Principe

La microscopie électrique à balayage, MEB (ou Scanning Electron Microscopy, SEM) est une technique optique de visualisation des surfaces. Le principe de cette technique consiste à balayer la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons à haute énergie émis par une source. Lorsque le faisceau frappe la surface de l'échantillon, plusieurs signaux sont émis. Ces signaux peuvent être traités pour former une image et déterminer la composition chimique de l'échantillon.

Un microscope électronique à balayage est composé d'une source d'électron, ou canon à

électrons. Les mesures sont faites en condition de vide. Les électrons primaires sont accélérés et traversent une anode avec une tension d'accélération de 0 à 30 kV. La direction du faisceau d'électrons peut être contrôlée par une série de lentilles électromagnétiques et la quantité d'électrons peut être réglée par la taille de l'ouverture de ces lentilles. La bobine de balayage fait balayer le faisceau d'électron sur la surface de l'échantillon dans la zone souhaitée. En général, un détecteur d'électrons secondaires va donner une image bidimensionnelle de la surface donnant accès à la morphologie de l'échantillon. Un schéma représentant tous ces éléments est présenté dans la Figure II.2-18.

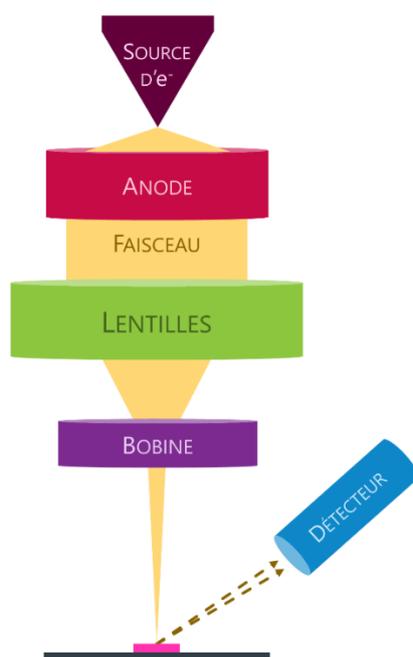


FIGURE II.2-18. Schéma de fonctionnement d'un Microscope électronique à balayage.

En raison des conditions de vide, les échantillons étudiés doivent être totalement déshydratés. De plus, le faisceau d'électrons dissipe son énergie sous forme de chaleur et peut donc détruire la surface étudiée. Dans le cas des échantillons organiques et non conducteurs, la surface doit être fonctionnalisée par une fine couche d'un matériau conducteur. Cette étape, appelée métallisation, est indispensable. La couche est pulvérisée et a une épaisseur comprise entre 30 et 50 nm et est composée d'or, d'un alliage or-palladium ou de carbone.

II.2.3.13.2 Protocole

La microstructure (surface et section transversale) des films, composites et fibres a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les échantillons préparés ont été placés sur un plot en aluminium et recouverts d'or à l'aide d'un pulvérisateur. Les images numériques ont été collectées à une tension d'accélération de 5 kV.

Chapitre III RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats obtenus dans notre étude. Il s'articule chronologiquement selon les étapes du procédé de synthèse d'un biocomposite (Figure III-1). La première section caractérise ainsi les solutions qui vont former un film à une température de coulée de 50°C. La seconde section étudie quant à elle les films sous leur forme sèche, notamment leurs propriétés en fonction du ratio de κ -carraghénane et de glucomannane de konjac. Pour finir, la dernière section montre l'impact de l'incorporation de différentes charges dans la matrice sur les caractéristiques mécaniques et structurales des nouveaux biocomposites formés.



FIGURE III-1. Récapitulatif de la méthode et approche du chapitre.

III.1 RHÉOLOGIE DES MÉLANGES DE GLUCOMANNANE DE KONJAC ET DE κ -CARRAGHÉNANE

Avant de s'intéresser à la matrice sèche, cette étude explore l'interaction entre le κ -carraghénane et le glucomannane de konjac sous forme de solution gélifiante. L'objectif ici est de voir si une synergie existe entre les deux polysaccharides sous forme de gel. L'état de l'art a montré que le κ -carraghénane formait des gels alors que le glucomannane de konjac formait des solutions très visqueuses. Les interactions entre ces deux texturants pourraient donc modifier les propriétés de l'un ou de l'autre.

L'étude d'un tel système κ -carraghénane – glucomannane de konjac pose un certain nombre de questions : Quel est l'impact du mélange et des concentrations sur la viscosité des solutions à la température de coulée ? Ces mélanges ont-ils une importance sur la température de gélification des composés ?

III.1.1 Viscosité à 50°C

III.1.1.1 K-carraghénane

La Figure III.1-1 montre les courbes de viscosité (η) en fonction du taux de cisaillement (s^{-1}) pour différentes concentrations de κ -carraghénane pur, noté κC , à 50°C. Les concentrations varient de 0,4% à 2% en masse.

Pour toutes les concentrations étudiées, allant de 0,4 à 2% massique, la viscosité globale augmente de manière significative lorsque le taux de cisaillement augmente. Le κ -carraghénane montre ainsi une tendance générale à l'épaississement sous cisaillement pour toutes les concentrations, traduisant une nature rhéoépaississante à 50°C. Ce comportement est contradictoire aux résultats exprimés dans la littérature, le κ -carraghénane a un comportement rhéofluidifiant (Bui et al., 2019; Gładkowska-Balewicz et al., 2014). Une zone de turbulence en dessous de 200 mPa.s peut expliquer ce résultat non concordant, résultant d'une mauvaise sensibilité de l'appareil lors de la mesure.

La viscosité reste assez faible, entre 30 et 100 mPa.s, ce qui est attendu compte tenu de la température de 50°C à laquelle les mesures ont été faites, rendant impossible la gélification du κ carraghénane.

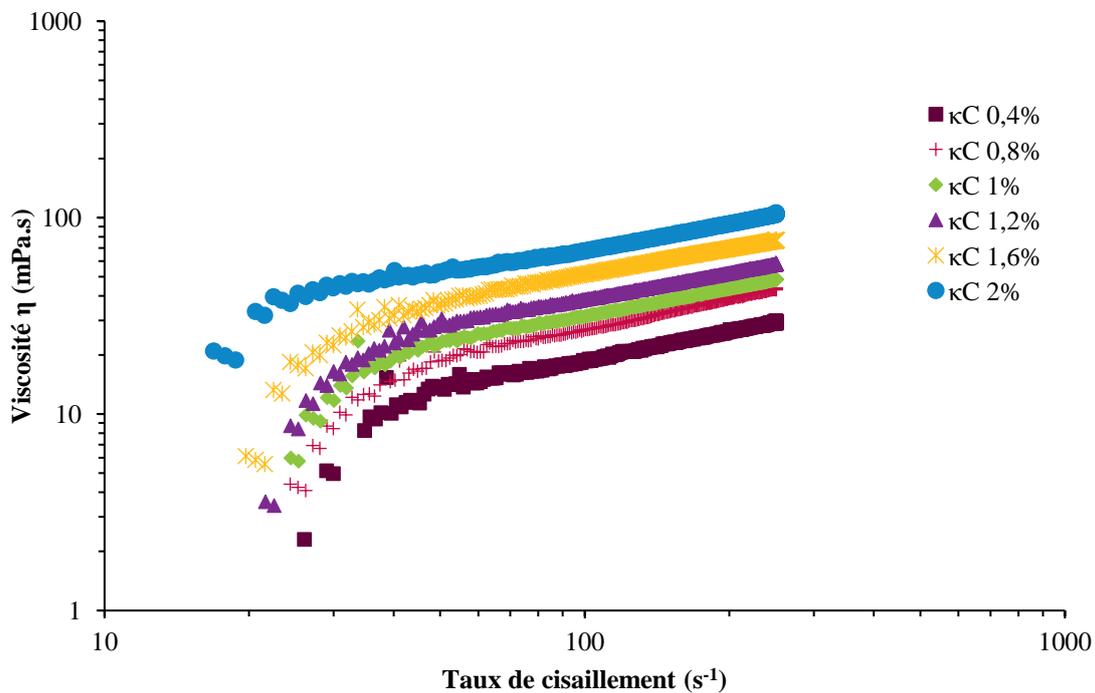


FIGURE III.1-1. Courbes d'écoulement du κ -carraghénane pur (κC) à différentes concentrations massiques en solution à 50°C.

III.1.1.2 Konjac

La Figure III.1-2 présente les courbes de viscosité (η) en fonction du taux de cisaillement (s^{-1}) pour différentes concentrations de Konjac, noté Ko. Les concentrations varient de 0,4% à 2% en masse.

À faible concentration (0,4%), la viscosité du Konjac augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement. Comme pour les solutions de κ -carraghénane, les solutions faiblement concentrées en konjac semblent donc rhéoépaississantes à 50°C. À mesure que la concentration de Konjac augmente, on observe d'une part que la viscosité globale diminue lorsque le taux de cisaillement augmente mais également que la viscosité générale augmente, la solution devient rhéofluidifiante. Le même résultat aberrant est observé pour la concentration de 0,4% où un aspect rhéoépaississant est observé sous 200 mPa.s.

Ces résultats sont en accord avec des études antérieures. Ma et al. (2020), ont obtenu ces mêmes allures montrant que la viscosité des solutions augmente avec la concentration et que l'augmentation de la vitesse de cisaillement tendait à faire diminuer la viscosité, traduisant le comportement rhéofluidifiant de la solution. Cette rhéofluidification peut s'expliquer à l'échelle macromoléculaire : la structure des chaînes qui s'étaient construites est détruite, laissant place à un réarrangement le long de la direction du cisaillement, fluidifiant ainsi la solution lors de la mesure.

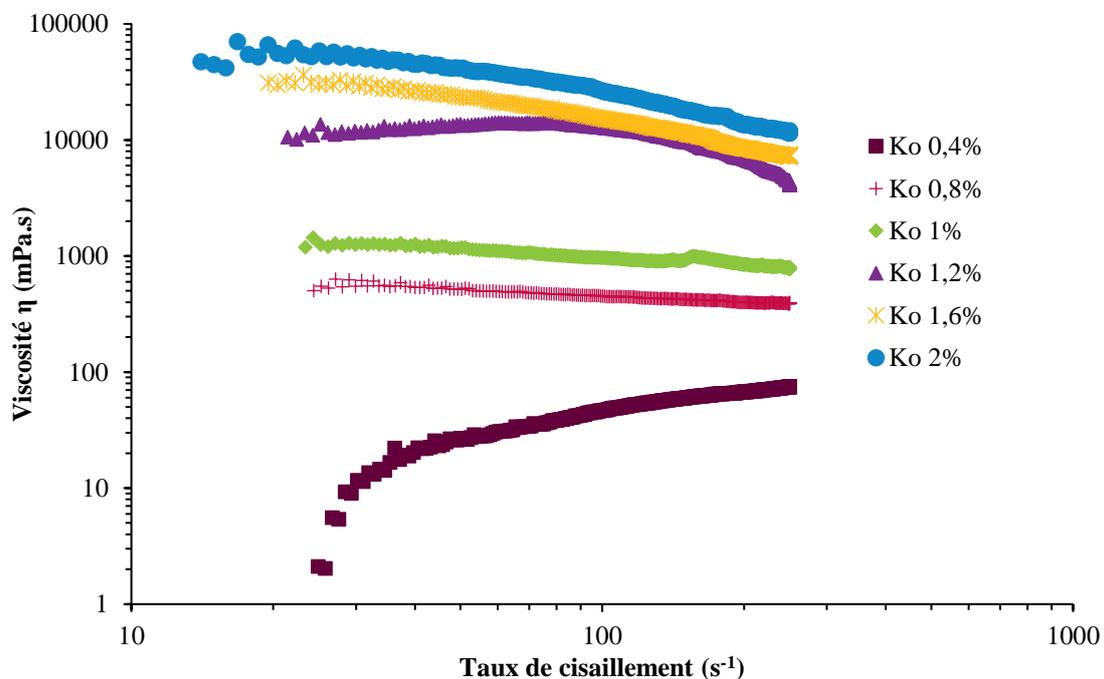


FIGURE III.1-2. Courbes d'écoulement du glucomannane de konjac pur (Ko) à différentes concentrations massiques en solution à 50°C.

III.1.1.3 Mélange κ -carraghénane konjac

La Figure III.1-3 présente les courbes de viscosité (η) en fonction du taux de cisaillement (s^{-1}) pour différents mélanges de κ -carraghénane et de Konjac. Les échantillons sont nommés selon le pourcentage de Konjac dans le mélange (Tableau II.2-1), allant de 20% (K2) à 80% (K8).

Les courbes montrent que les mélanges de κ -carraghénane et de Konjac présentent des comportements rhéologiques variés en fonction de la proportion des deux composants.

Pour des concentrations faibles en konjac, 20% et 40% (K2 et K4), la viscosité initiale est relativement élevée et continue d'augmenter progressivement avec l'augmentation du taux de cisaillement, une même explication que pour les viscosités des polysaccharides seuls peut être appliquée, montrant l'apparition d'une entrée dans un domaine turbulent.

En revanche, à des proportions plus élevées de Konjac, les courbes de viscosité montrent une augmentation plus marquée de la viscosité initiale avec une diminution plus rapide sous cisaillement, cette fois-ci traduisant le comportement rhéofluidifiant observé sur les courbes de konjac.

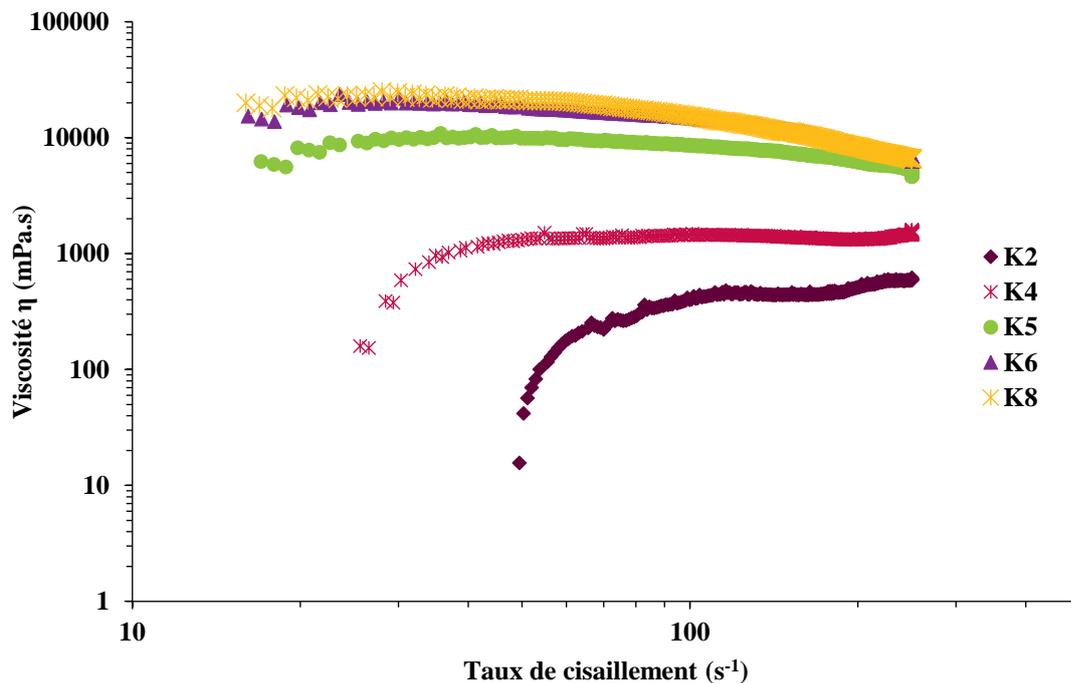


FIGURE III.1-3. Courbes d'écoulement des mélanges κ -carraghénane et glucomannane de konjac à différents ratios pour une concentration massique de 2% en solution à 50°C.

En général, si un composite présente une viscosité plus élevée que les deux hydrocolloïdes qui le composent à une même concentration, on considère qu'ils ont une interaction synergique

(Morris, 1995). Dans ce cas, les différentes courbes montrent une synergie claire entre les deux composés. Par exemple, en prenant les viscosités pour une concentration K6, c'est-à-dire 0,8% de κ -carraghénane et 1,2% de konjac, pour un taux de cisaillement de 250 s^{-1} , la viscosité apparente du κ -carraghénane était d'environ 50 mPa.s et de 5000 mPa.s pour le konjac. Dans les cas où les deux polysaccharides sont mélangés, la viscosité est de 6300 mPa.s. À plus haute concentration en konjac, cette tendance tend à disparaître.

III.1.1.4 Conclusion sur les mélanges à 50°C

Les résultats des analyses de viscosité des mélanges de κ -carraghénane et de Konjac à 50°C montrent des comportements distincts en fonction de la concentration de chaque composant. Pour le Konjac pur, la viscosité diminue rapidement avec l'augmentation du taux de cisaillement, indiquant un comportement rhéofluidifiant typique. En revanche, le κ -carraghénane pur présente une tendance à l'épaississement sous cisaillement.

La Figure III.1-4 montre cette synergie pour chaque mélange étudié. Le rapport entre la viscosité calculée et la masse de poudre initiale mélangée en solution permet de s'affranchir des différences de concentrations entre les solutions de polysaccharides purs et les mélanges qui ont toujours 2g de mélange. Les mélanges des deux hydrocolloïdes révèlent une interaction synergique dès l'addition de 20% de glucomannane de konjac au κ -carraghénane, présentant une augmentation de la viscosité à 50°C. La zone hachurée sur la figure représente la zone de synergie, c'est-à-dire la différence entre le maximum de viscosité pour les composés pur et la valeur de viscosité pour le mélange.

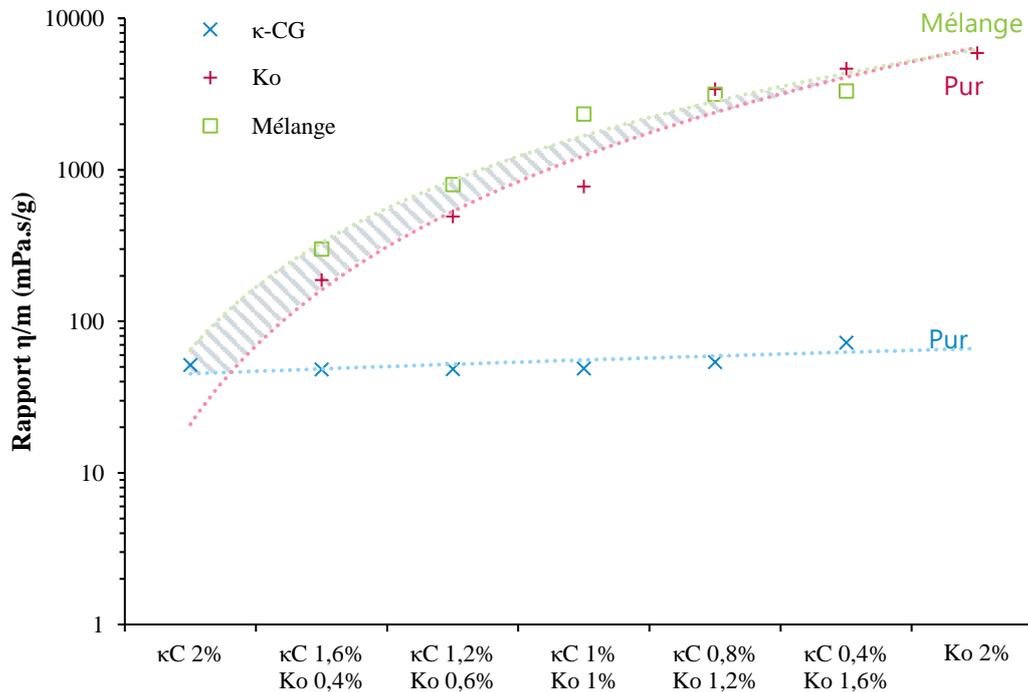


FIGURE III.1-4. Récapitulatif du rapport des viscosités à 50°C avec un taux de cisaillement de 250 s^{-1} sur les masses de poudres présentes en solution pour les différents mélanges κ -carraghénane et konjac. Les concentrations de κ -carraghénane et konjac sont les mêmes que décrites dans le Tableau II.2-1. La zone hachurée montre la zone de synergie.

III.1.2 Influence de la température sur la gélification

La Figure III.1-5 montre la courbe de viscosité en fonction de la température pour le κ -carraghénane et un des mélanges K6 de κ -carraghénane et konjac. Les résultats révèlent des différences significatives dans le comportement de la viscosité avec la température entre les deux échantillons.

Pour le κ -carraghénane pur, à une concentration de 0,8% massique, la viscosité augmente progressivement en refroidissant jusqu'à une température d'environ 45°C où l'on peut observer un premier changement d'allure, le polysaccharide commence à épaissir. Un deuxième changement d'allure vers 22°C peut être observé, témoignant cette fois-ci de la gélification du polysaccharide. À noter que du fait de la broche qui tourne dans la solution, le mélange est sous agitation constante et la gélification n'est donc pas nette.

En revanche, le mélange K6 présente une viscosité initialement plus élevée qui reste relativement constante sur une large gamme de températures avant d'augmenter drastiquement lorsque la température passe en dessous de 34°C.

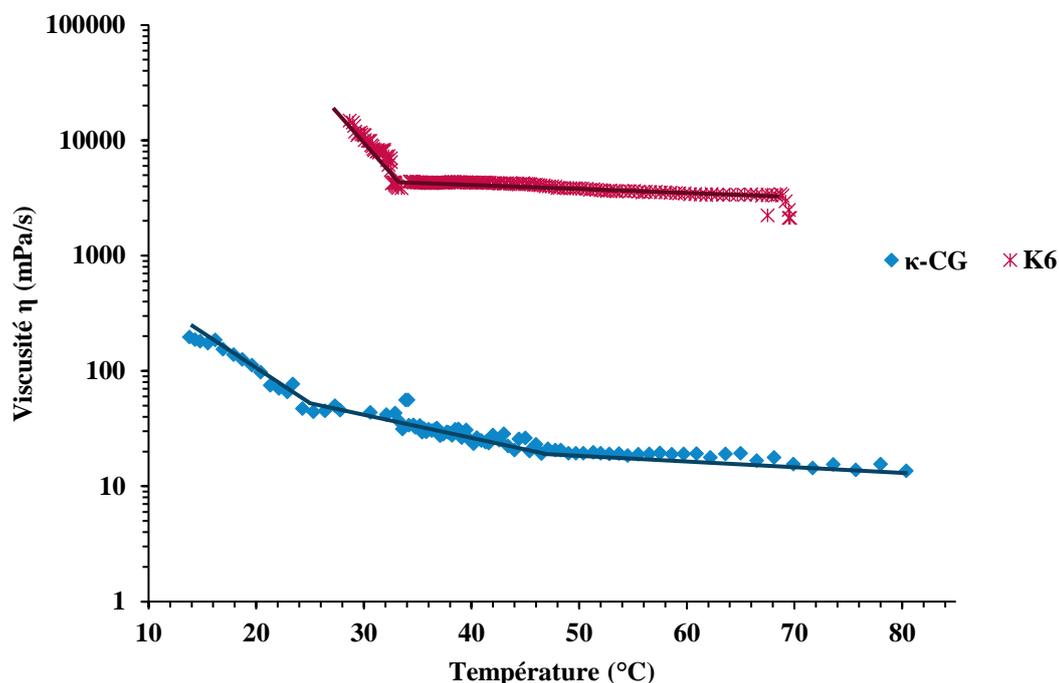


FIGURE III.1-5. Courbe de viscosité en fonction de la température de κ -carraghénane pur et d'un des mélanges K6.

Ces résultats nous montrent un changement de comportement lors du refroidissement entre le κ -carraghénane pur et le mélange, en mettant de côté la viscosité initiale plus élevée due à la présence de konjac dans l'une des solutions.

L'augmentation de la viscosité avec la diminution de la température pour le κ -carraghénane pourrait s'expliquer par l'organisation des pelotes statistiques qui seraient d'abord distribuées en brins puis progressivement en double hélices à mesure que la température diminue. Cette allure est cohérente avec les caractéristiques de la gélification du carraghénane présentées en partie I.2.1.3.

Lorsque le konjac est ajouté à la solution de κ -carraghénane, un réseau interpénétrant se forme, comme montré par Chen et al. (2019). Les résultats obtenus peuvent indiquer que la gélification du mélange se fait plus tôt que celle du carraghénane seul. Hu et al. (2019) ont proposé comme mécanisme que les chaînes de konjac pourraient interagir avec les hélices de κ -carraghénane, pénétrant dans les zones de jonctions entre les différentes hélices créant un réseau plus dense et plus robuste.

III.1.3 Conclusion sur les gels

Cette étude sur les solutions gélifiantes du κ -carraghénane et du glucomannane de konjac a permis de révéler des interactions synergiques améliorant certaines propriétés des gels formés par ces polysaccharides.

Les courbes d'écoulement à différentes concentrations massiques montrent que la viscosité des solutions augmente avec la concentration en polymères. Ce résultat attendu résulte des interactions intermoléculaires plus fortes lorsque la concentration est élevée dans les différentes solutions. En mélangeant les deux polysaccharides, la structure du κ -carraghénane est renforcée par un entrelacement des chaînes dû aux liaisons hydrogènes formées. De plus, les mélanges à 50°C adoptent différents caractères rhéologiques en fonction de la proportion de chaque composé. Une allure rhéofluidifiante est observée pour les mélanges à majorité de konjac, tandis qu'une allure rhéoépaississante est observée pour les mélanges à majorité de κ -carraghénane.

Lorsque les gels se forment en refroidissant, une différence de température de gélification peut être observée. Le κ -carraghénane pur a une gélification progressive, du fait de l'organisation des hélices. En le mélangeant avec le konjac, ils forment ensemble un réseau interpénétrant favorisant la gélification grâce aux liaisons hydrogènes formées.

Ainsi, la présence de glucomannane de konjac permet la gélification plus rapide du κ -carraghénane et une augmentation de la viscosité générale du mélange. Ces informations montrent une interaction entre les deux chaînes de polysaccharides pouvant conclure à une synergie.

Si cette synergie existe sous forme de gel, existe-t-elle encore sous forme de film ?

III.2 STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES FILMS

L'objectif de cette étape est de caractériser la matrice κ -carraghénane – glucomannane de konjac sous forme de film. Nous avons démontré précédemment la présence d'une synergie entre les deux polysaccharides en solution.

De nouvelles questions se posent lorsque ces solutions vont être séchées pour obtenir des films : Quel est le ratio optimal κ -carraghénane – glucomannane de konjac pour un film alimentaire ? Quel est l'impact de chaque composé sur les propriétés physico-chimiques des films ? Quel est l'impact sur leur structure ?

L'ensemble de ces résultats ont fait l'objet d'une publication acceptée se trouvant en Annexe 2.

III.2.1 Effets du mélange konjac κ -carraghénane

Les films des différents mélanges de κ -carraghénane et de konjac ont été coulés par la méthode de casting. Il convient de noter que les films de 100% de konjac et de κ -carraghénane seuls étaient très fragiles et cassants, limitant les mesures mécaniques. Lorsque la qualité des films obtenus le permettait, tous les échantillons ont été analysés après stockage à 25°C et 50% d'H.R.

III.2.1.1 Apparence et Épaisseur

Les films composites obtenus lors des manipulations possèdent tous un aspect similaire. Ils présentent des surfaces uniformes et sans bulles. Ils sont également flexibles et transparents. Un film typique est montré dans la Figure III.2-1. Chaque film est décollable facilement du moule dans lequel il a été coulé.



FIGURE III.2-1. Photographie d'un morceau de film typique obtenu, transparent et uniforme.

La variation de l'épaisseur des films composites de mélange κ -carraghénane et konjac en fonction de la concentration de κ carraghénane (% massique) dans le film est détaillée dans la Figure III.2-2. Les épaisseurs des films ont varié de 150 à 32 μm , révélant des tendances distinctes. Les résultats indiquent une augmentation significative de l'épaisseur du film (valeur $p < 0,05$) par rapport aux films produits à des concentrations de κ -CG inférieures à 50 %. Au-delà de la concentration de 50%, un changement de pente indique un potentiel changement dans la structure du film. Le point d'inflexion observé à une concentration en κ -carraghénane d'environ 40% pourrait être attribué à des interactions au sein du réseau interpénétré impliquant des chaînes de κ -CG et de Konjac, un phénomène similaire aux gels κ -CG-KGM décrits par Chen et al. (2019), contribuant à l'augmentation de l'épaisseur du film.

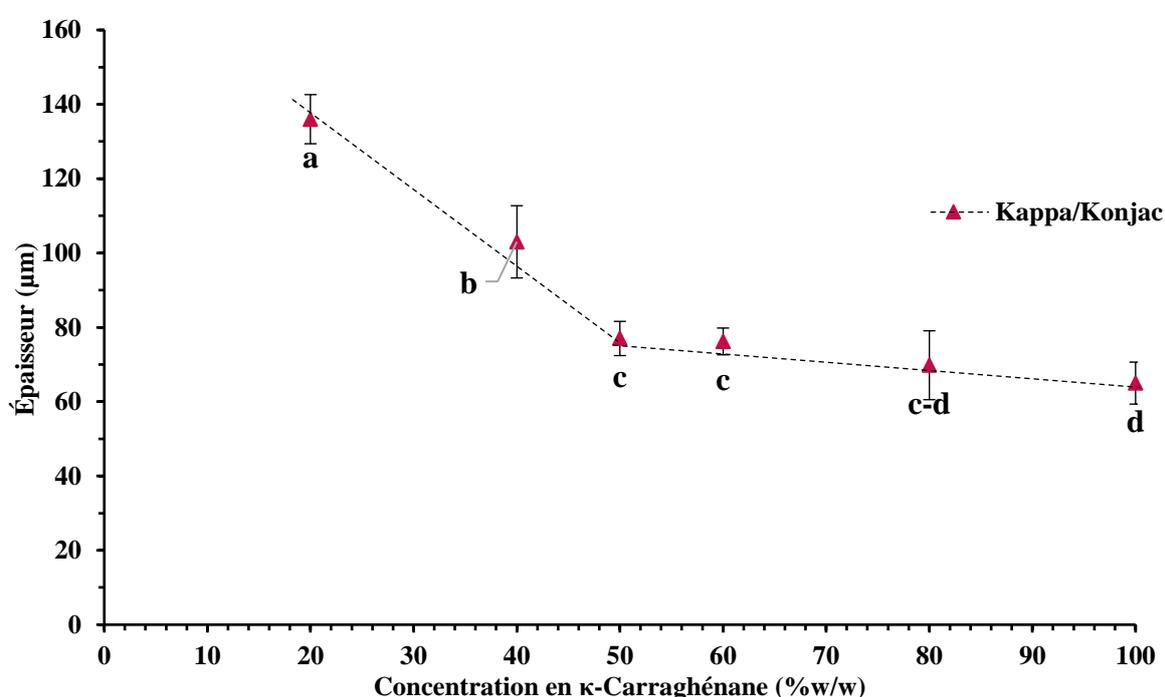


FIGURE III.2-2. Épaisseur des films composites de konjac et de κ -carraghénane à différentes concentrations de κ -carraghénane. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.

III.2.1.2 Teneur en eau et activité de l'eau

La mesure de teneur en eau des films a été réalisée afin d'examiner la quantité d'eau libre présente dans les films en fonction des proportions entre κ -carraghénane et konjac. Cette information permet d'avoir une idée de la durée de conservation d'un éventuel film alimentaire composé de ce mélange. L'eau disponible dans ce type de film sera en effet utilisée par les micro-organismes pour se développer, ce qui pourra affecter la qualité du produit alimentaire

mis en contact (Gichau et al., 2020). De plus, d'autres paramètres comme la texture, la résistance à la rupture, l'absorption d'eau seront influencés par cette humidité du film.

Le graphique montré dans la Figure III.2-3 illustre la relation entre la teneur en eau (%) des films composites et l'humidité relative (%) dans laquelle ils ont été maintenus pour deux compositions différentes. Pour les deux films, ainsi que tous les autres testés, la teneur en eau augmente avec l'humidité relative en suivant une même tendance. Les films semblent absorber facilement l'eau de leur environnement.

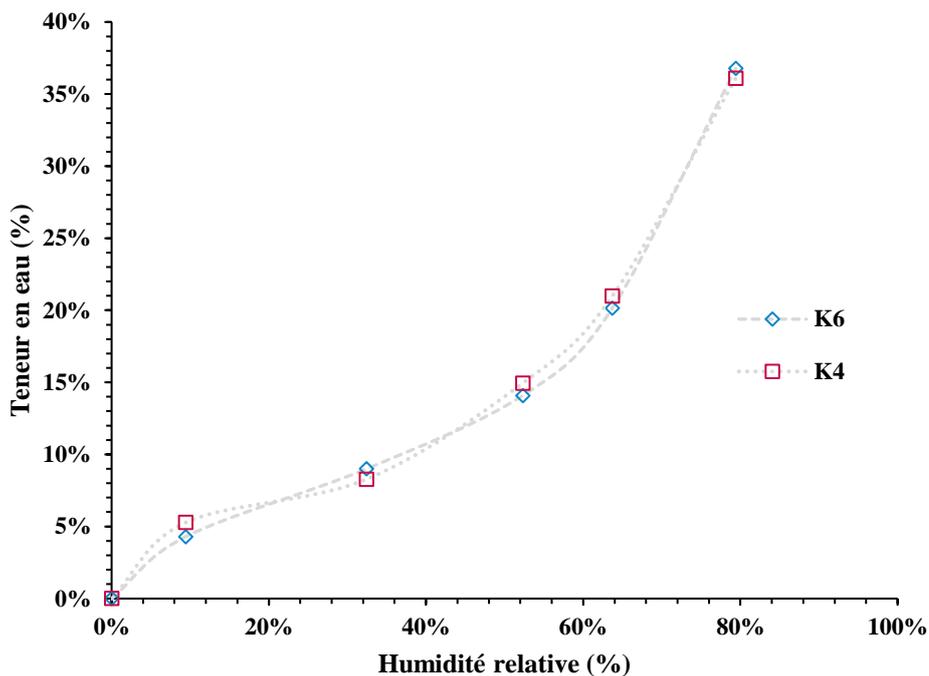


FIGURE III.2-3. Courbe de teneur en eau en fonction de l'humidité relative à laquelle les films ont été stockés. Les courbes représentent les films K6 et K4.

Pour une humidité relative ambiante de 50%, la teneur en eau de tous les films était comprise entre 13,6 et 15,3%. Comme présenté en Figure III.2-4, la teneur en eau la plus basse est observée pour les films de κ -carraghénane et de konjac pur. La teneur en eau la plus élevée est trouvée pour le ratio 50 : 50 κ -carraghénane-konjac. Plus la concentration en κ -carraghénane diminue plus la teneur en eau des films augmente jusqu'à la proportion 50 : 50. Cependant, si la concentration continue de diminuer, la teneur en eau diminue par la suite. On peut donc supposer que les deux polysaccharides se lient entre eux par liaison hydrogène grâce à leur groupe hydroxyle et forment un réseau. L'eau piégée peut être libérée simplement par chauffage de par son état faiblement lié (Zhou et al., 2021).

Les effets synergiques entre le κ -carraghénane et le konjac montrent donc une teneur en eau

plus élevée que les composés seuls. En effet, la création du réseau entre les deux chaînes montre une meilleure capacité de rétention d'eau (Wu et al., 2022). Les chaînes de glucomannane vont pénétrer dans les zones de jonction du gel de κ -carraghénane et seront responsables des liaisons fortes avec l'eau. Cependant, augmenter la proportion de konjac entraîne une diminution de la teneur en eau en raison de la condition saturée de la structure de κ -carraghénane. Dans ces conditions, l'eau va s'évaporer facilement car elle sera moins retenue.

La proportion avec la plus haute teneur en eau est à 50 : 50. Ce point pourrait être proche de la synergie optimale entre le κ -carraghénane et le konjac. Ici, les zones de jonctions sont remplies de chaînes de konjac au maximum. L'eau est retenue et ne peut pas s'évaporer. Le film se lie donc à l'eau, minimisant sa libération lors du séchage ambiant. Ces résultats concordent avec ceux de Rhim et Wang (2013), qui ont indiqué que l'utilisation de κ -carraghénane et de konjac entraîne une teneur en eau plus élevée dans un hydrogel en raison de ces propriétés.

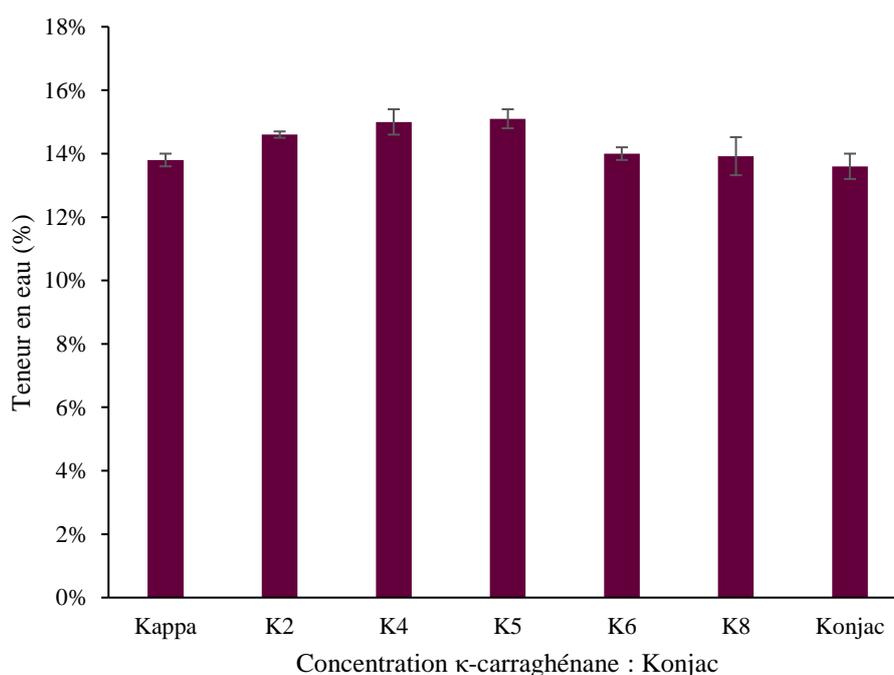


FIGURE III.2-4. Teneur en eau des films composites κ -carraghénane et konjac. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.

De la même manière, différentes proportions de κ -carraghénane et de konjac ont affecté l'activité de l'eau des films. L'activité varie de 0,41 à 0,51. Comme le montre la Figure III.2-5, les valeurs d'activité les plus élevées ont été trouvées dans les proportions extrêmes, c'est-à-dire

100% de κ -carraghénane et 100% de konjac. En revanche la valeur a_w la plus basse est observée pour le mélange K5 avec comme proportion 50 : 50. La combinaison des deux composés peut donc mener à une activité de l'eau inférieure à l'activité individuelle de κ -carraghénane et de konjac. Ce résultat est en accord avec les travaux de Chen et al. (2021), qui ont suggéré que la synergie entre les deux composés est responsable de la réduction de l'activité de l'eau du produit. La proportion optimale pour abaisser l' a_w est donc de 50 : 50, ce qui est attribué aux interactions entre le κ -carraghénane et le konjac. Le gel de konjac va pénétrer dans les zones de jonctions pendant la formation de la structure du gel de κ -carraghénane, créant un réseau solide qui piège l'eau disponible, qui conduira à une valeur plus faible.

D'autre part, l'augmentation de la proportion de konjac pourrait augmenter l' a_w des films car la structure en double hélice du κ -carraghénane ne pourrait pas accueillir la totalité des chaînes gélifiées de konjac. Ainsi, le réseau ne parvient plus à piéger l'eau libre, ce qui augmente la valeur d' a_w (Dai et al., 2018).

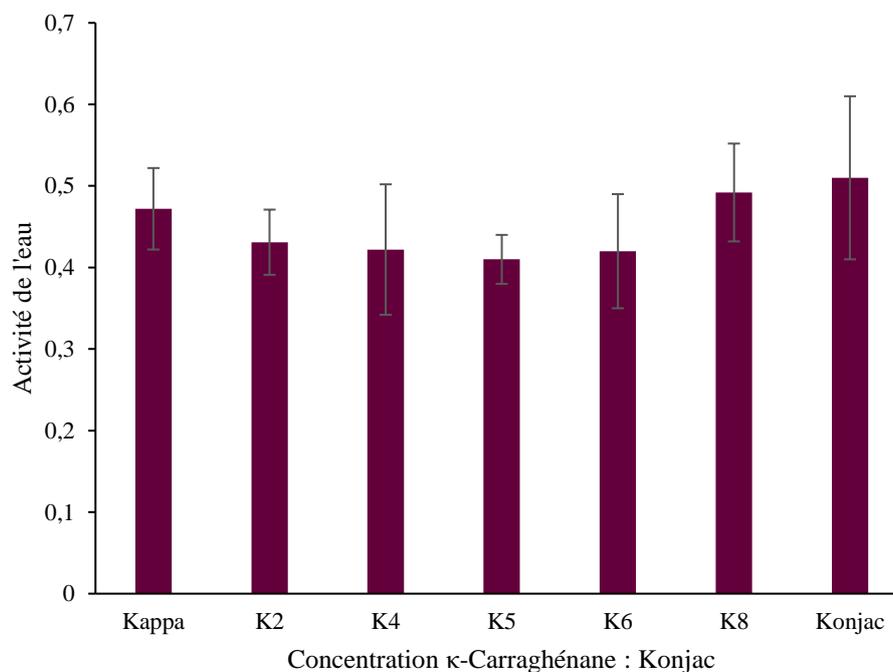


FIGURE III.2-5. *Activité de l'eau des films composites. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.*

Les résultats des deux figures précédentes peuvent paraître contradictoires. Cependant, il est important de noter que l'activité de l'eau et la teneur en eau n'expriment pas les mêmes résultats qui sont complémentaires. Avec un ratio de 1:1 en polysaccharides, le film absorbe une plus grande quantité d'eau contenue dans l'air et cette eau est mieux retenue au sein de la structure.

III.2.1.3 Solubilité et taux d'absorption d'eau

Le taux d'absorption d'eau est la capacité du film à reprendre sa forme d'hydrogel en se gorgeant d'eau. Une capacité d'absorption d'eau plus élevée entraîne un plus grand gonflement. Les films étudiés sont sensibles à ce gonflement dès lors qu'ils sont trempés dans de l'eau ou un liquide polaire. L'ajout de κ -carraghénane ou de konjac vise à réduire l'absorption au minimum. Durant ces mesures, l'eau était à température ambiante, simulant un aliment gorgé d'eau.

Il est évident de se dire que plus le temps de trempage et la température de l'eau est élevée, plus la capacité d'absorption d'eau augmente. Lorsque le film est immergé, l'eau pénètre dans sa structure, entraînant une augmentation de l'absorption d'eau et un gonflement du film comme montré dans la Figure III.2-6. De plus, plus la température sera élevée, plus la migration de l'eau par agitation thermique sera grande (Zhu et al., 2019).

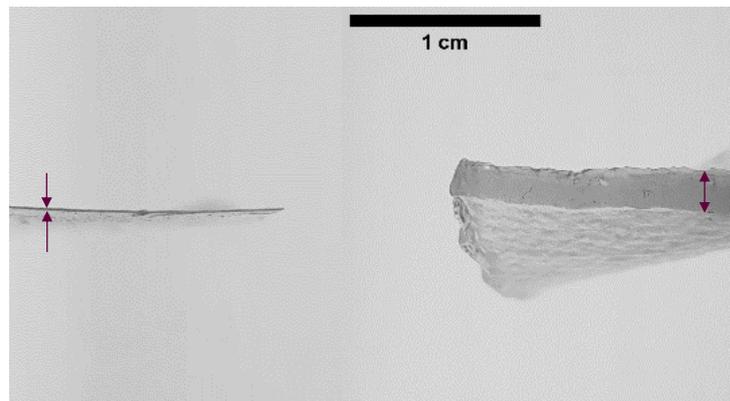


FIGURE III.2-6. Photographie de l'épaisseur d'un film avant et après avoir été immergé 30 minutes dans de l'eau respectivement. Les flèches montrent l'épaisseur du film.

La Figure III.2-7 illustre la cinétique d'absorption pour un film K6, tous les films composites ayant une même allure. L'absorption augmente de manière significative durant les 10 premières minutes en raison de la quantité d'eau absorbée dans le film séché. Après 10 minutes, la vitesse d'absorption tend à diminuer car une certaine quantité d'eau est déjà absorbée par le film. La présence d'eau dans la structure inhibe le taux d'absorption en raison de l'état d'équilibre de l'eau dans le réseau (X. Li et al., 2019).

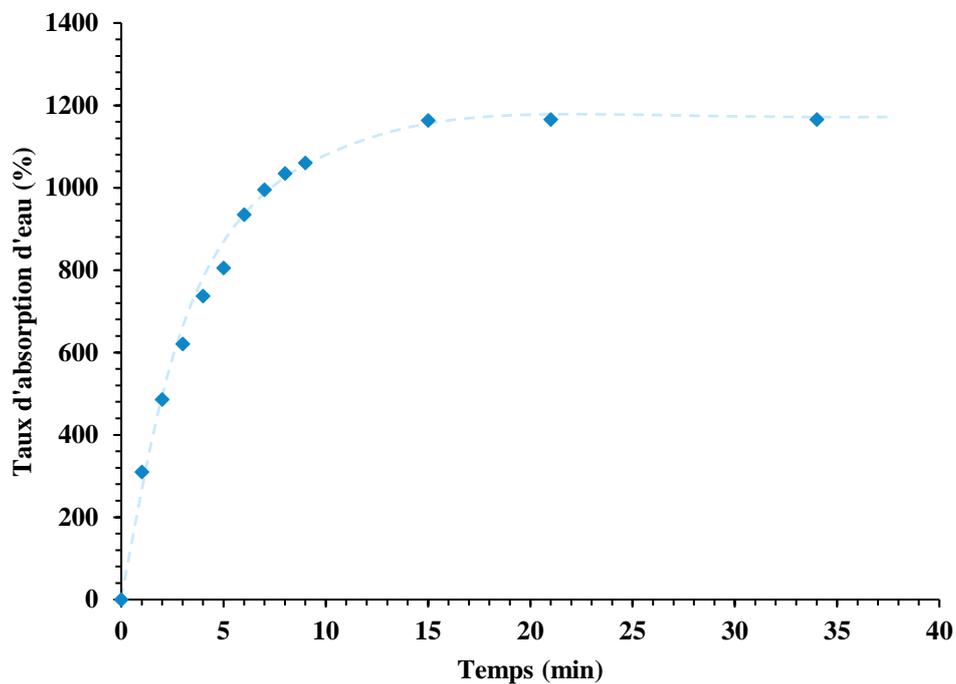


FIGURE III.2-7. Cinétique d'absorption d'eau pour un film K6.

Le taux d'absorption d'eau en fonction de la concentration de κ carraghénane et konjac est présenté dans la Figure III.2-8.

Pour les films de κ -carraghénane seul, plus la concentration augmente plus le taux d'absorption diminue. Le taux maximum à faible concentration est de 18 233 % et se stabilise à environ 2500% à partir d'une concentration de 1,2% massique en solution. La même tendance est observée pour le glucomannane de konjac, où plus la concentration augmente, plus le taux d'absorption d'eau diminue. Les valeurs obtenues vont de 10 000% à une concentration de 0,4% massique, soit presque deux fois moins que pour le κ -carraghénane à la même concentration, à 1800% pour 2% massique.

En augmentant la concentration, la quantité de chaînes augmente, créant un réseau plus dense, laissant moins de place à la diffusion des molécules d'eau dans le système. Le κ -carraghénane seul ayant des espaces disponibles entre ses doubles hélices, l'eau peut rentrer dans ces inter espaces augmentant la reprise en eau.

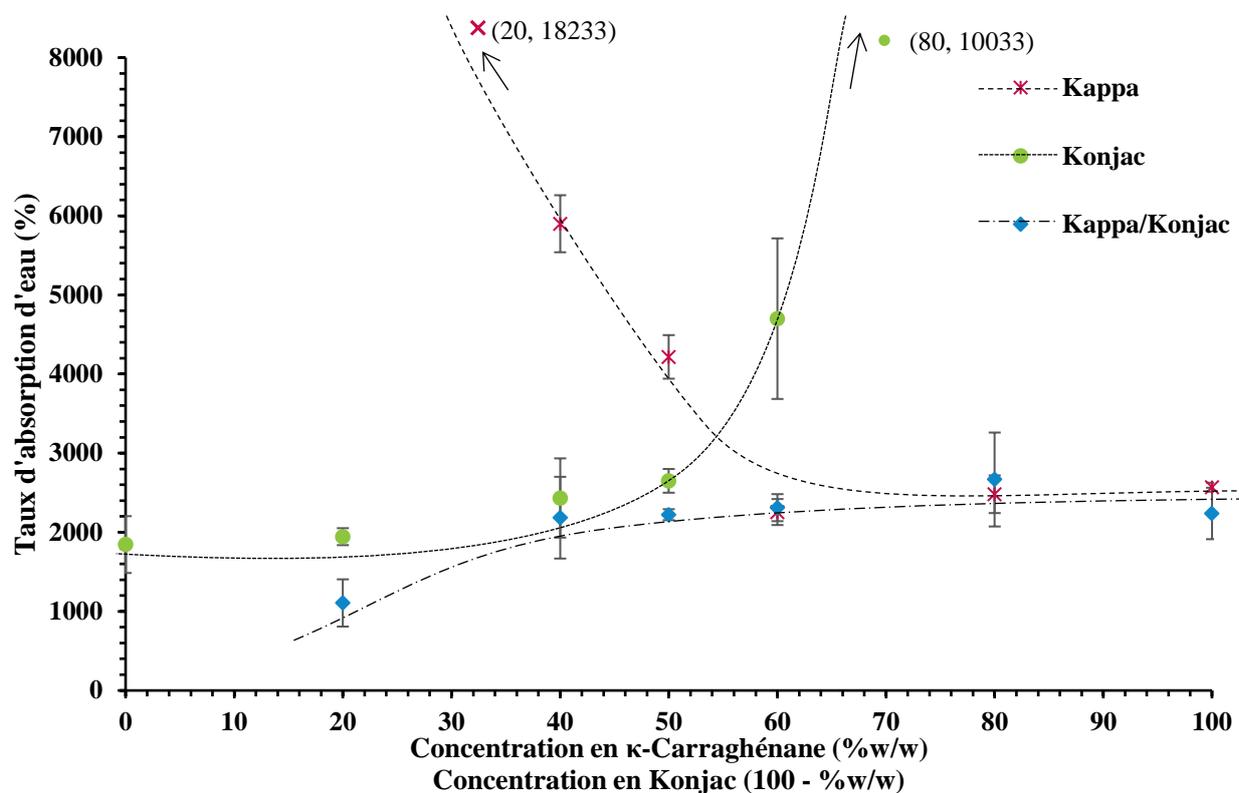


FIGURE III.2-8. Taux d'absorption d'eau des films composites de kappa-carraghénane et konjac pour une concentration totale de 2% massique en solution. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.

Cette tendance élevée au taux d'absorption d'eau est significativement réduite pour les films composites. Le taux reste constant, environ 2000 %, pour des ratios 40 : 60 jusqu'à 80 : 20 kappa-carraghénane et konjac. Une diminution à 1000% de reprise en eau est observé pour le ratio 20 : 80. On peut supposer que la combinaison des deux réseaux contribue à maintenir une structure de film assez dense et compacte réduisant la quantité d'eau pouvant pénétrer dans la matrice, contrairement aux films monophasés. De plus, l'augmentation de la proportion de konjac dans le film contribue à la diminution du taux d'absorption d'eau, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour le composé seul.

La solubilité dans l'eau est une propriété importante dans le cas où les films sont utilisés comme films comestibles, cette propriété est aussi liée à la biodégradabilité du film dans l'environnement. En fonction de ces applications, une faible solubilité dans l'eau peut améliorer la conservation, ou l'utilisation prolongée avec des aliments riches en eau. Dans cette étude, la solubilité des films composites dans de l'eau à 20°C pendant 1h sous agitation est aux alentours de 25% (Figure III.2-9). Cette valeur comparable à celle des films comestibles produits par d'autres auteurs pour des films de konjac et zéine (Wang et al., 2017), chitosane (Bourbon et al., 2011) ou protéines de cacahuètes (Liu et al., 2004).

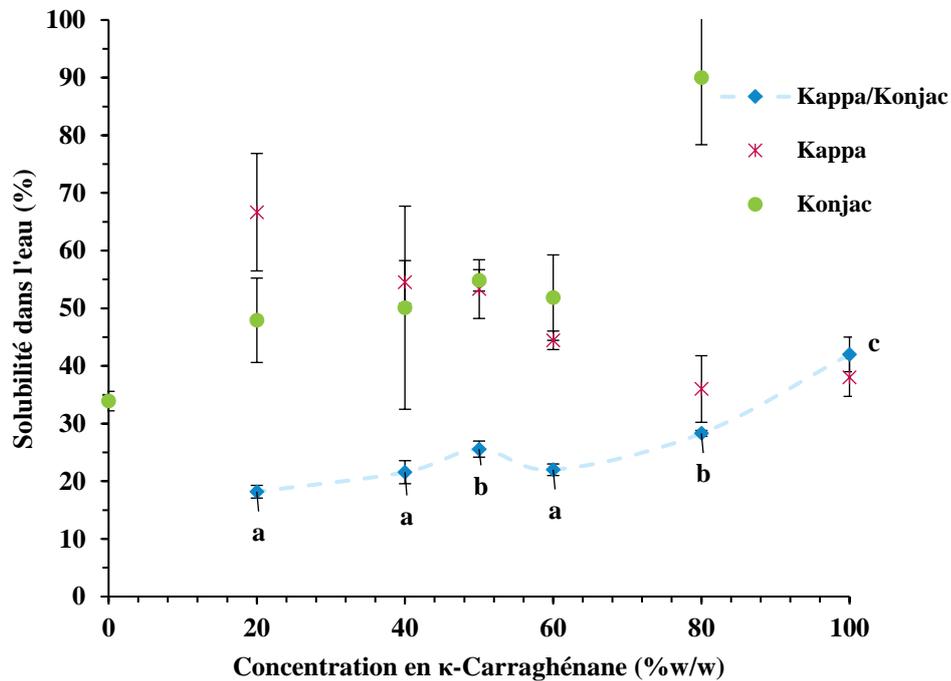


FIGURE III.2-9. Solubilité dans l'eau des films composites de κ -carraghénane et konjac. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.

Les valeurs de solubilité des films monophasés ont tendance à diminuer lorsque la concentration en polysaccharide augmente, pour le κ -carraghénane et le konjac. Dans cette composition, les chaînes peuvent interagir librement avec les molécules d'eau grâce au nombre de sites d'attache disponibles. Ces valeurs sont significativement plus élevées que les valeurs des composites, montrant les interactions entre les deux composés. Le taux d'absorption d'eau et la solubilité étant étroitement liés, les mêmes hypothèses peuvent expliquer cette différence entre les films monophasés et les films composites. Les chaînes de glucomannane de konjac vont occuper les interstices du réseau de κ -carraghénane. L'augmentation de la concentration en carraghénane augmente la solubilité dans l'eau, le réseau créé laissant plus de place aux molécules d'eau dans ces interstices. Un point particulier à un ratio de 50 : 50 est à considérer. La solubilité augmente significativement à ce ratio-là, correspondant au ratio optimal trouvé dans la partie précédente.

III.2.1.4 Cristallinité

Le but de cette mesure est de déterminer si nos films sont semi-cristallins ou totalement amorphe afin de caractériser la structure. En fonction de leur degré de cristallinité, leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques peuvent varier.

Le diffractogramme de rayons X de la poudre de κ carraghénane brute est représenté dans la Figure III.2-10.A. Le diffractogramme présente des pics nets et distincts, notamment autour de $2\theta=13^\circ$ et $2\theta=25^\circ$, indiquant la présence d'une structure cristalline. Cette distribution de pics ne peut cependant pas être associée à une structure connue.

Qiao et al. (2023) ont rapporté une allure de diffractogramme avec une distribution différente présentant également des pics nets pour le κ -carraghénane. Étant donné que la poudre n'a pas été dissoute dans de l'eau lors de cette étape, les éléments métalliques, sels et impuretés présents dans les algues depuis l'extraction sont visibles sur le diffractogramme. Ces impuretés peuvent également favoriser la formation de régions cristallines. Cependant aucune concordance avec leurs résultats ne peut être montrée.

La Figure III.2-10.B montre le diffractogramme de rayons X de la poudre de konjac non transformée. Le diffractogramme présente un large pic autour de $2\theta=20^\circ$, indiquant une structure principalement amorphe. Des études antérieures révèlent des résultats similaires. (Li et al., 2005; Xu et al., 2007).

Les diffractogrammes des rayons X des films composites sont présentés dans la Figure III.2-10. Tous les diagrammes, des formulations allant de K2 à K8 montrent des profils relativement similaires aux angles de diffraction 2θ . Un large massif entre 15 et 23° indique que le film est amorphe. Ce massif semble se séparer en deux lorsque la concentration en κ -carraghénane augmente. Plus la concentration en konjac augmente, plus le massif s'intensifie et s'élargit. Un pic mineur est présent dans le mélange K2 à $2\theta = 30^\circ$. Ce pic peut être dû à une forme de semi-cristallinité mais l'hypothèse la plus probable est la présence de résidus de sels inorganiques, de minéraux et d'impuretés inconnues trouvées dans les algues (Corvaglia et al., 2016).

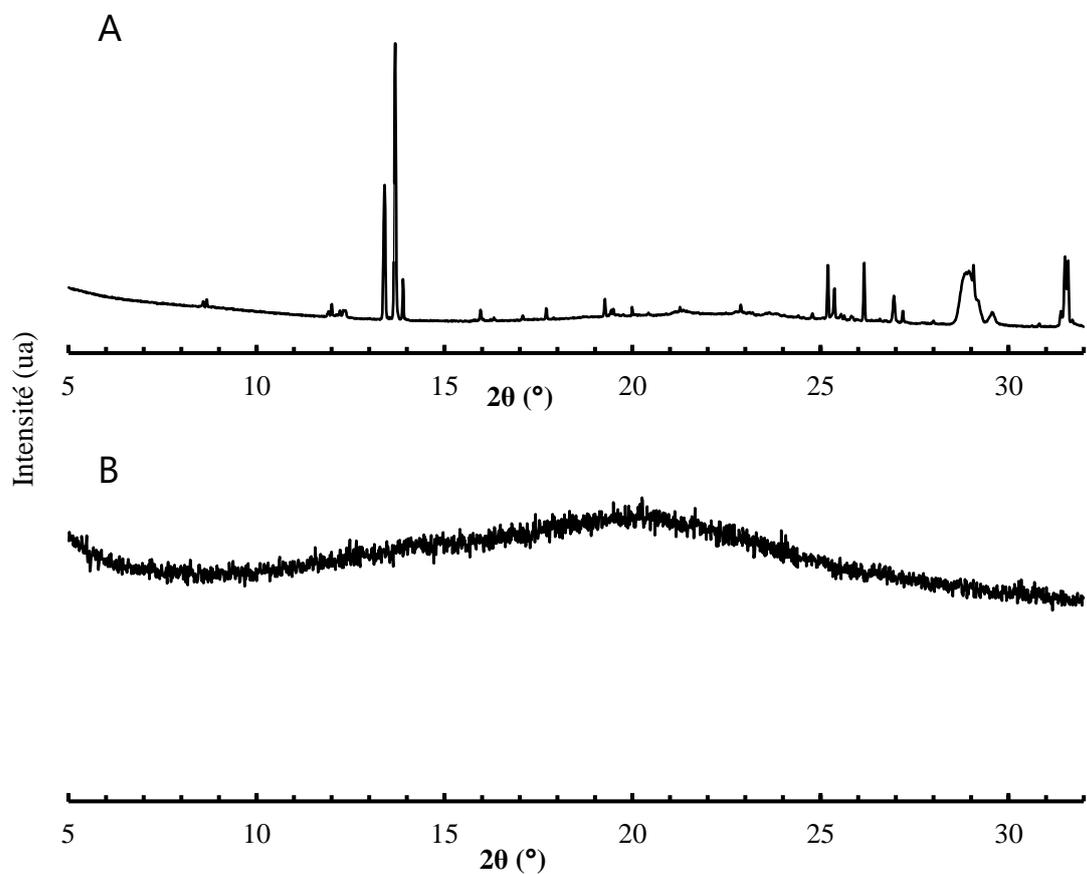


FIGURE III.2-10. *Diffractogramme de (A) poudre de κ -carraghénane et (B) glucomannane de konjac.*

La structure cristalline du κ -carraghénane tend à diminuer en la mélangeant avec la structure amorphe du glucomannane de konjac lors de la transformation en film. Les pics initialement présents deviennent plus larges et moins définis. Même si quelques variations d'intensités entre les pics à 15 et 22° peuvent être observées, il est important de noter que ces variations ne peuvent amener à des conclusions concernant un changement de cristallinité dans la structure en fonction du ratio de κ -carraghénane et de konjac.

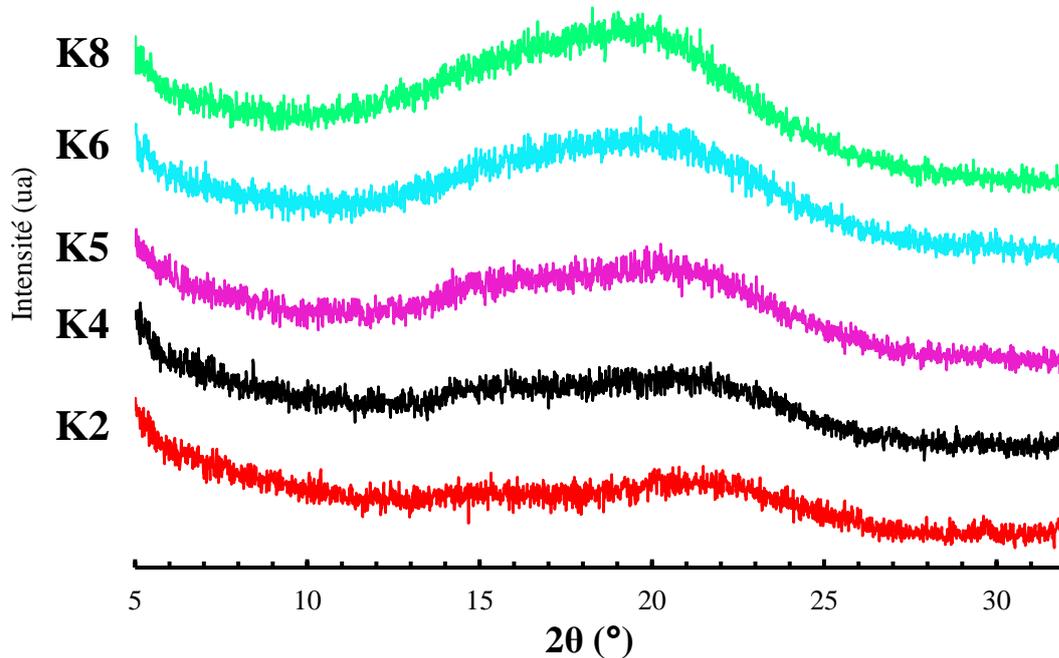


FIGURE III.2-11. Diffractogramme des films composites de κ -carraghénane et konjac.

III.2.1.5 Propriétés mécaniques

Les films nécessitent des propriétés mécaniques adéquates pour éviter les fissures lors de la fabrication, la manipulation et le transport. Les exemples de courbes obtenues après traction avec trois allures différentes pour trois mélanges différents sont montrés dans la Figure III.2-12. En fonction de la quantité de κ -carraghénane, les échantillons seront plus ou moins résistants avant de rompre et plus ou moins élastiques. La suite de cette partie présentera les résultats pour toutes les concentrations analysées.

La Figure III.2-13 présente l'élongation à la rupture des films composites pour différentes concentrations en κ -carraghénane. De manière générale, l'élongation à la rupture tend à diminuer en augmentant la part de κ -carraghénane dans le film. À partir de 40% en concentration de κ -carraghénane, les différences d'élongation ne sont pas significativement différentes ($p < 0,05$), augmenter la proportion de carraghénane n'a donc pas d'effet supplémentaire. La structure en double hélice induit une plus forte rigidité du réseau qui se casse plus rapidement.

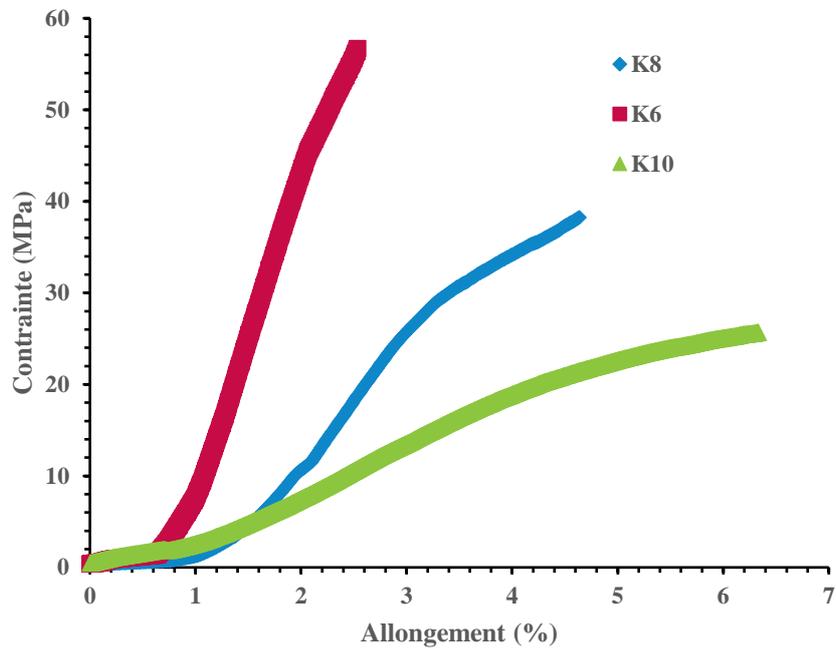


FIGURE III.2-12. Exemples de courbes obtenues par traction des films K8, K6 et K10.

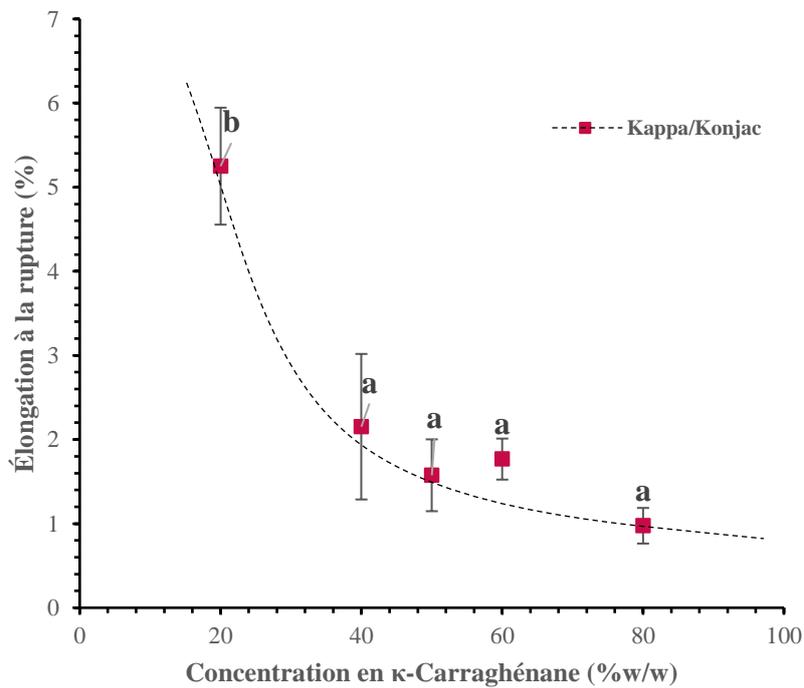


FIGURE III.2-13. Élongation à la rupture des films composites de κ -carraghénane et de konjac. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.

La Figure III.2-14 illustre la variation de la contrainte à la rupture en fonction de la concentration en κ -carraghénane. Un maximum de contrainte à la rupture est observé à un ratio de 40 : 60 κ -carraghénane et konjac. En se rapprochant des concentrations maximales en konjac et en carraghénane, les films deviennent fragiles et cassent rapidement.

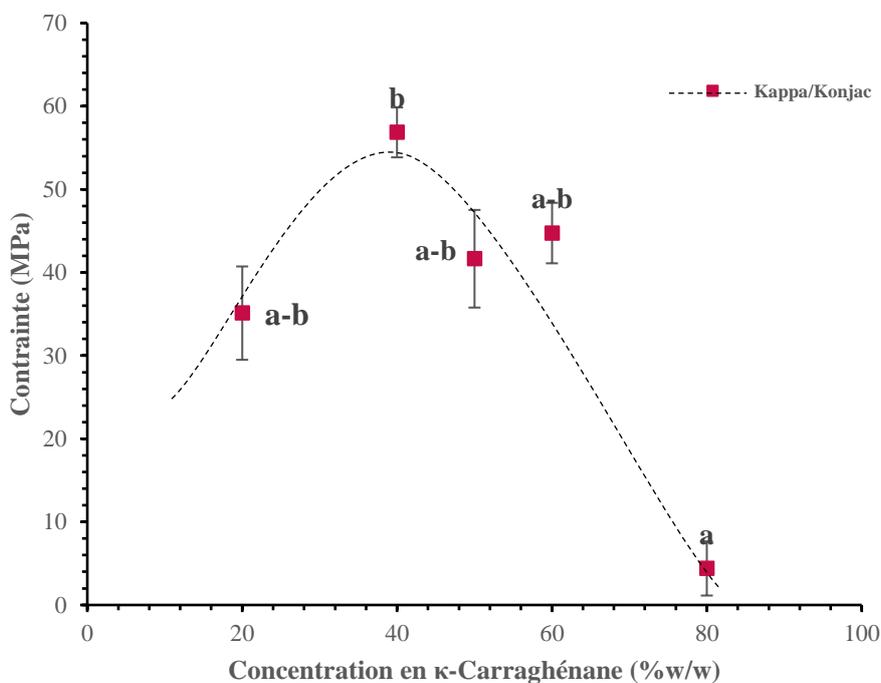


FIGURE III.2-14. *Contraite à la rupture des films composites de κ -carraghénane et de konjac. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.*

Les modules d'Young des films composites, représentés dans la Figure III.2-15, montrent qu'une certaine synergie opère pour les ratios K4, K5, K6 et K8. Le module d'Young du mélange est supérieur aux modules d'Young des films seuls. Un maximum est également observé pour une concentration K5, c'est-à-dire une part égale de κ -carraghénane (1% massique) et de glucomannane de konjac (1% massique). À cette concentration, le κ -carraghénane pur a un module d'Young d'environ 2135 MPa et le glucomannane de konjac a un module d'Young d'une valeur d'environ 1900 MPa. Pour le film constitué du mélange des deux, la valeur atteint environ 4700 MPa, soit plus que la somme des deux réunis.

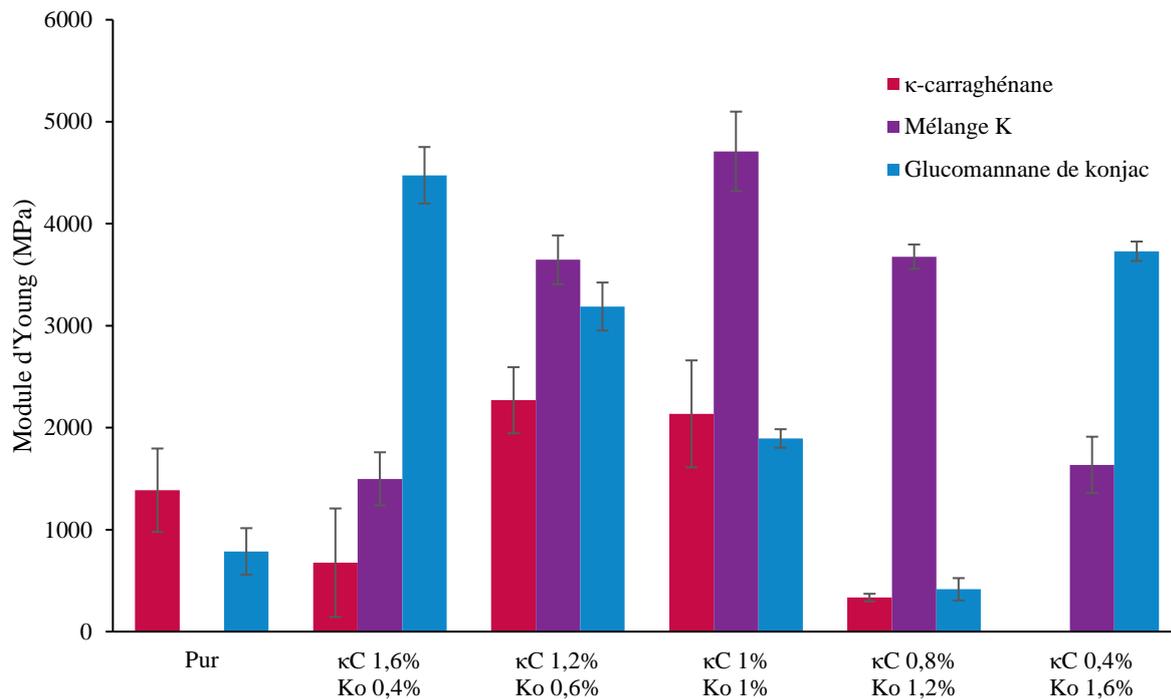


FIGURE III.2-15. Module d'Young des films composites (K) de κ -carraghénane (κ C) et de konjac (Ko). Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type. Le film de κ -carraghénane à 0,4% était trop cassant pour obtenir une mesure.

Globalement, mélanger les polysaccharides a augmenté la contrainte à la rupture et les modules d'Young, mais diminué l'allongement à la rupture (Tableau III.2-1). L'apparition d'un maximum de contrainte à la rupture peut être expliqué par la formation d'un matériau dense, donnant un réseau plus stable dû aux interactions attractives entre le κ -carraghénane et le konjac. Ce maximum n'est pas significativement différent ($p < 0,05$) du point K5, qui était le maximum précédemment trouvé pour les teneurs en eau. La perte en déformation pour les films avec une teneur plus élevée en carraghénane pourrait signifier que les chaînes rigidifient le réseau.

TABLEAU III.2-1. Propriétés mécaniques des films mono et biphasés κ -carraghénane et konjac glucomannane. Les mesures ont été effectuées à 25°C à 50% d'Humidité relative. σ correspond à la contrainte en MPa, ϵ à l'élongation à la rupture en % et E au module d'Young en MPa.

Films κ -CG-KGM (v:v)	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
100:0	6,324 \pm 0,327	9,43 \pm 0,78	1153 \pm 22
40:60	54,835 \pm 3,902	2,14 \pm 0,27	3646 \pm 239
50:50	41,688 \pm 4,743	1,73 \pm 0,50	4710 \pm 390
60:40	46,508 \pm 0,657	1,79 \pm 0,23	3677 \pm 119
0:100	33,037 \pm 4,247	6,13 \pm 2,09	786 \pm 96

III.2.1.6 Perméabilité à la vapeur d'eau

La structure et la composition des différents films influencent les performances barrières. Les valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau pour les films de κ -carraghénane, les films composites avec les meilleures caractéristiques mécaniques et un film étirable classique en PVC à une humidité relative de 75% sont présentées dans le Tableau III.2-2. Les films de κ -carraghénane pur (κ -CG) ont une perméabilité à la vapeur d'eau significativement plus faible que les films composés de mélanges de κ carraghénane et de konjac. La perméabilité varie de 2,53 (\pm 0,25) à 2,70 (\pm 0,48) g.Pa⁻¹.h⁻¹.m⁻¹. En raison de leur nature hydrophile, les polysaccharides captent plus facilement l'humidité.

TABLEAU III.2-2. Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des films composites de κ -carraghénane et de konjac à différentes concentrations et d'un film de PVC. Les étiquettes avec différentes lettres de a à d montrent des valeurs significativement différentes ($p < 0,05$).

Film	WVP $\times 10^{-7}$ (g.Pa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻¹)
K6	4,39 \pm 0,34 ^{bc}
K5	5,63 \pm 0,38 ^{cd}
K4	6,66 \pm 0,42 ^d
κ -CG6	2,53 \pm 0,25 ^b
κ -CG5	2,70 \pm 0,48 ^{ab}
κ -CG4	2,69 \pm 0,26 ^{ab}
PVC film	1,01 \pm 0,09 ^a

Lorsque le glucomannane de konjac a été ajouté aux mélanges pour former des films composites, la perméabilité à la vapeur d'eau était significativement plus grande allant de 4,39

$\times 10^{-7}$ à $6,66 \times 10^{-7}$ g.Pa⁻¹.h⁻¹.m⁻¹. Ainsi, dans les films composites, le konjac ayant une meilleure affinité avec l'eau, pourrait faciliter la diffusion des molécules à travers le film. En conséquence, la perméabilité à la vapeur d'eau augmente.

Comparé au film PVC, avec une perméabilité de $1,01 \times 10^{-7}$ g.Pa⁻¹.h⁻¹.m⁻¹, les films de polysaccharides ont des valeurs 2,5 à 6 fois plus élevées, ce qui était attendu du fait de la structure chimique des polysaccharides permettant une affinité à l'eau.

III.2.1.7 Structure

III.2.1.7.1 Infra-rouge à transformée de Fourier

La spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier a été utilisée pour analyser qualitativement la structure chimique des films composites, avec les spectres de KGM, κ -CG, et des films K2 à K8 présentés dans la Figure III.2-16.

Les pics caractéristiques du film de KGM à 3360 et 1034 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation O-H et C-O-C, comme décrit par Chen et al. (2019). D'autres pics observés à 1743, 1242, 1145 et 1060 cm⁻¹ peuvent être attribués respectivement aux vibrations d'élongation C=O, aux vibrations d'élongation sulfate S-O, aux vibrations d'élongation C-O-H et aux vibrations d'élongation C-O-SO₃. Bien que de nouveaux pics d'adsorption n'aient pas été observés dans les spectres du film KGM: κ -CG, un élargissement du pic d'élongation O-H a été noté, indiquant la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre le KGM et le κ -CG (Lv et al., 2019). Une variation de l'intensité et des formes des bandes liées au sulfate peut être associée à leurs propriétés à effectuer des interactions ioniques au sein du composite (Zainuddin and Samsudin, 2018). Les principales bandes d'absorption des polysaccharides ont montré des similitudes, avec des pics à 2924 cm⁻¹.

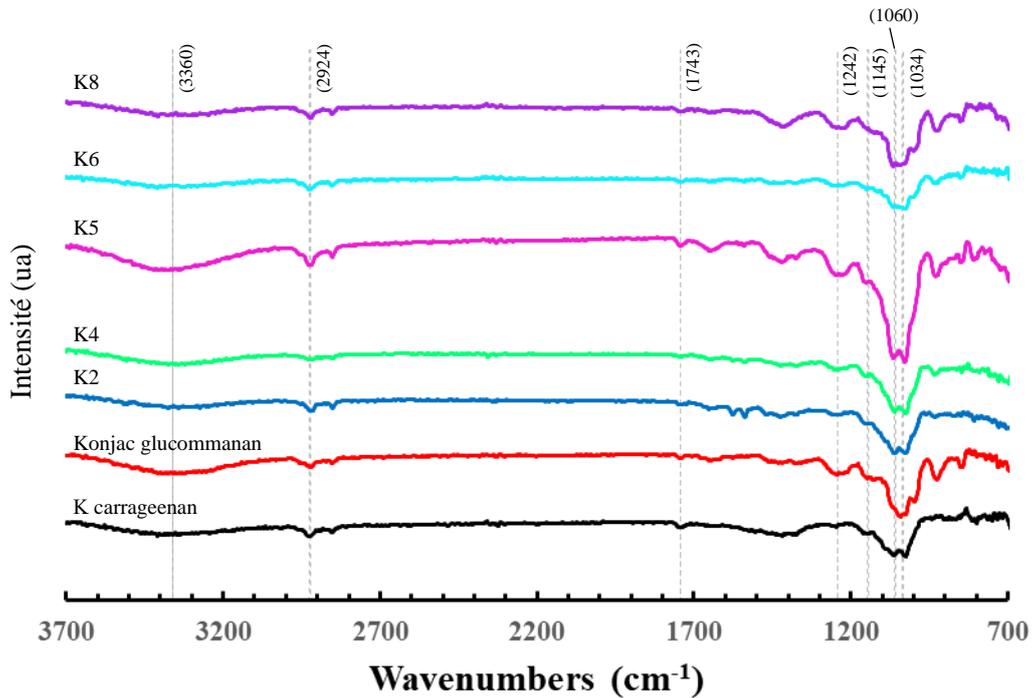


FIGURE III.2-16. Spectre infra-rouge des films composites de κ -carraghénane et de konjac

III.2.1.7.2 Microscopie électronique à balayage

Pour observer certains changements microstructuraux, la surface des films a été observée par microscopie électronique à balayage. Tous les films ont montré une surface semblable, comme montrée dans la Figure III.2-17, où l'image de gauche représente un zoom (x10) de la surface observée dans l'image de droite (magnification x1000).

L'image de gauche montre la morphologie globale de la surface du film K6. La surface semble relativement lisse, avec quelques irrégularités et imperfections mineures. L'image de droite, à une échelle de 2 μm , permet une observation plus détaillée de la structure. À ce niveau de grossissement, des stries fines sont visibles, courant parallèlement à travers la surface du film, pouvant être associées à des plis.

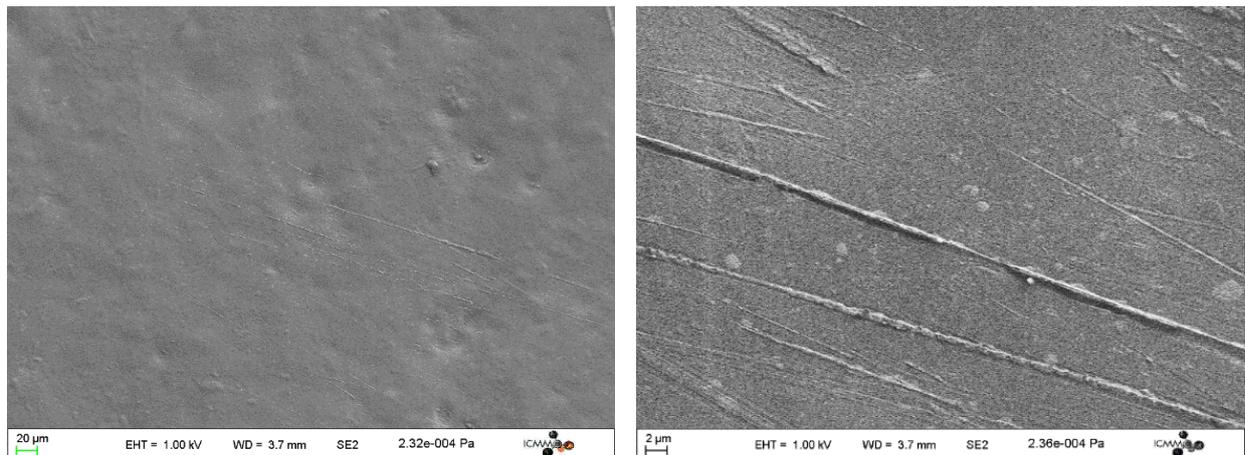


FIGURE III.2-17. Images de microscopie électronique à balayage de la surface d'un film K6 (magnification $\times 1000$). L'image de droite représente un zoom ($\times 10$) sur un pli de l'image de gauche.

III.2.2 Influence d'un plastifiant

Cette partie présente une étude sur l'influence de l'incorporation de glycérol en tant que plastifiant pour améliorer les caractéristiques mécaniques des films. La partie précédente a montré la fragilité des films composites et donc leur limitation d'utilisation dans le secteur de l'agroalimentaire. Des plastifiants sont généralement ajoutés pour améliorer ces caractéristiques (Vieira et al., 2011) et le glycérol, un polyol non volatil, est un des plastifiants les plus utilisés dans les films de carraghénane (Farhan and Hani, 2017; Rhim and Wang, 2013). De plus, cette étude vise à déterminer la proportion optimale de glycérol dans le film composite pour en faire un film étirable. Chaque film a été réalisé en utilisant la méthode de casting. L'ensemble des concentrations en glycérol est exprimé en pourcentage massique sur film sec.

III.2.2.1 Teneur en eau

Comme le montre la Figure III.2-18, l'ajout de glycérol joue un rôle important dans la teneur en eau des films composites après deux semaines à température ambiante à une humidité relative de 50%. La teneur augmente significativement ($p < 0,05$) à partir de 20% de glycérol. Il a été suggéré que le glycérol augmente la propriété hydrophile d'un film à base de polymère, augmentant ainsi son absorption d'eau.

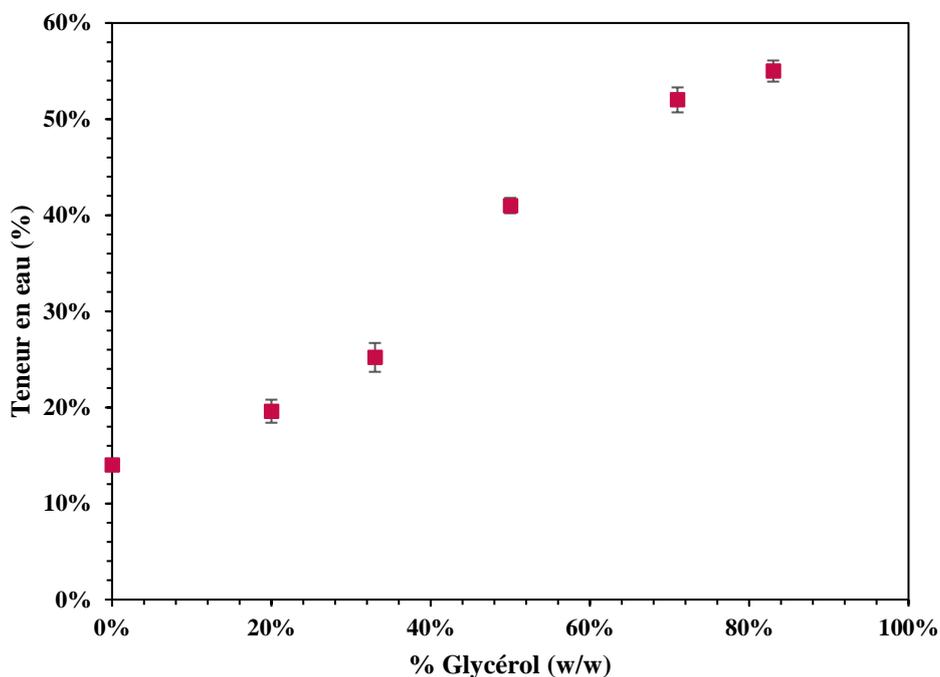


FIGURE III.2-18. Effet du glycérol sur la teneur en eau d'un film composite K6. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.

Les groupes hydroxyles de ce plastifiant au sein de la matrice polymérique interagissent avec les molécules d'eau par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes (Farahnaky et al., 2013). Des résultats similaires ont été rapportés pour des films à base de carraghénane et pour d'autres films solubles dans l'eau (Cerqueira et al., 2012; Karbowski et al., 2006). De plus, Karbowski et al. (2006) ont rapporté que l'absorption d'eau des films à base de carraghénane avec du glycérol était significativement plus grande à une a_w supérieure à 0,7, mais non significative à des valeurs inférieures.

III.2.2.2 Propriétés mécaniques

Les courbes de contraintes et d'élongations pour des concentrations en glycérol allant de 0 à 91% sont représentées dans la Figure III.2-19. L'allure des courbes montre clairement l'importance du glycérol dans les propriétés mécaniques des films composites. La contrainte à la rupture (TS), l'allongement à la rupture (EB) et le module d'Young (E) sont les principales propriétés mécaniques étudiées dans le développement des emballages alimentaires. Le glycérol va influencer chacune de ces propriétés.

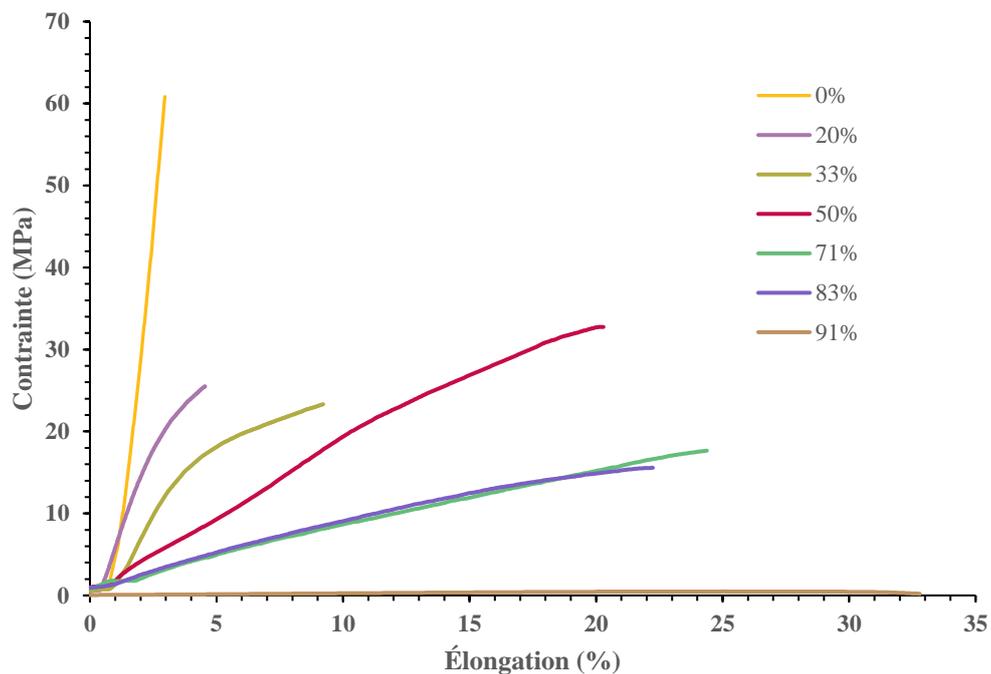


FIGURE III.2-19. Courbes de contraintes et élongation pour plusieurs concentrations de glycérol dans un film K6.

Comme illustré plus précisément dans la Figure III.2-20, le film K6 témoin, à 0% de glycérol, est fragile et peu déformable, avec une contrainte d'environ 35 MPa et une élongation de moins de 3%. Ces deux propriétés ont respectivement augmenté et diminué avec l'ajout du glycérol dans la matrice.

Les contraintes ont tendance à diminuer jusqu'à une concentration de 20% en glycérol, puis à se stabiliser jusqu'à 71% de glycérol avant de diminuer une seconde fois. Une tendance inverse est observée pour les valeurs d'élongation du film, où l'allongement est stable jusqu'à 20%, puis augmente quasiment linéairement jusqu'à la concentration maximale testée de 91%. Cette augmentation peut être attribuée à la formation de liaisons hydrogène au sein du réseau de polymère, produisant des chaînes plus cohésives.

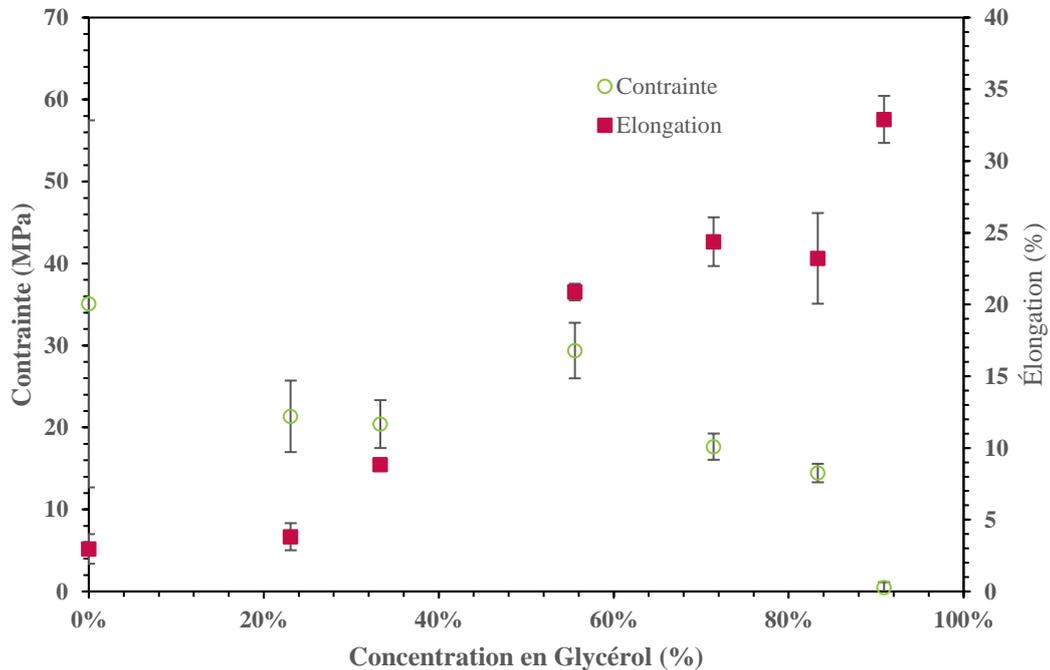


FIGURE III.2-20. Courbe de contrainte et d'élongation à la rupture en fonction de la concentration en glycérol dans un film K6. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.

Sothornvit et Krochta (2000) ont décrit le mécanisme des liaisons hydrogènes des plastifiants avec les polymères, interrompant les liaisons polymères-polymères et augmentant les distances entre les différentes chaînes polymériques contenues dans la matrice, conduisant à un film plus flexible. Des résultats similaires ont été rapportés pour des films dérivés d'autres biopolymères comme l'amidon (Seligra et al., 2016), confirmant le rôle des plastifiants comme le glycérol pour conférer une meilleure résistance mécanique.

La petite taille des molécules de glycérol permet à celles-ci de se disperser dans l'espace intermoléculaire des doubles hélices de carraghénane, à la place du konjac, réduisant les liaisons hydrogène intermoléculaires et augmentant la mobilité des petites molécules dans la matrice (Sanyang et al., 2016).

En plus de la contrainte et de l'élongation à la rupture, la Figure III.2-21 montre également l'influence du glycérol sur le module élastique des films. Cette influence montre deux allures distinctes. Pour des concentrations en glycérol de 0%, le module d'Young est élevé, environ 3600 MPa, et le film est très cassant et se fissure facilement. Cependant, avec un ajout de 20% de glycérol dans le film, le module d'Young chute drastiquement sous les 1000 MPa et continue de diminuer, plus lentement, en augmentant la concentration en glycérol. Cela suggère que l'incorporation du plastifiant améliore la flexibilité du film, ce qui est en accord avec les résultats

précédents. Des conclusions similaires ont été rapportées pour l'ajout de glycérol dans des films d'amidon de blé (Farahnaky et al., 2013).

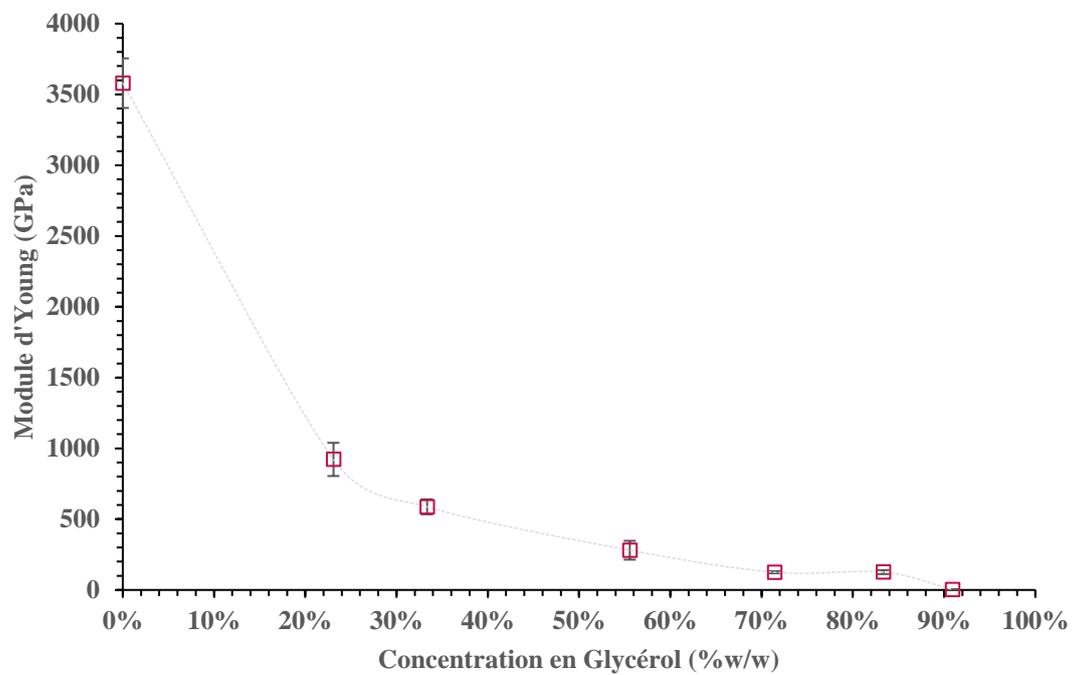


FIGURE III.2-21. Courbe représentant le module d'Young en fonction de la concentration en glycérol dans un film K6. Les barres d'erreurs indiquent l'écart-type.

III.2.3 Conclusion sur la structure et les propriétés des films

Les études que nous avons effectuées sur les films composites à base de κ -carraghénane et de glucomannane de konjac ont permis de déterminer un point optimal pour la suite de cette thèse.

Nous avons démontré que le ratio optimal de κ -carraghénane et de glucomannane de konjac semble être de 40:60 (κ -carraghénane:konjac). À ce ratio, les films présentent un équilibre optimal d'un point de vue mécanique, entre rigidité et flexibilité. La teneur en eau de ces films est la plus élevée du fait du konjac se plaçant dans l'espace intermoléculaire des doubles hélices de κ -carraghénane. Cette propriété permet donc la meilleure flexibilité, l'eau jouant un rôle de plastifiant. Les modules d'Young ont également montré des valeurs supérieures sous forme de composite que sous forme de film monophasés. De plus, la solubilité et la reprise en eau de ces films est la plus faible, ce qui est utile pour la suite de notre étude, en utilisant ce film comme matrice pour un matériau composite.

Dans le cas d'une utilisation en tant que film seul, l'ajout de plastifiant est nécessaire. L'étude sur l'incorporation du glycérol a montré que les interactions entre les chaînes ont été modifiées, améliorant les propriétés mécaniques des films. Cependant, les films avaient également une plus forte teneur en eau. L'ajout de 30% de glycérol semble être une bonne concentration pour garder un film stable mais flexible.

Les analyses de teneur en eau ont montré que les films composites ont une teneur maximale à un ratio de 50:50. Cette capacité de rétention d'eau est due aux interactions hydrogènes entre les molécules d'eau et principalement le glucomannane de konjac qui a une meilleure affinité à l'eau. Du fait de sa position dans la structure matricielle, les molécules sont plus facilement piégées.

La structure varie en fonction du ratio de chacun. Les diffractogrammes de rayons X montrent que le κ -carraghénane a une structure cristalline due à la présence de sels alors que le konjac présente une structure amorphe. Lors de la transformation en film, ces caractéristiques tendent à diminuer.

La Figure III.2-22 résume l'étude effectuée.

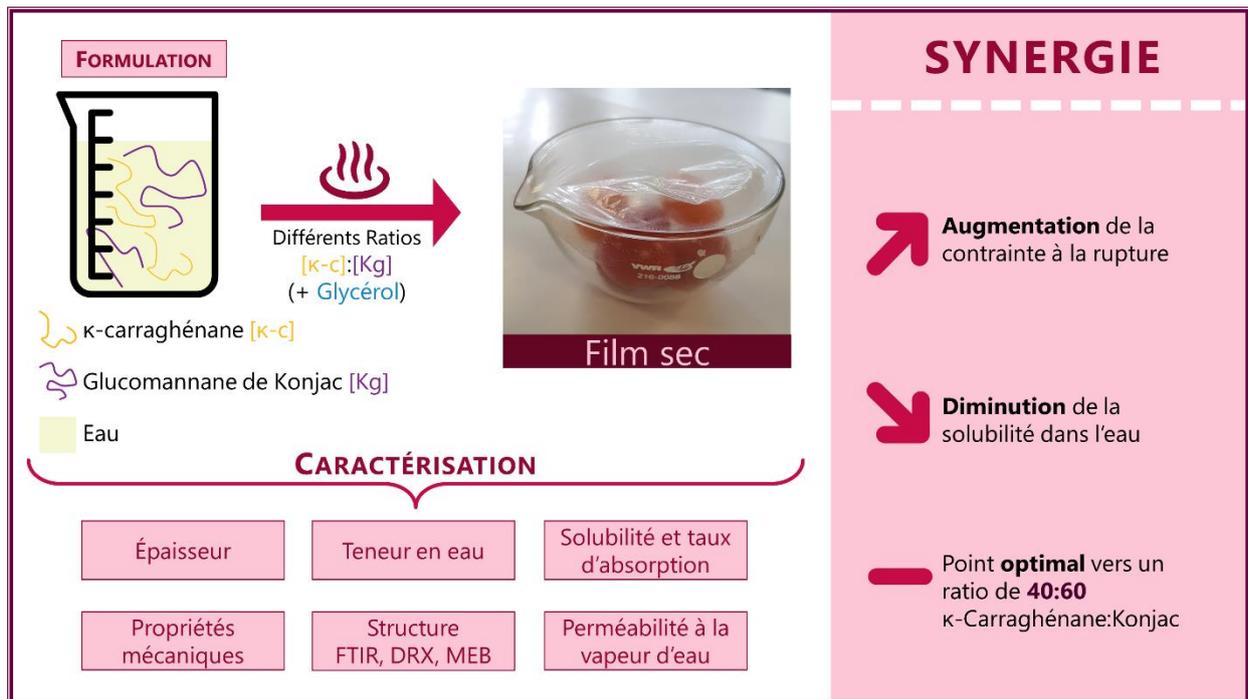


FIGURE III.2-22. Résumé de l'étude sur les mélanges de κ-carraghénane et de konjac.

III.3 STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES

Cette section présente une analyse détaillée des propriétés physico-chimiques et mécaniques des composites à base de poudre d'arêtes, de drêche de pommes et de poudre de cosse de cacao mélangés à une matrice de κ -carraghénane et de glucomannane de konjac à une concentration de 2% pour un ratio de 40 : 60 (Mélange K6). L'objectif principal est d'évaluer comment différentes tailles de particules et leur concentration dans les composites peuvent influencer la structure, la morphologie et les propriétés de ces matériaux. L'ensemble des concentrations sur les biocomposites est exprimé en pourcentage massique sur matériau sec.

Plusieurs questions clés sont donc abordées dans cette étude : Quelle est la forme et la distribution granulométrique des co-produits étudiés ? Quelle est l'influence de la taille des particules et de leur concentration sur la structure et les propriétés des composites ? La charge est-elle bien dispersée de façon homogène dans le matériau ? À quoi ressemble l'interface entre les polysaccharides et les co-produits ?

III.3.1 Arêtes de poissons

La collaboration avec Agromousquetaires nous a dirigé dans un premier temps vers des poudres inorganiques/minérales à base d'arêtes de poisson. Une étude préliminaire a permis d'étudier la structure du matériau en fonction de plusieurs concentrations.

La Figure III.3-1 montre la distribution en taille des particules d'arêtes de poissons. La poudre est très fine avec plus de 60 % des particules ayant une taille inférieure à 125 μm . Du fait de cette finesse, les essais préliminaires ont été effectués avec des particules non tamisées. La Figure III.3-2 montre que ces poudres ont une forme de petites plaques, comme des écailles. La différence de taille ne fait pas varier la morphologie des particules. Les poudres semblent homogènes et ne forment pas d'agrégats.

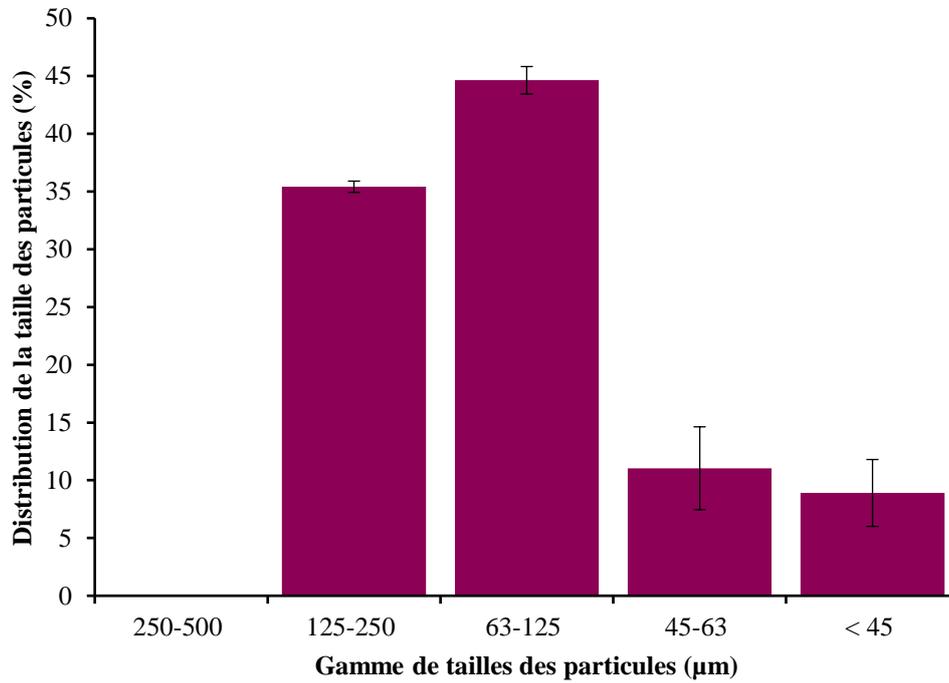


FIGURE III.3-1. Distribution en taille de la poudre d'arêtes de poissons par tamisage en fonction du diamètre d'ouverture du tamis (μm). Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

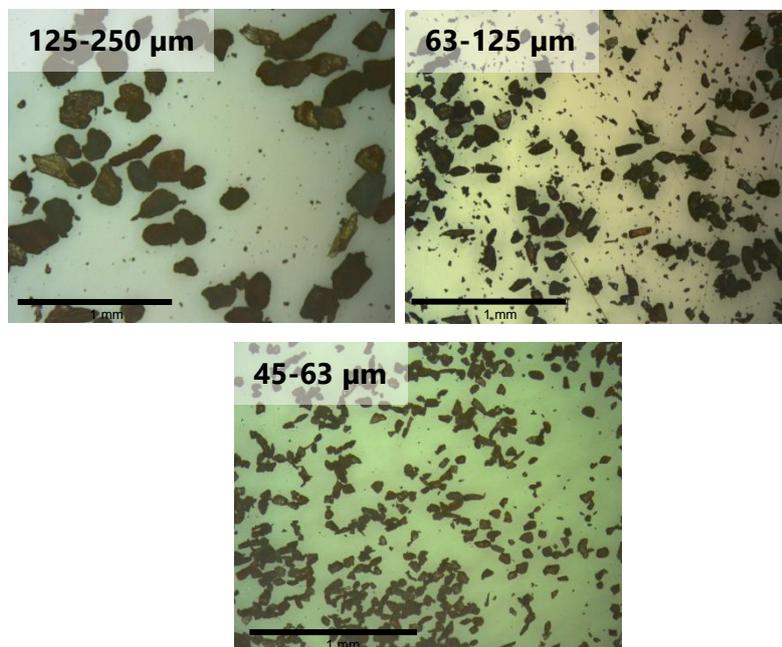


FIGURE III.3-2. Morphologie des poudres d'arêtes de poissons observées au microscope optique ($\times 50$) en fonction de leurs gammes de tailles.

Bien que différents essais aient été effectués, le mélange séché de matrice K6 et de poudre d'arêtes ont donné des matériaux fragiles, friables et qui fissaient en séchant (Figure III.3-3).



FIGURE III.3-3. Photographie d'un biocomposite de poudre d'arêtes de poissons et du mélange K6.

Malgré ces qualités mécaniques décevantes, l'échantillon a été analysé par micro-tomographie aux rayons X afin de mieux comprendre sa structure. Du fait de sa composition inorganique, le contraste des images permet de bien différencier la matrice de la charge. Les images représentées dans la Figure III.3-4 montrent que l'échantillon dispose de zones très denses en poudre et d'autres zones moins denses, plus poreuses (A). Les images B et C montrent que certaines particules sont simplement retenues par des filaments de matrice sans que l'ensemble ne soit cohésif.

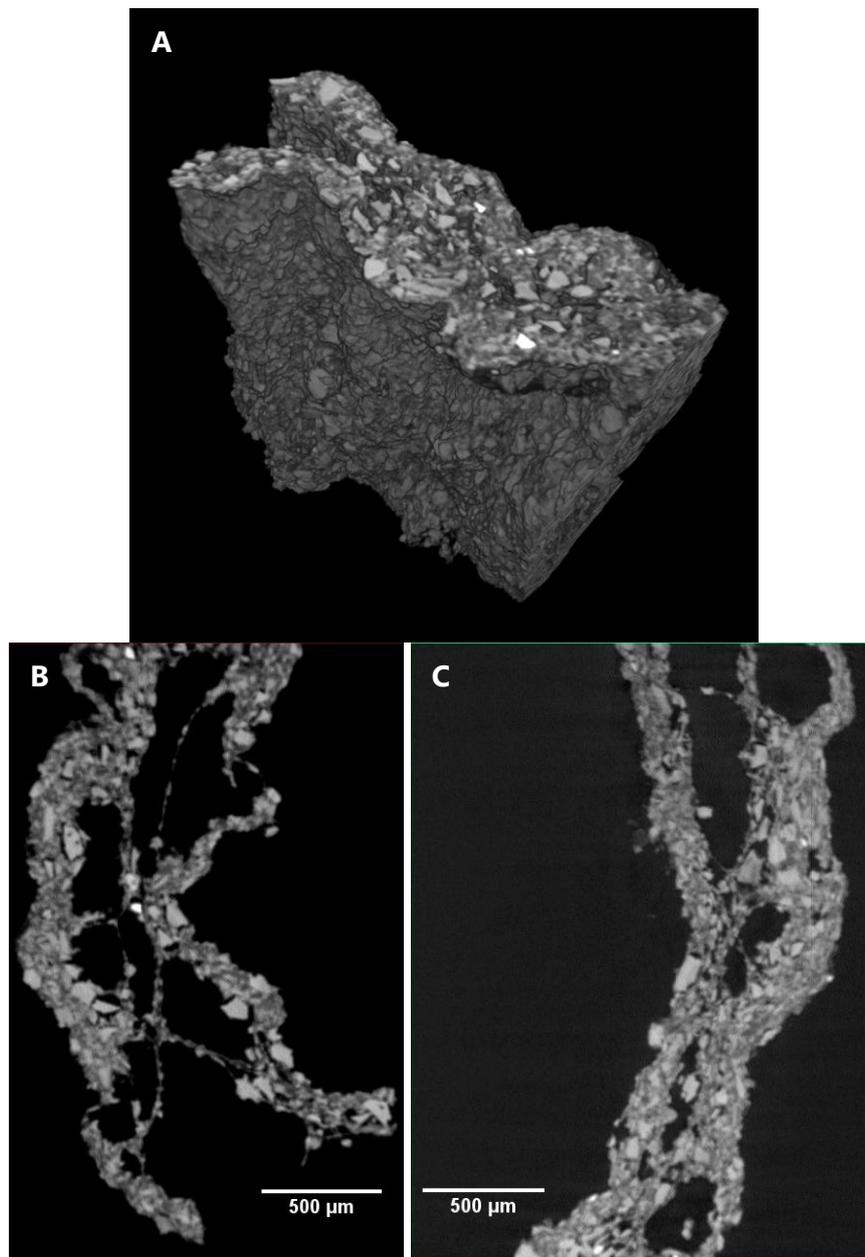


FIGURE III.3-4. Images de micro-tomographie aux rayons X d'un échantillon de biocomposite à base de poudre d'arêtes de poissons (83% w/w). (A) Vue d'ensemble en 3D du matériau, (B) Coupe 2D selon l'axe X (C) Coupe 2D selon l'axe Z.

Ces deux résultats permettent donc de supposer que l'addition de la matrice à la charge ne permet pas de créer une synergie entre les deux composés. De par sa nature majoritairement inorganique/minérale, il n'y a pas d'interactions entre la matrice et le co-produit, résultant simplement d'une addition entre ces deux composés de natures chimiques trop différentes. De plus, la formation d'une structure alvéolée semble fragiliser également l'ensemble de la

structure.

La Figure III.3-5 illustre ces conclusions.

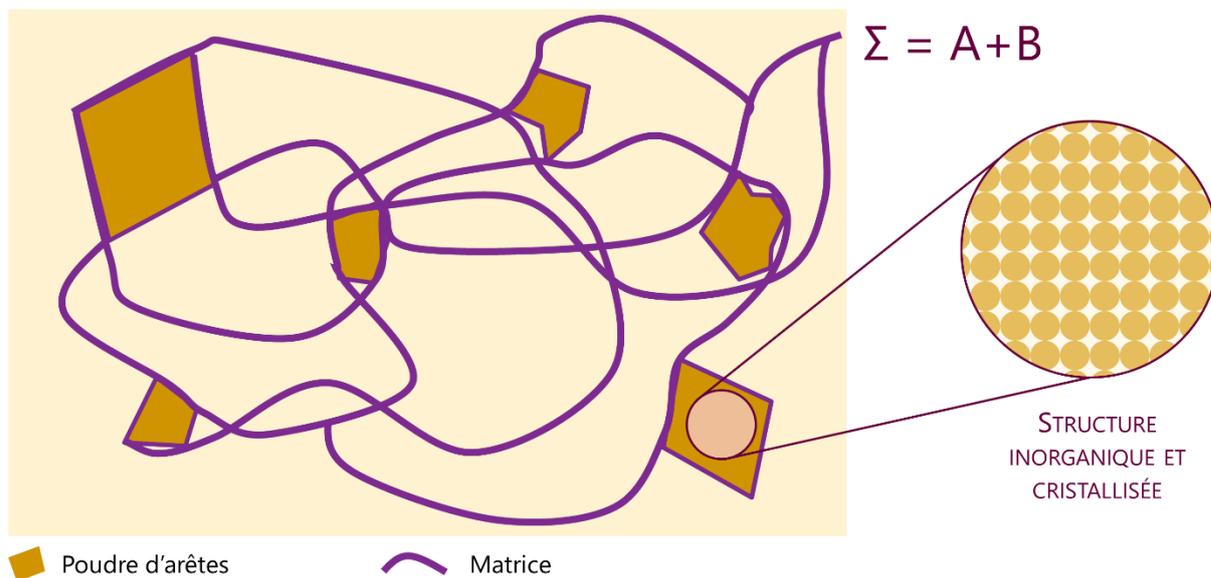


FIGURE III.3-5. Schéma de la structure microscopique d'un biocomposite de poudre d'arêtes. La somme des deux composés ne forme pas de synergie.

III.3.2 Drêche de pommes

III.3.2.1 Profil granulométrique des poudres

La drêche de pomme utilisée dans cette étude avait déjà été broyée par le fournisseur. Le tamisage à sec d'un échantillon représentatif de la drêche de pomme réduite en poudre a été effectuée à l'aide de 5 tamis. Le diamètre d'ouverture des tamis et la proportion de poudre restante dans chacun des tamis est représentée dans la Figure III.3-6.

La gamme de distribution de taille va de particules supérieures à 1000 μm jusqu'à des particules inférieures à 63 μm suivant une gaussienne. Un maximum de distribution est obtenu pour une gamme de 125 à 250 μm .

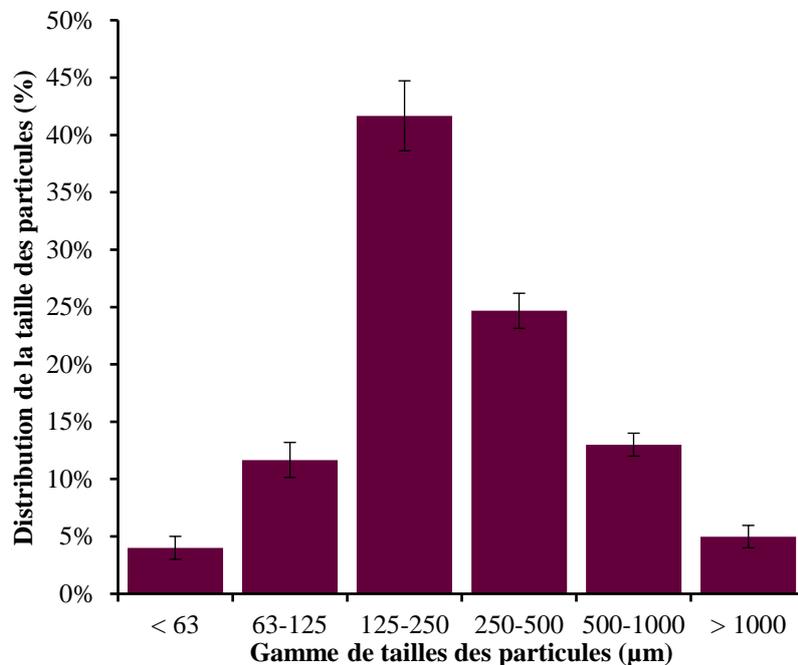


FIGURE III.3-6. Distribution en taille de la poudre de drêche de pommes par tamisage en fonction du diamètre d'ouverture du tamis (μm). Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

Les différentes morphologies des poudres de drêche de pomme en fonction de la gamme de taille sont présentées dans la Figure III.3-7. Les images au microscope optique montrent pour des poudres ayant une taille supérieure à 500 μm que les grains sont en réalité des agrégats de plusieurs parties de drêche de pomme reliées entre elle par un solide plus clair. Les particules plus petites ont des formes diverses et angulaires. Certaines particules ont une forme allongée ce qui indique que même si la taille d'une de leur face est supérieure aux ouvertures du tamis, ces particules peuvent passer à travers en fonction de l'axe dans lequel elles se trouvent lors du tamisage.

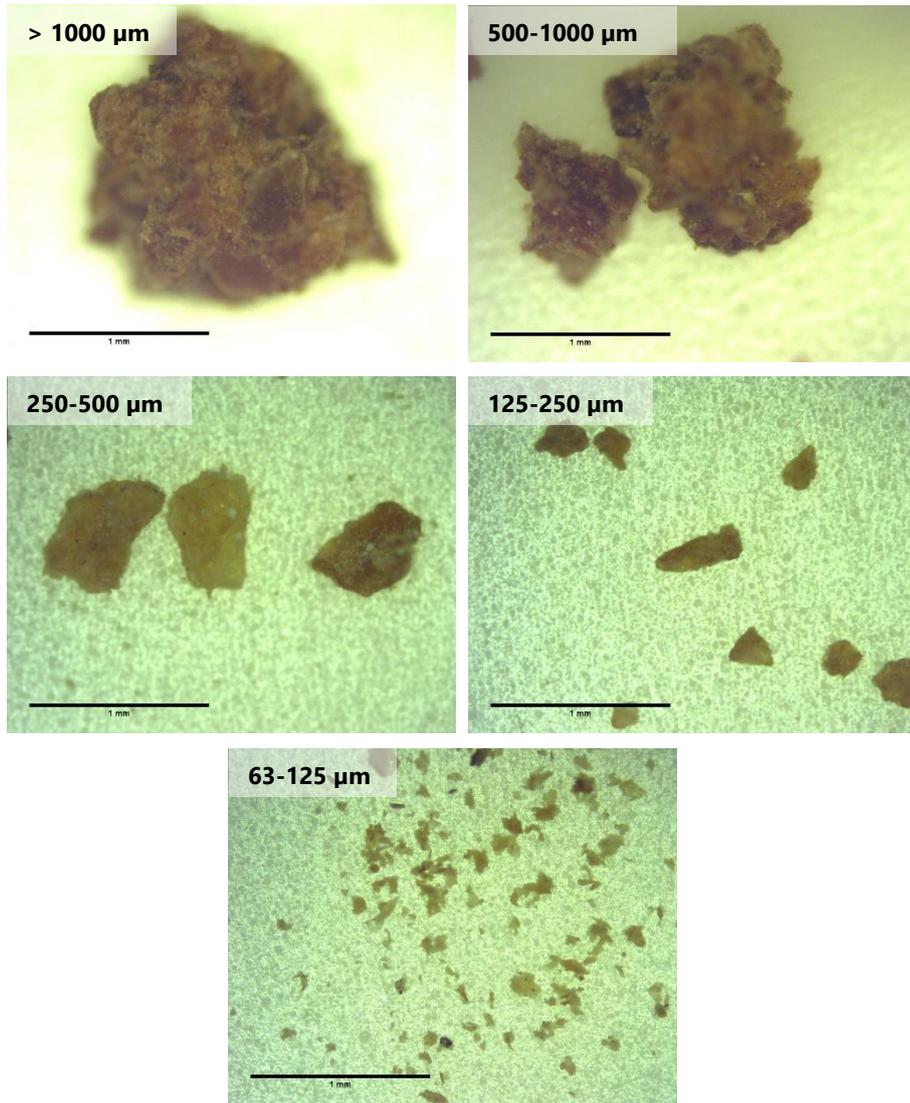


FIGURE III.3-7. Morphologie des poudres de drêche de pommes observées au microscope optique ($\times 50$) en fonction de leurs gammes de tailles.

III.3.2.2 Épaisseur et masse volumique

La Figure III.3-8 montre des exemples d'échantillons de biocomposites à base de drêche de pommes.

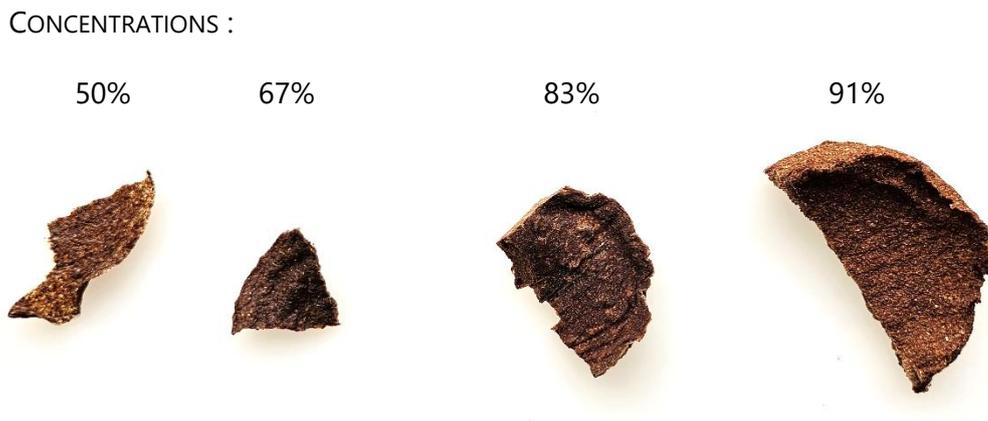


FIGURE III.3-8. Échantillons de biocomposites à différentes concentrations de drêche de pommes non tamisée.

Les épaisseurs des différents échantillons de composites réalisés à partir de drêche de pommes sont représentées dans la Figure III.3-9. Les résultats montrent une augmentation de l'épaisseur avec l'augmentation de la concentration en co-produit, pour toutes les tailles de particules testées. L'épaisseur est la plus faible pour les composites avec 50% de drêche de pommes et des particules entre 125 et 250 μm où elle atteint 1,29 mm. Ce résultat semble cohérent, les particules étant plus petites, l'épaisseur sera plus faible. L'épaisseur la plus élevée est de 7,25 mm pour l'échantillon avec une concentration de 91% de drêche de pommes et des particules non tamisées.

L'augmentation générale de l'épaisseur avec l'augmentation de la concentration en drêche de pommes peut indiquer que le mélange de κ -carraghénane et de glucomannane de konjac, constituant la matrice, a une bonne résistance pour supporter les contraintes dues aux charges ajoutées sans produire de fissure en séchant. De plus, les matériaux utilisés pour l'emballage doivent avoir une certaine épaisseur pour pouvoir être utilisée par l'utilisateur sans casser facilement (Oluwasina et al., 2018).

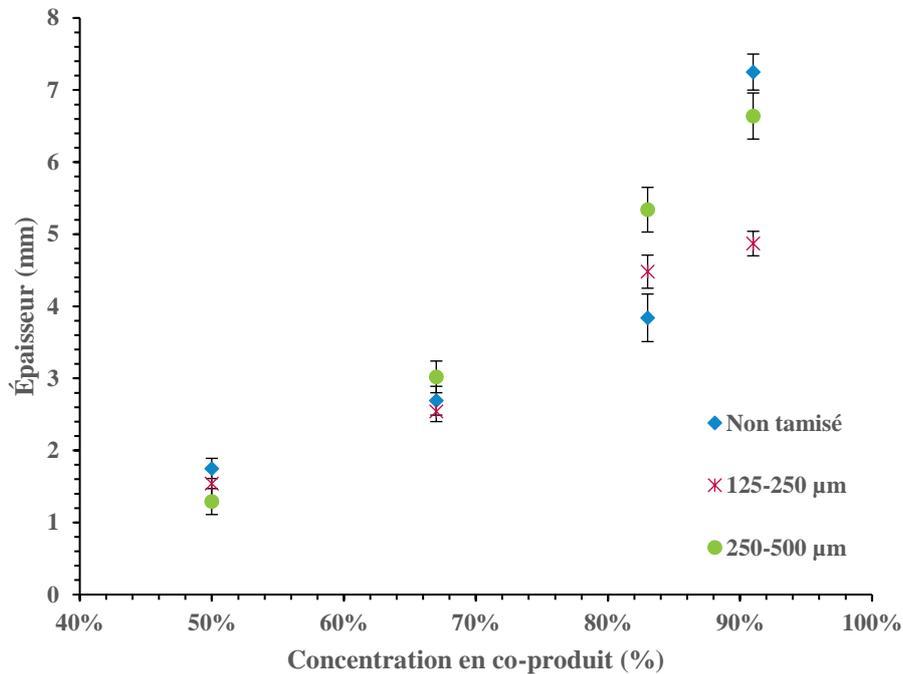


FIGURE III.3-9. Épaisseur des composites de drêche de pommes et κ -carraghénane-glucomannane de konjac à différentes concentrations de co-produits. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

Les valeurs des masses volumiques des échantillons de composites de drêche de pommes sont présentées dans la Figure III.3-10. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration en co-produit entraîne l'augmentation de la masse volumique des échantillons.

La masse volumique la plus élevée a été observée pour un échantillon de composite avec des particules de 125 à 250 μm et une concentration de 91% en composite. Entre les trois tailles de particules, cette gamme a la masse volumique la plus élevée. Ce résultat semble correspondre avec les valeurs d'épaisseur des échantillons. Le matériau le plus dense a l'épaisseur la plus faible à cette concentration.

La quantité d'eau ajoutée lors de la synthèse du composite va limiter la haute valeur de masse volumique. L'augmentation de la teneur en eau au départ va entraîner la formation de pores dans tout le matériau, ce qui va réduire la masse volumique des composites. De plus, la vitesse de séchage et la pression va également jouer un rôle dans la densité du matériau. Plus l'eau va s'évaporer rapidement, moins le matériau sera dense, laissant moins de temps à la structuration entre la matrice et les charges (Madsen et al., 2007).

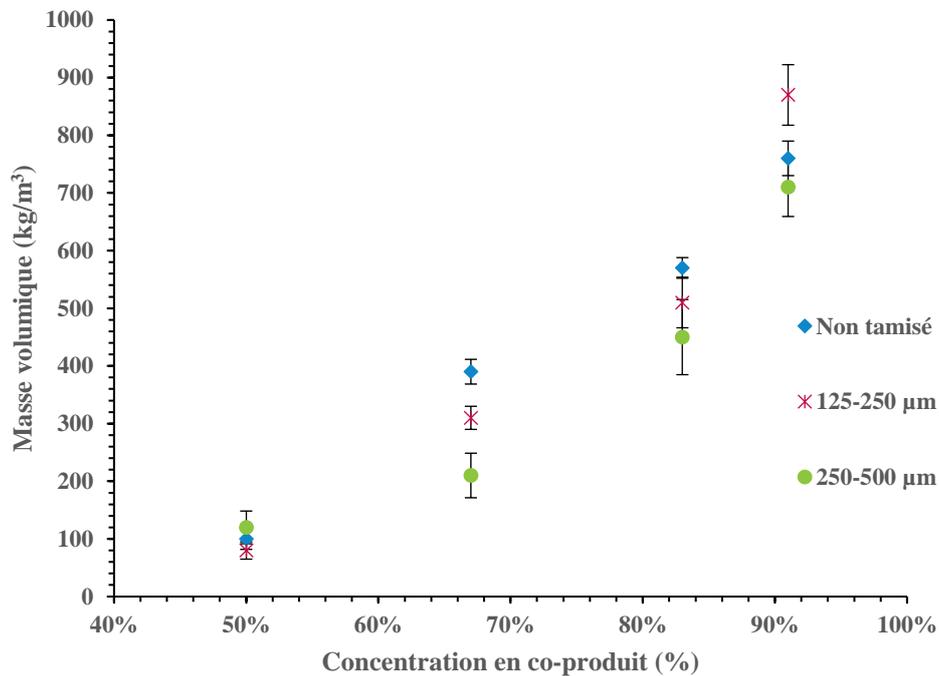


FIGURE III.3-10. Masse volumique des biocomposites de drêche de pommes en fonction de la concentration en co-produit et du tamisage. Les barres d'erreur représentent l'écart-type.

III.3.2.3 Morphologie du composite

Les observations de la structure des composites à base de drêche de pommes ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique, d'un microscope électronique à balayage et d'un tomographe à rayons X. Les différents objectifs de ces mesures sont tout d'abord d'observer les interactions à l'interface matrice/charge et d'étudier la distribution homogène ou non des charges dans la matrice. En outre, les composites ont également été observés pour caractériser la localisation et la proportion de pores qui sont l'un des types de défauts les plus courants dans les composites.

III.3.2.3.1 Microscopie optique

La Figure III.3-11 montre la distribution de la poudre de drêche de pommes pour un composite avec 83% de co-produit non tamisé. L'image montre une distribution homogène des particules enrobées et reliées entre elles par la matrice. Le composite semble poreux, validant l'hypothèse de la partie III.3.2.2 précédente.



FIGURE III.3-11. Image d'un composite de drêche de pomme obtenue à l'aide d'un microscope optique (grossissement $\times 240$).

III.3.2.3.2 Micro-tomographie aux rayons X

Les images de micro-tomographie aux rayons X d'un échantillon de drêche de pommes avec des particules de 125 à 250 μm et une concentration de 83% sont présentées sur la Figure III.3-12. L'image (A) montre une coupe transversale de l'échantillon. De par la nature organique des composites et du co-produit, la différence de contraste entre les deux composés n'est pas nette, bien que la structure des différents éléments permette d'émettre des hypothèses sur les différents domaines. Une grande cavité au centre et plusieurs autres espaces peu denses montrent que le matériau est bien poreux. De plus, la structure filaire indique la présence de la matrice reliant les différentes charges entre elle. Les fils observés dans les images au microscopes optiques (Figure III.3-11) peuvent être retrouvés sur l'image (C), où des liens très fins relient plusieurs parties de l'échantillon entre elles. L'image (B) montre quant à elle la présence d'éléments denses à la surface de l'échantillon. Une hypothèse qui peut être émise est la diffusion de la matrice à la surface du composé, générant une couche dense sur le matériau.

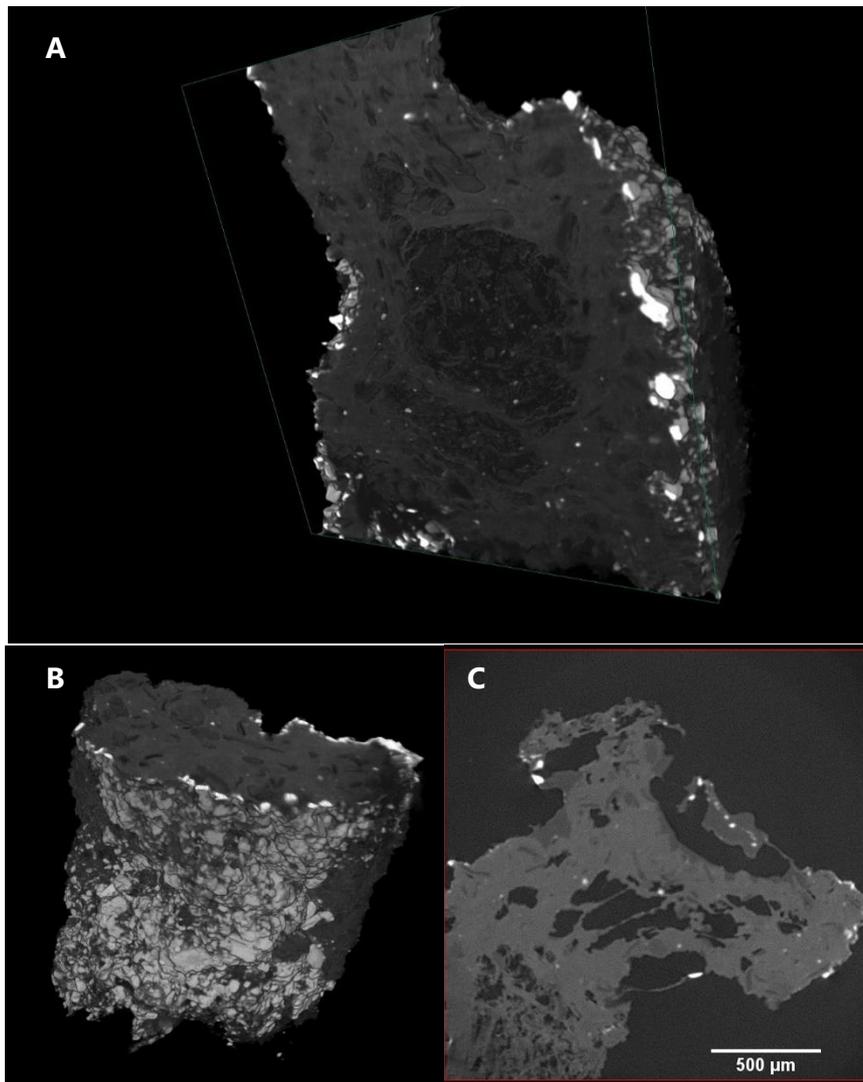


FIGURE III.3-12. Images de micro-tomographie aux rayons X d'un échantillon de drêche de pommes (83% w/w – 125-250 μm). (A) Coupe selon l'axe Z du matériau, (B) Coupe selon l'axe X (C) Image 2D d'une des coupes de l'échantillon.

III.3.2.3.3 Microscope électronique à balayage

La morphologie de la surface des composites peut être observée sur la Figure III.3-13. Les images A, B et C montrent des particules de poudre de drêche de pommes sans matrice. Plusieurs petites particules et d'autres plus grosses forment un ensemble désordonné et aggloméré avec une surface irrégulière. Les plus grosses particules sont sous forme d'écailles les unes sur les autres. Avec l'ajout de la matrice de polysaccharide, la structure semble plus homogène, comme montrée sur les images E et F. Les écailles sont plus facilement visibles et une couche plus lisse semble les relier entre elles, bien que cette couche montre parfois des

plis, comme observé précédemment sur le film seul (Figure III.2-17). L'image D montre une découpe du composite. Plusieurs pores et microfissures peuvent être observées. La présence de ces pores concorde avec les images de micro-tomographie aux rayons X (Figure III.3-12).

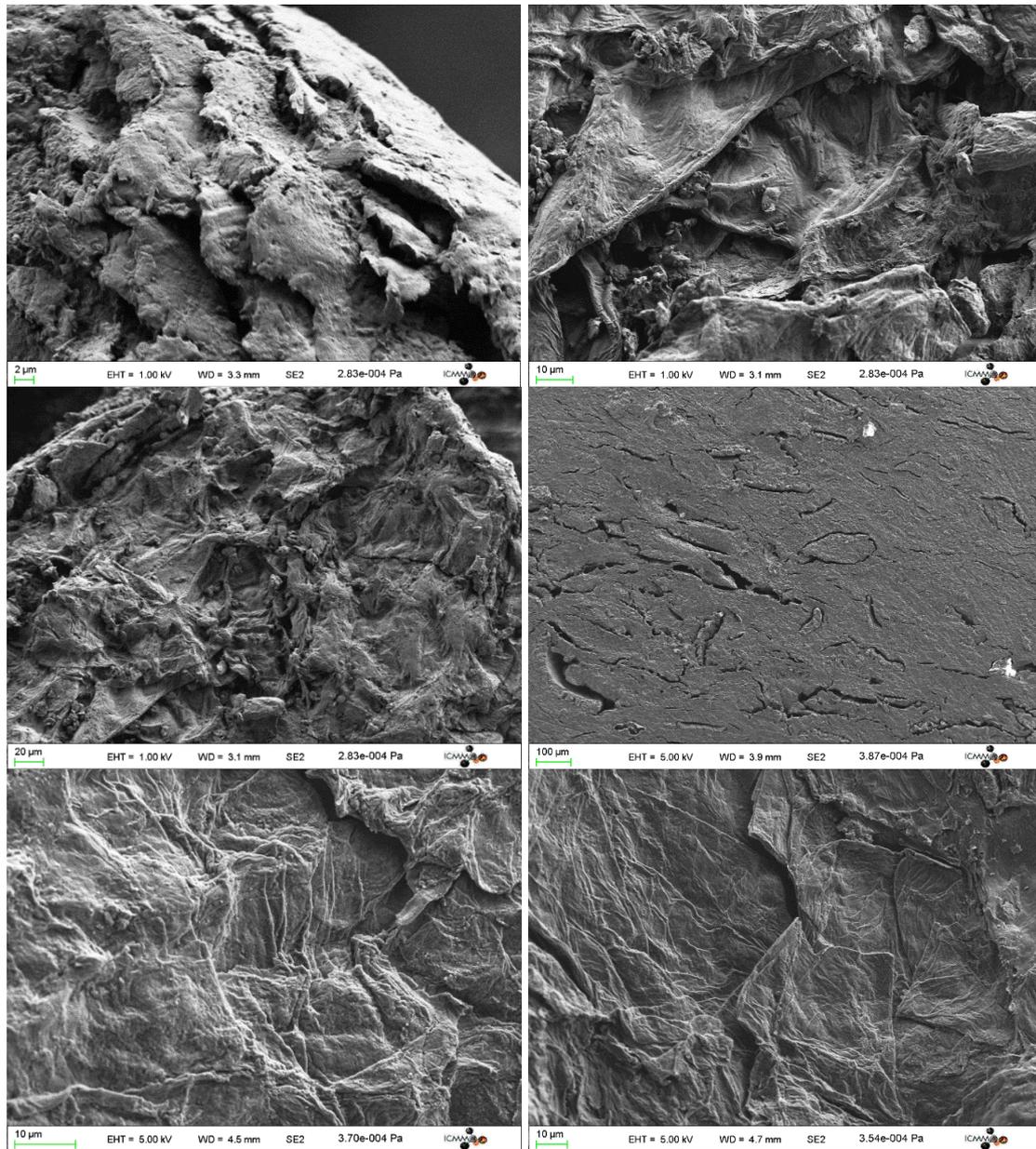


FIGURE III.3-13. Images de microscopie électronique à balayage d'un composite de drêche de pommes (83% w/w – 125-250 μ m). (A) (B) (C) Images de la poudre de drêche de pommes sans matrice, (D) (E) (F) Image de la poudre de drêche de pommes avec matrice, formant un composite. L'image (D) montre une découpe latérale du composite.

III.3.2.4 Solubilité et taux d'absorption d'eau

Dans le cas où les composites seraient utilisés en tant que couverts et assiettes jetables, la solubilité dans l'eau et le taux d'absorption d'eau sont des paramètres clés à étudier. À la différence des fibres artificielles, les biocomposites à base de fibre naturelles ont tendance à avoir une meilleure affinité à l'eau et à absorber plus d'eau, que ce soit par absorption d'eau ou captation de l'humidité ambiante (Hasan et al., 2021a). La cause de cette absorption d'eau plus élevée est due à la présence de nouveaux groupements hydrophiles comme des amines primaires (-NH₂), des hydroxyles (-OH), des carboxyles (-COOH) ou des carbonyles (-CO) (Hasan et al., 2021b). Une première étude de solubilité des drêches de pomme seules ont montré une solubilité de 41% de fibres, montrant la présence de chaînes solubles comme les pectines.

L'étude de la solubilité dans l'eau des composites en fonction de la concentration en co-produit et de la taille des particules est présentée dans la Figure III.3-14.

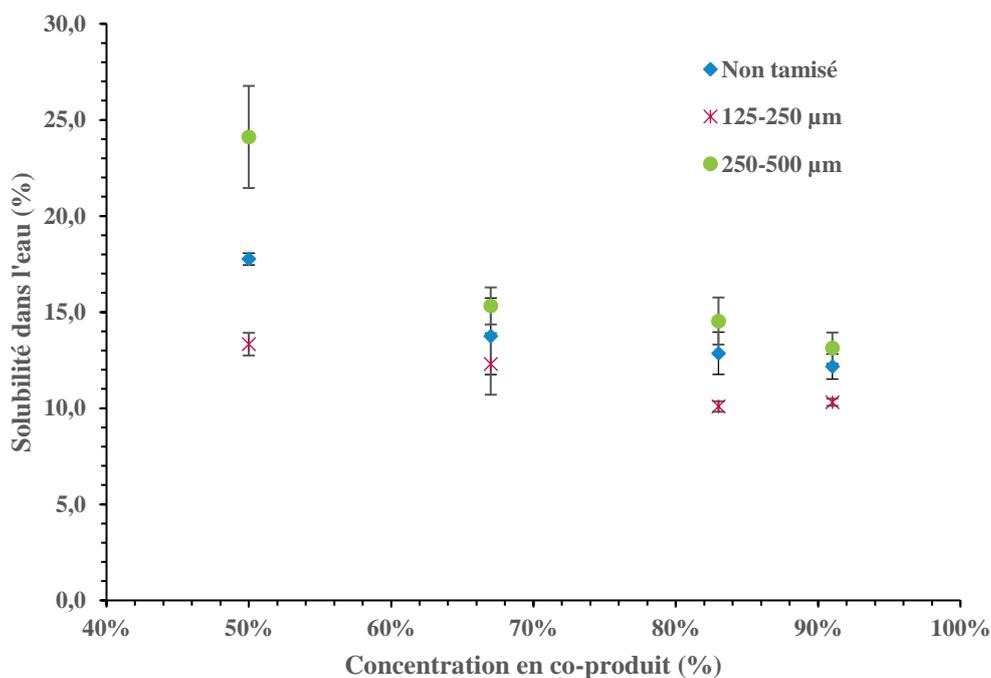


FIGURE III.3-14. Solubilité dans l'eau des biocomposites de drêche de pommes et de K6. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

La tendance générale, pour les trois tailles de particules, est la diminution de la solubilité dans l'eau lorsque la concentration en co-produit augmente. Pour des concentrations minimales de co-produit, soit 50%, la solubilité maximale de 24,1% correspond aux particules entre 250 et 500 µm et la solubilité minimale de 13,3% correspond aux particules entre 125 et 250 µm. De

même pour les concentrations maximales de 91% de co-produit, la solubilité maximale correspond aux plus grosses particules et la solubilité minimale aux plus petites. Ces résultats sont totalement en accord avec les résultats obtenus pour les masses volumiques (Figure III.3-10). Les composites les plus compacts laissent moins de place aux molécules d'eau pour entrer et diffuser dans le matériau et donc solubiliser la matrice et les particules solubles restantes sur les fibres. De manière générale, l'ajout de drêche de pommes à la matrice fait baisser la solubilité du mélange κ -carraghénane-konjac (Solubilité minimale de 18,1% (Figure III.2-9)).

La Figure III.3-15 présente l'étude du taux de reprise en eau des composites de drêche de pommes.

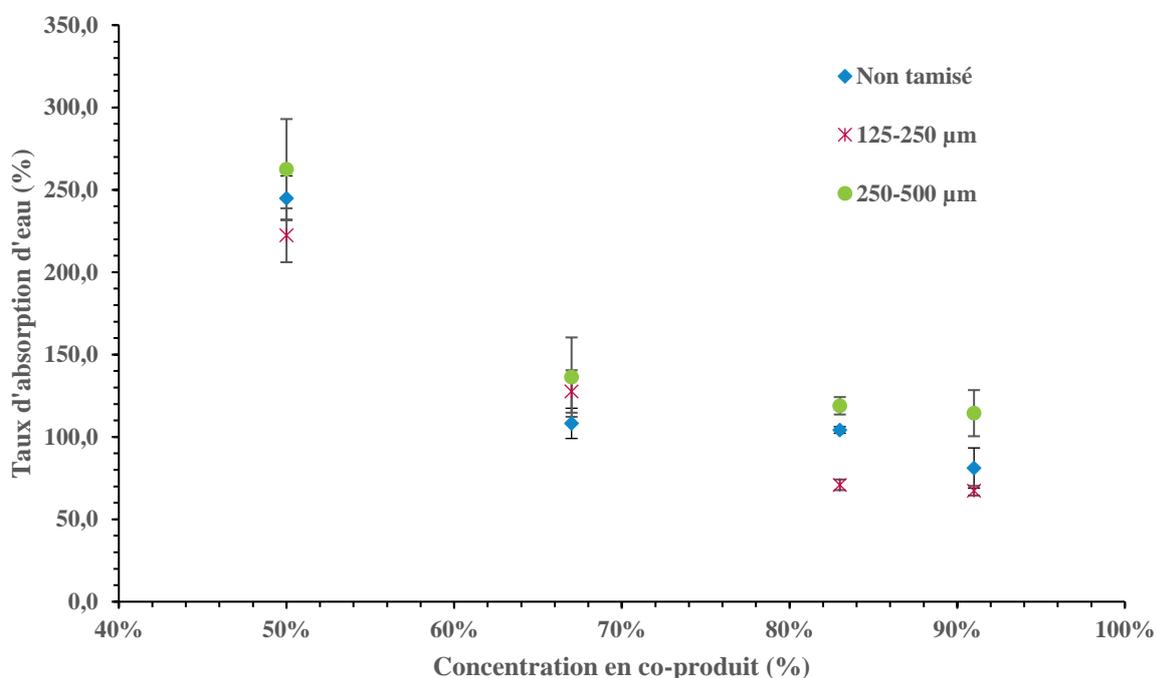


FIGURE III.3-15. Taux de reprise en eau des biocomposites de drêche de pommes et de K6. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

Comme pour la solubilité, la tendance générale est la diminution de taux d'absorption d'eau avec l'augmentation de la concentration en co-produit. Le taux maximum d'absorption d'eau à faible concentration de co-produit (50%) est d'environ 260% pour les plus grosses particules (250-500 µm) contre une valeur minimale de 222% pour les plus petites (125-250µm). De la même manière, pour de plus grandes concentrations en co-produits (91%) la valeur maximale est de 114%, correspondant aux particules entre 250 et 500 µm et la valeur minimale est de 67% pour les particules entre 125 et 250 µm. De la même façon que pour la solubilité, plus on

ajoute de charges moins le composé a d'interactions avec l'eau. La valeur minimale de taux d'absorption d'eau pour les films seuls était d'environ 1000% (Figure III.2-8). L'ajout de la même quantité de co-produit (ratio 1:1) divise cette valeur par quatre. Cette tendance a été observée dans plusieurs études pour d'autres fibres incorporées à une matrice (Hasan et al., 2022; Njoku et al., 2019; Vinod et al., 2021).

L'étude de la teneur en eau dans les composites de drêche de pommes est présentée dans la Figure III.3-16. Deux tendances sont observables avec ces résultats.

À concentrations égales, par exemple 50%, la teneur en eau minimale est de 3,40% pour les plus petites particules contre 4,29% pour les plus grande, soit presque 1% de plus. Les particules non tamisées se situent entre les deux valeurs à 3,69%. Cette allure est la même pour toutes les concentrations étudiées. Cette différence permet d'émettre une première conclusion : plus la taille des particules est petite, plus la teneur en eau du composite sera faible.

La deuxième tendance montre qu'un minimum de teneur en eau est atteint à une concentration de 83% pour toutes les tailles de particules (2,42%, 2,14% et 2,20% pour des particules non tamisées, entre 125 et 250 μm et entre 250 et 500 μm , respectivement). Plusieurs mécanismes parallèles peuvent entrer en jeu pour expliquer ce comportement. L'eau peut être absorbée par chaque particule grâce à leur nature hydrophile, du fait de leur composition. D'autres régions contenant des microfissures à l'interface entre les charges et la matrice peuvent retenir de l'eau. Encore d'autres zones poreuses peuvent être formées à cause de l'évaporation de l'eau lors du séchage. Les plus grandes particules présentent une plus grande mouillabilité du fait de leur porosité, comme montrée dans la Figure III.3-7.A. De plus étant donné la taille des particules, les connexions matrice-charge risquent de former davantage de fissures et de porosité du fait du recouvrement incomplet des polymères sur ces particules (Tajvidi and Azad, 2009). De la même manière, à une certaine concentration, le ratio de particules sera trop élevé et l'interface entre matrice et charge va former des fissures et de la porosité.

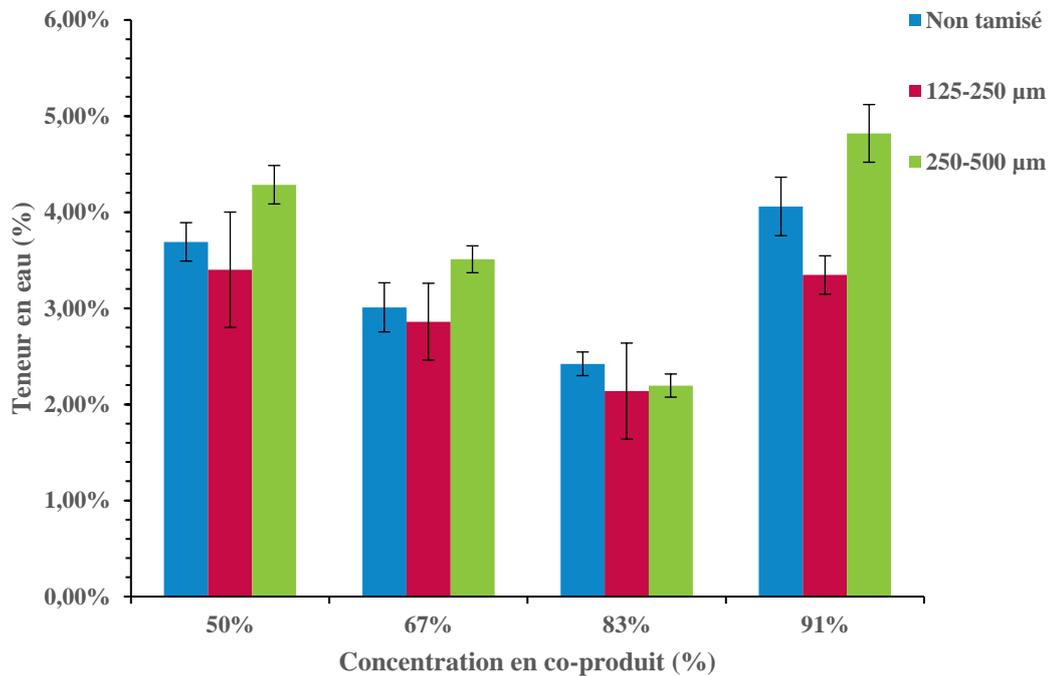


FIGURE III.3-16. Teneur en eau des composites de drêche de pommes en fonction de la concentration en co-produit et de la gamme de taille des particules. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

III.3.2.5 Propriétés mécaniques

L'incorporation de charges peut modifier les propriétés mécaniques des polymères selon plusieurs paramètres, comme la taille des particules, la concentration en charges ou encore la forme des co-produits ajoutés (Fu et al., 2008). La résistance maximale qu'un composite peut supporter sous une charge dépend principalement du transfert de force entre la matrice et les particules. Dans les composites, si les particules sont mal reliées entre elles, elles risquent de se décoller et céder sous la charge. En conséquence, lorsque la concentration en co-produit augmente, une diminution de la force nécessaire pour rompre le matériau devrait être observée.

La Figure III.3-17, la Figure III.3-18 et la Figure III.3-19 montrent respectivement le module de flexion des échantillons de composite de drêche de pommes, la résistance maximale à la flexion avant la rupture et la déformation des échantillons selon un test de flexion en trois points.

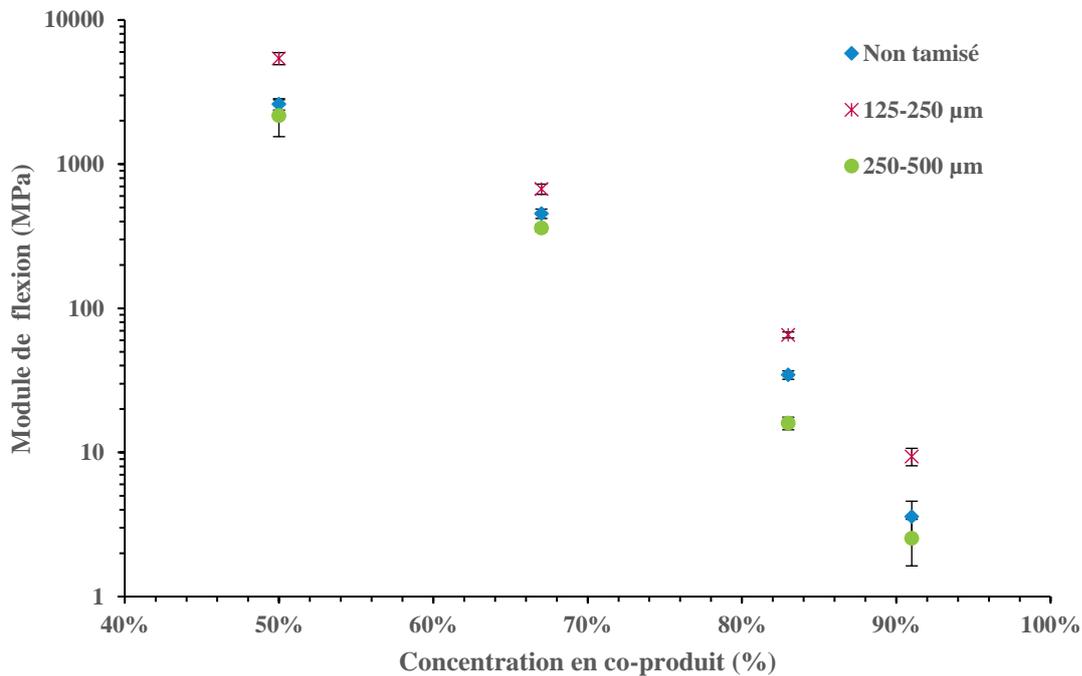


FIGURE III.3-17. Module de flexion des biocomposites en fonction de la concentration et de la taille des particules de drêche de pommes. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

Comme le montre la Figure III.3-17, le module de flexion des composites varie grandement en fonction de la taille des particules et de la concentration en co-produit. Les valeurs vont de 5400 à 2,5 MPa. Il est clair qu'en augmentant la proportion de co-produit dans la matrice, le module de flexion diminue grandement. De la même manière et comme observé dans les sections précédentes, pour une même concentration les plus grosses particules montrent un module de flexion plus faible que les particules plus petites. Les particules non tamisées montrent des valeurs de module de flexion situées entre ces deux valeurs.

La Figure III.3-18 compare les résistances maximales en flexion des composites de drêche de pommes. Là encore, pour une même concentration, les composites avec des particules ayant un diamètre entre 125 et 250 µm montrent des valeurs plus élevées que les échantillons avec des particules entre 250 et 500 µm. Les valeurs pour les particules non tamisées sont encore une fois situées entre les valeurs des deux gammes de tamisage. Bien que la résistance maximale tende à diminuer pour lorsque les valeurs de concentrations augmentent jusqu'à 83%, les échantillons avec une concentration de 91% ont tous montré une augmentation de résistance.

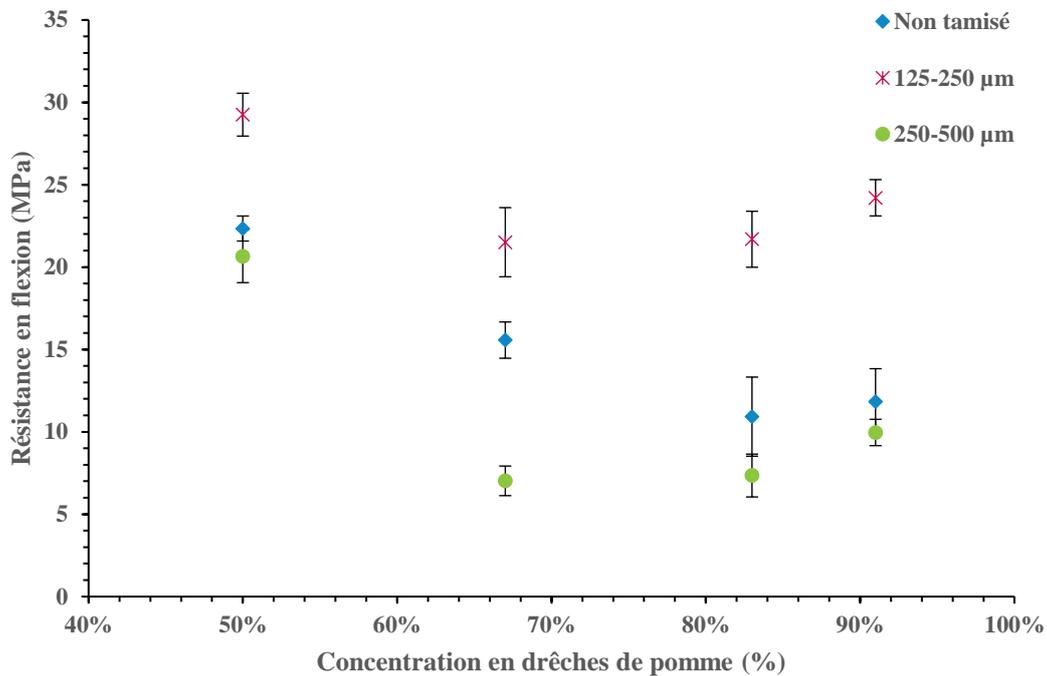


FIGURE III.3-18. Résistance en flexion des biocomposites en fonction de la concentration et de la taille des particules de drêche de pommes. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

Les déformations des échantillons au maximum de résistance sont présentées dans la Figure III.3-19. Pour les composites avec des particules de 125 à 250 µm, les déformations sont plus élevées que celles des composites avec des particules non tamisées et entre 250 et 500 µm. Cette étude montre également qu'en augmentant la concentration en co-produit dans les composites, les matériaux se déforment de moins en moins avant de rompre.

De manière générale, plus les composites sont formés avec des particules de petites tailles, plus la résistance en flexion est améliorée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Adefisan et al. (2019) qui a montré que la résistance maximale en flexion augmentait avec la diminution de la taille des particules de bambou dans une matrice de polyéthylène à haute densité. Adefisan et al. (2019) ont également montré que le module de flexion diminuait avec l'augmentation de la taille des particules comme montré dans cette étude. Un dernier point est la déformation du matériau qui tend à diminuer avec l'augmentation de la concentration en co-produit. Les particules plus petites forment un matériau plus dense et donc plus résistant aux différentes déformations mécaniques qui lui sont appliquées.

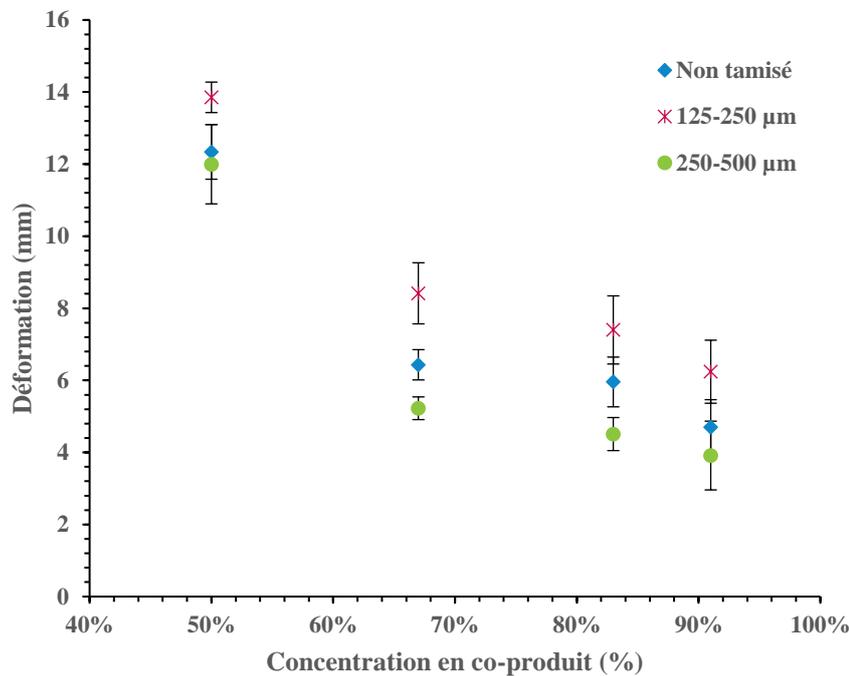


FIGURE III.3-19. Déformation des échantillons à la résistance maximale en flexion en fonction de la concentration et de la taille des particules de drêche de pommes. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

III.3.2.6 Conclusion sur les biocomposites de drêche de pommes.

Les analyses effectuées sur les biocomposites à base de drêche de pommes nous ont permis de déterminer un point optimal en termes de structure mécanique et d'affinité à l'eau.

Nous avons démontré que la concentration et la taille des particules optimales en drêche de pommes semblent être de 83% avec des particules entre 125 et 250 µm. En effet, avec ces paramètres, les biocomposites montraient la plus faible teneur en eau ainsi qu'une solubilité dans l'eau et un taux de réabsorption d'eau minimaux. Les propriétés mécaniques n'ont pas montré de point optimal avec ces paramètres, mais le matériau montre tout de même une résistance avant de rompre.

D'un point de vue structurel, les drêches de pommes semblent former des interactions avec la matrice comme l'ont montrées les analyses au microscope électronique à balayage et à la microtomographie aux rayons X. Ces interactions proviennent probablement des polymères organiques présents dans les drêches de pommes, formant des liens avec la matrice comme montré sur la Figure III.3-20. Ces liens permettent une synergie entre la matrice et la charge. Le résumé de l'étude est présenté dans la Figure III.3-21.

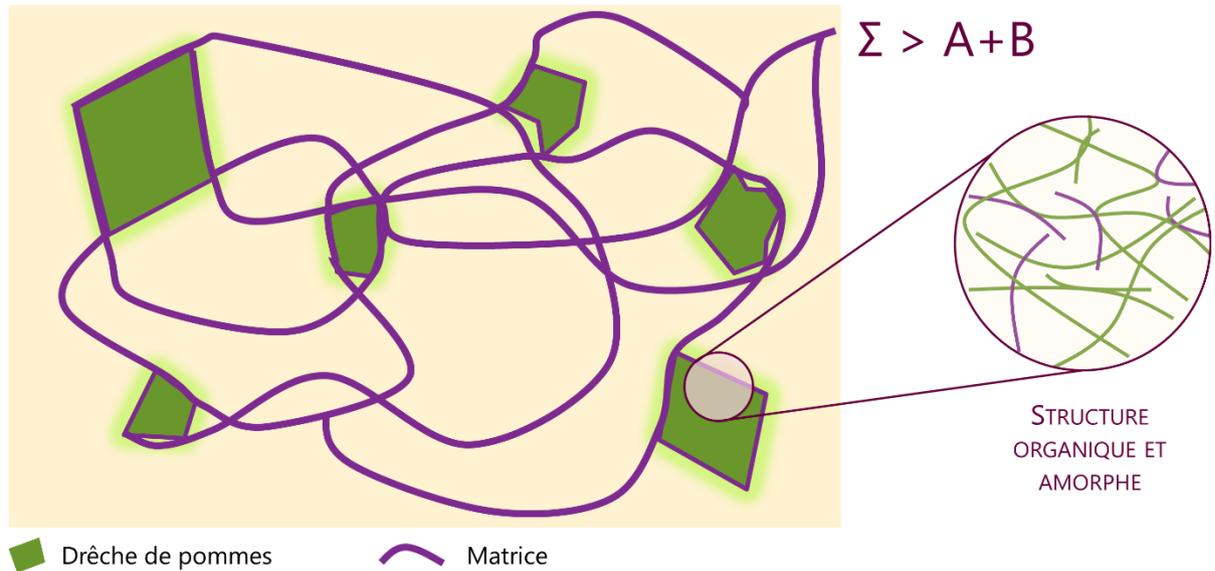


FIGURE III.3-20. Représentation schématique de la structure microscopique d'un biocomposite à base de drêche de pommes. La somme des deux composés forme une synergie.

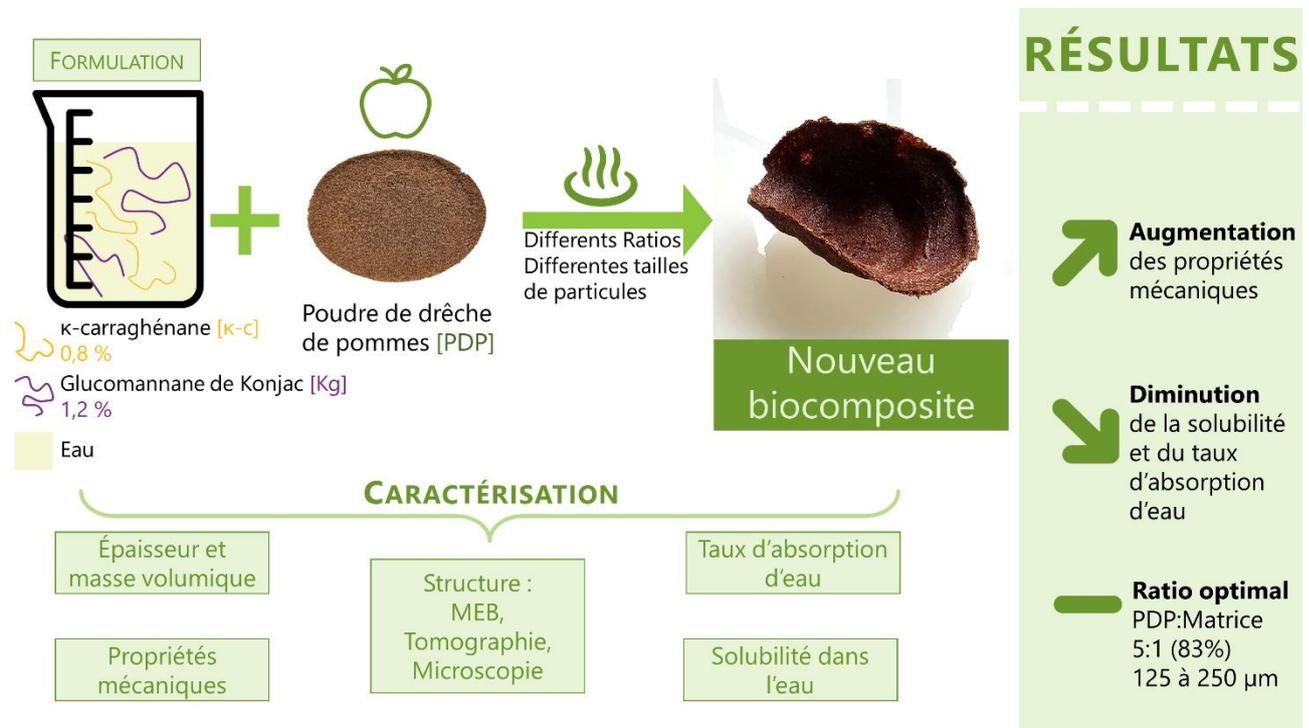


FIGURE III.3-21. Résumé de l'étude sur les biocomposites à base de drêche de pommes.

III.3.3 Poudre de cosse de cacao

III.3.3.1 Profil granulométrique des poudres

Avant de tamiser les cosses de cacao, celles-ci ont été broyées comme décrit dans la méthode présentée dans la section II.2.3.2. Les poudres ont été tamisées à l'aide de 5 tamis de diamètres d'ouverture différents. Les résultats du profil granulométrique de la poudre sont présentés dans la Figure III.3-22.

Contrairement à la drêche de pommes, les particules de cosses de cacao sont globalement plus grosses. La distribution suit une gaussienne avec environ 40% des particules qui se situent entre 500 et 1000 μm . Le reste des particules se partage entre 250 et 500 μm et entre 125 et 250 μm . Bien que la gamme de particules de taille supérieure à 1000 μm représente plus de 30% de la distribution totale, elle ne sera pas utilisée pour la suite de l'étude. En effet, des tests qualitatifs préliminaires ont montré que des particules trop grosses présentaient un matériau friable et peu manipulable.

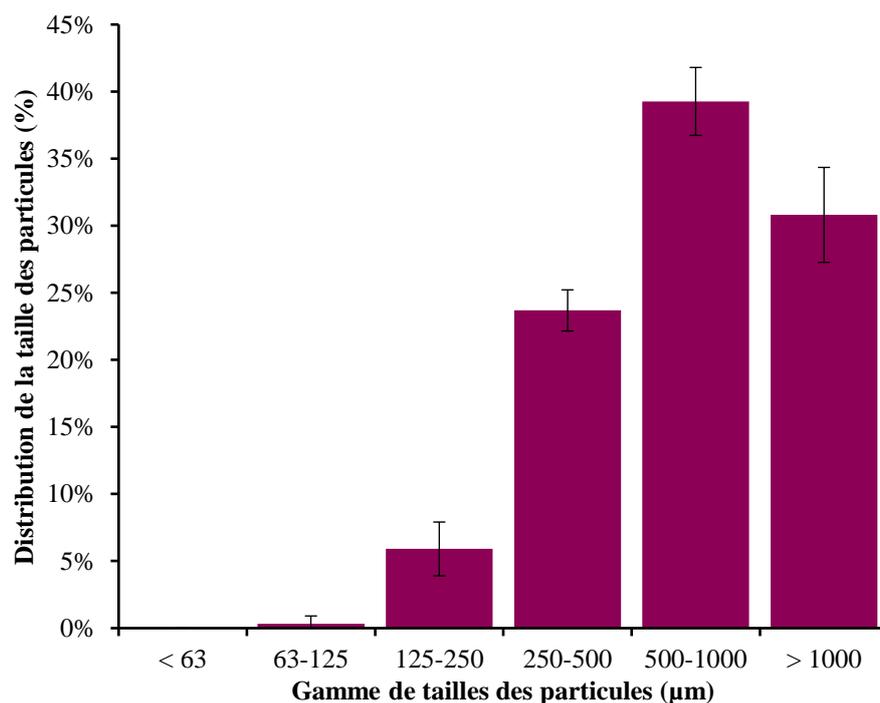


FIGURE III.3-22. Distribution en taille de la poudre de cosses de cacao par tamisage en fonction du diamètre d'ouverture du tamis (μm). Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

La Figure III.3-23 présente les morphologies des poudres de cosses de cacao en fonction de la gamme tamisée observées par microscopie optique. Les images obtenues montrent que les particules de grandes tailles ($> 500\mu\text{m}$) forment des objets en trois dimensions irréguliers et compacts. À partir de la gamme de taille entre 250 et 500 μm , les particules semblent plus friables. Pour les tailles en dessous de 250 μm , les structures sont moins denses et les particules montrent plusieurs fragments distincts. Les particules tendent à s'agréger lorsqu'elles sont plus petites.

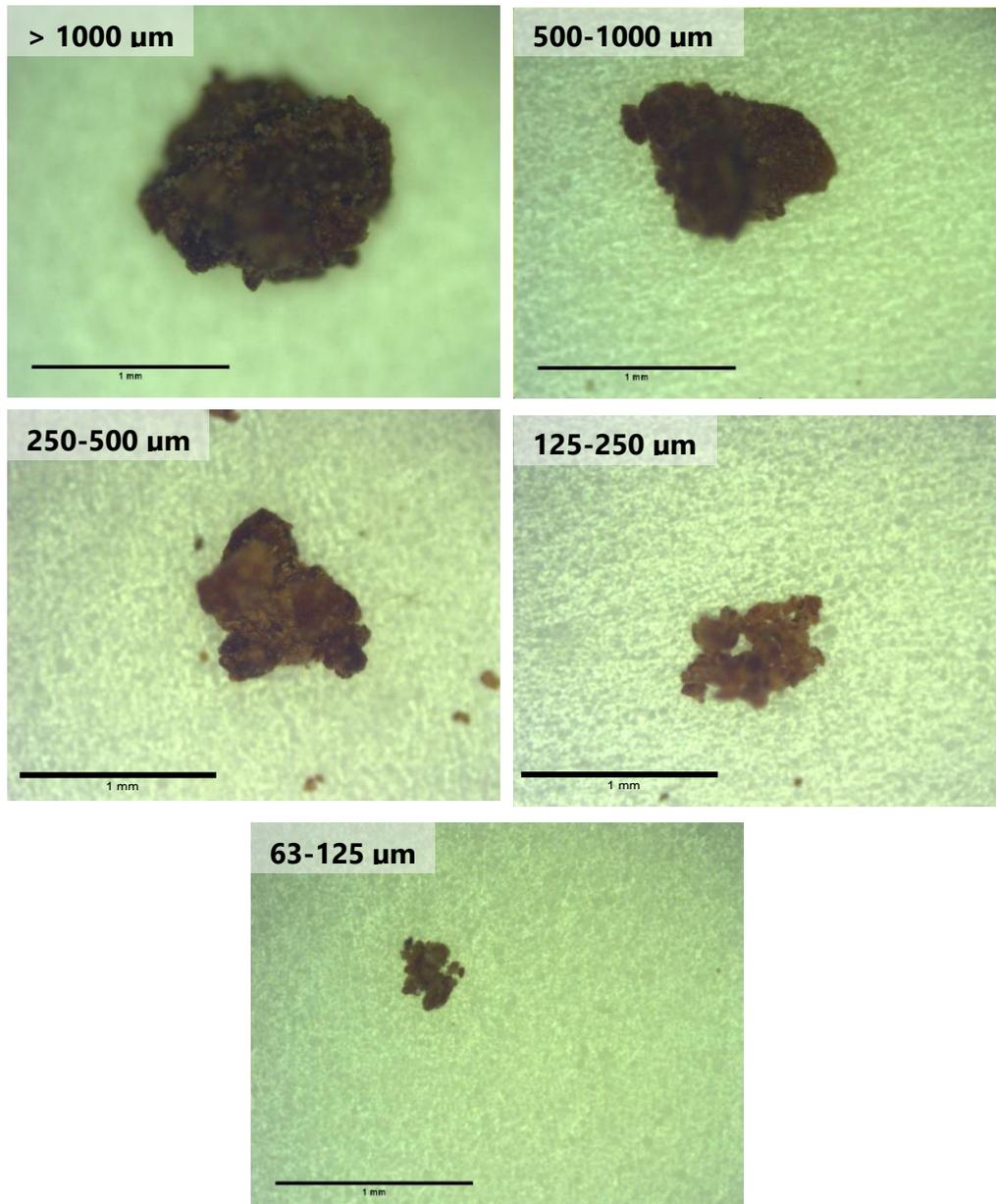


FIGURE III.3-23. Morphologie des poudres de cosses de cacao observées au microscope optique ($\times 50$) en fonction de leurs gammes de tailles.

III.3.3.2 Épaisseur et masse volumique

La Figure III.3-24 montre des exemples d'échantillons de biocomposites à base de cosses de cacao.

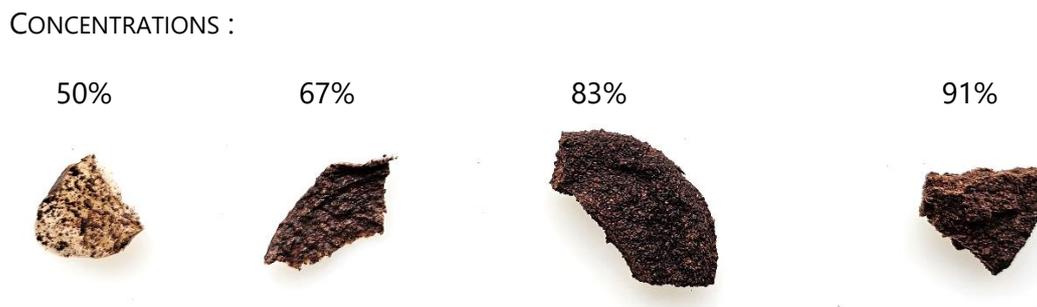


FIGURE III.3-24. *Échantillons de biocomposites à différentes concentrations de poudre de cosses de cacao non tamisées.*

Les mesures d'épaisseur des différents échantillons de composites de cosses de cacao sont présentées dans la Figure III.3-25. Pour des concentrations minimales de 50% et maximales de 91%, les quatre gammes de tailles semblent se rejoindre, d'une part à 1 mm pour une concentration de 50% et d'autre part vers 6 mm pour une concentration de 91%. En augmentant la concentration en co-produit, l'épaisseur générale des échantillons augmente linéairement jusqu'à 83%.

Pour une même concentration en co-produit, l'épaisseur la plus grande est pour les particules entre 500 et 1000 μm , viennent ensuite les particules entre 250 et 500 μm , puis les particules non tamisées et finalement les particules entre 125 et 250 μm . Comme pour la drêche de pomme, les résultats semblent cohérents avec la gamme de taille des particules. Les poudres les plus fines forment des matériaux moins épais que les poudres de taille plus grandes.

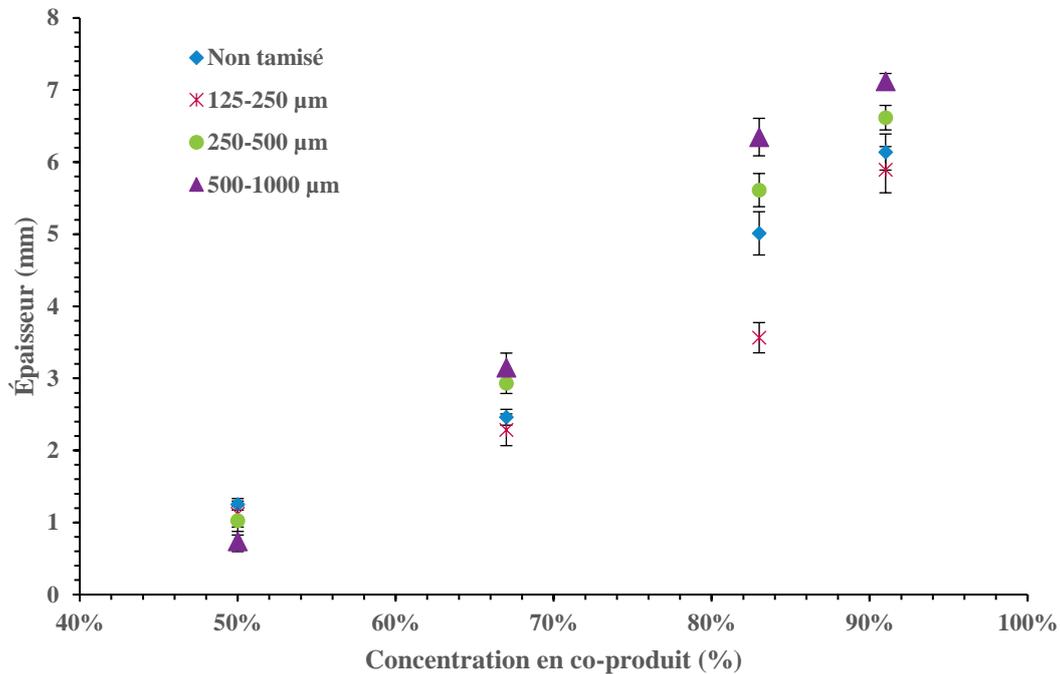


FIGURE III.3-25. Épaisseur des composites de cosses de cacao et κ -carraghénane-glucomannane de konjac à différentes concentrations de co-produits. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

La Figure III.3-26 montre les masses volumiques des échantillons de biocomposites de cosse de cacao. L'allure générale de chaque gamme de particules montre une augmentation de la masse volumique lorsque la concentration en co-produit augmente. De la même manière que pour l'épaisseur, pour une même concentration, la masse volumique la plus faible correspond aux particules entre 500 et 1000 μm , puis les particules entre 250 et 500 μm , ensuite les particules non tamisées et enfin les plus petites particules entre 125 et 250 μm .

Augmenter la taille des particules va donc diminuer la masse volumique des matériaux. Les grosses particules étant irrégulières et compactes, elles ne se déformeront pas dans la matrice et vont donc créer des pores dans le composite. Les petites particules vont probablement se désagréger une fois en solution et se répartir plus uniformément au niveau microstructural, formant un matériau plus compact.

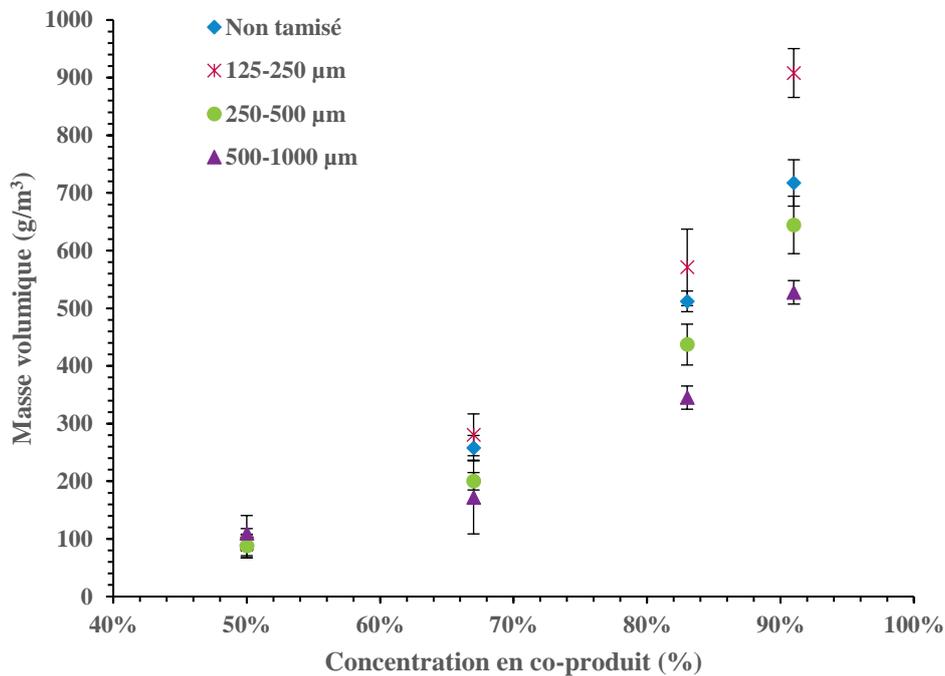


FIGURE III.3-26. Masse volumique des biocomposites de cosse de cacao en fonction de la concentration en co-produit et du tamisage. Les barres d'erreur représentent l'écart-type.

III.3.3.3 Morphologie du composite

Comme pour la drêche de pomme, la macro et la microstructure des composites a été analysée par microscopie optique, par microscopie électronique à balayage et par micro-tomographie aux rayons X.

III.3.3.3.1 Microscopie optique

La Figure III.3-27 montre la surface d'un composite réalisé à partir de cosses de cacao pour une concentration de 83% et une gamme de particules de 250 à 500 µm. L'image montre une surface homogène et aucune porosité apparente. La structure apparaît dense et compacte avec des particules aléatoirement intégrées à la matrice. Il conviendrait alors d'observer l'intérieur du composite pour observer la porosité éventuelle.



FIGURE III.3-27. Image d'un composite de cosses de cacao obtenue à l'aide d'un microscope optique (grossissement $\times 240$).

III.3.3.3.2 Micro-tomographie aux rayons X

Le même type d'échantillon, c'est-à-dire 83% de co-produit avec une gamme de particule allant de 250 à 500 μm , a été analysé par micro-tomographie aux rayons X. La projection en trois dimensions des images obtenues est montrée dans la Figure III.3-28. L'image (A) montre une vue générale du matériau. D'un point de vue général, l'échantillon semble être formé de grandes plaques alignées selon différents axes. L'image (B) montre une vue de coupe du matériau. Les plaques sont plus facilement visibles et un espace est disponible entre elles, créant une porosité. La forme de ces plaques permet clairement de différencier la matrice de la charge, bien que le contraste entre les deux ne soit pas clair. De plus, une structure filaire reliant les différentes plaques entre elles, comme observée pour la drêche de pomme, est visible sur l'image (C) en deux dimensions. Dans les trois images, des zones blanches plus denses, qui absorbent plus les rayons X, sont présentes mais ne sont pas identifiables.

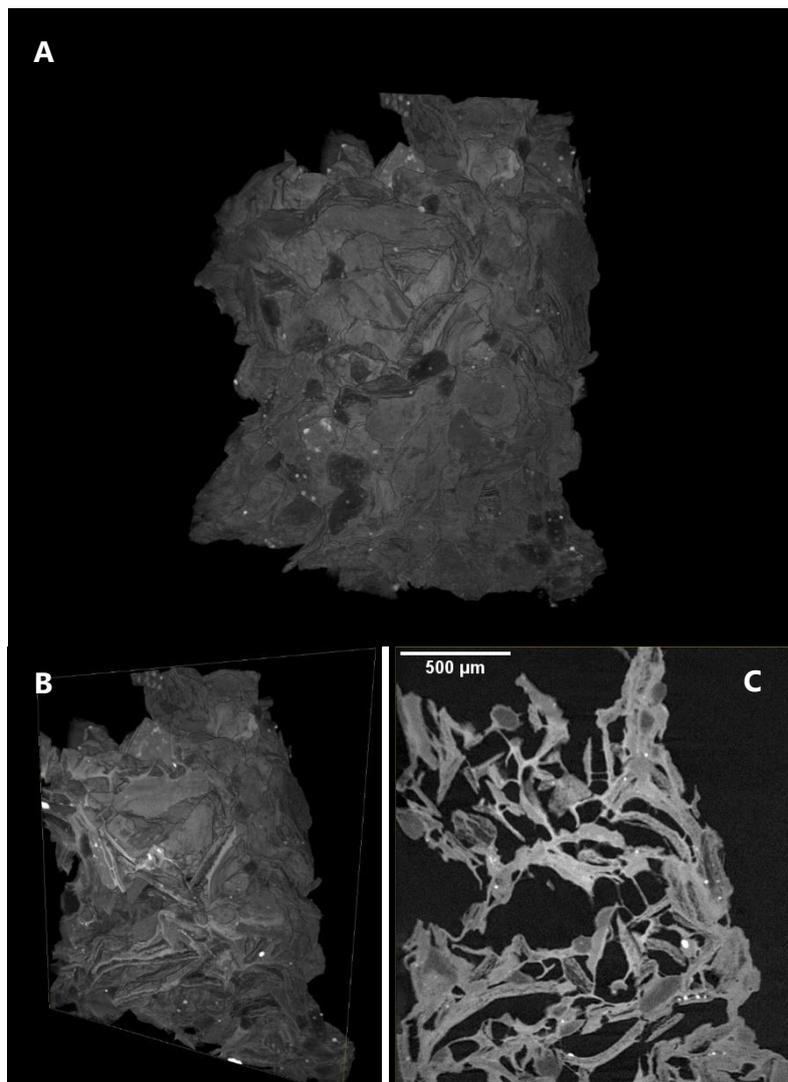


FIGURE III.3-28. Images de micro-tomographie aux rayons X d'un échantillon de composite de cosses de cacao (83% w/w – 250-500 μm). (A) Projection 3D du matériau, (B) Coupe selon l'axe Z (C) Image 2D d'une des coupes de l'échantillon.

III.3.3.3.3 Microscopie électronique à balayage

L'étude de la surface des composites de cosse de cacao a été effectuée par microscopie électronique à balayage. Les images sont montrées dans la Figure III.3-29.

Les images A, B et C montrent la surface des poudres de cosses de cacao sans ajout de matrice. Plusieurs formes de particules très hétérogènes peuvent être observées. Des formes sphériques peuvent montrer la présence d'éclats ou de poussières liées au broyage. Des plaques sont également visibles, notamment sur l'image C. D'autres particules sous forme de ressort sont présentes partout sur la surface. Les particules ne semblent pas être organisées. Avec l'ajout

de la matrice, la surface se recouvre de polymère, comme observé sur l'image D. La surface semble donc plus uniforme et cohésive. Les images E et F montrent des découpes latérales du composite. Des pores sont observables et forment des cavités pouvant accueillir de l'eau. Les particules sous forme de ressorts engendrent également de la porosité. Les particules sont cependant bien dispersées et liées entre elles. Alors que macroscopiquement elles semblent être organisées en feuillets, les particules, à l'échelle microscopique, n'ont pas d'ordre défini.

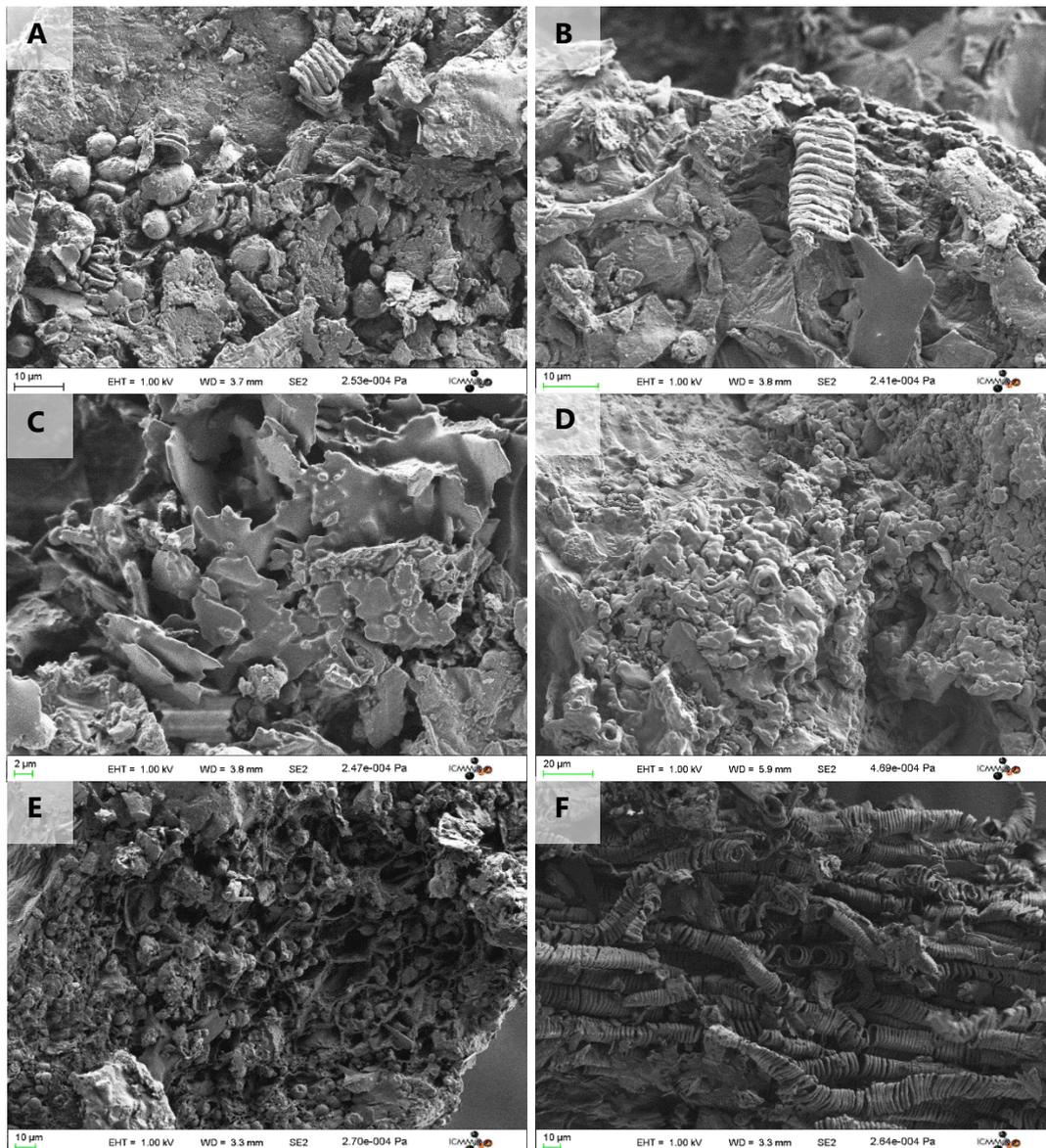


FIGURE III.3-29. Images de microscopie électronique à balayage d'un composite de cosses de cacao (83% w/w – 250-500 μm). (A) (B) (C) Images de la poudre de cosses de cacao sans matrice, (D) Image de la poudre de cosses de cacao avec matrice, formant un composite. Les images (E) et (F) montrent des découpes latérales du composite.

III.3.3.4 Solubilité et taux d'absorption d'eau

La solubilité dans l'eau des films est présentée dans la Figure III.3-30. Les valeurs de solubilité dans l'eau tendent à diminuer lorsque la concentration en co-produit augmente. La valeur maximale de solubilité est d'environ 29% pour des particules entre 500 et 1000 μm et une concentration de 50% et la valeur minimale est d'environ 14% pour une concentration de 83% et des particules entre 250 et 500 μm . Les valeurs de solubilités diminuent avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 83% de co-produit, où les valeurs sont minimales pour toutes les gammes de tailles. À 91%, les valeurs n'augmentent pas significativement ce qui permet d'estimer la présence d'un pallier. Pour une même concentration, les particules les plus grosses ont une solubilité supérieure aux particules plus petites avec la poudre non tamisée se situant entre les valeurs de gammes de 125 à 250 et 250 à 500 μm .

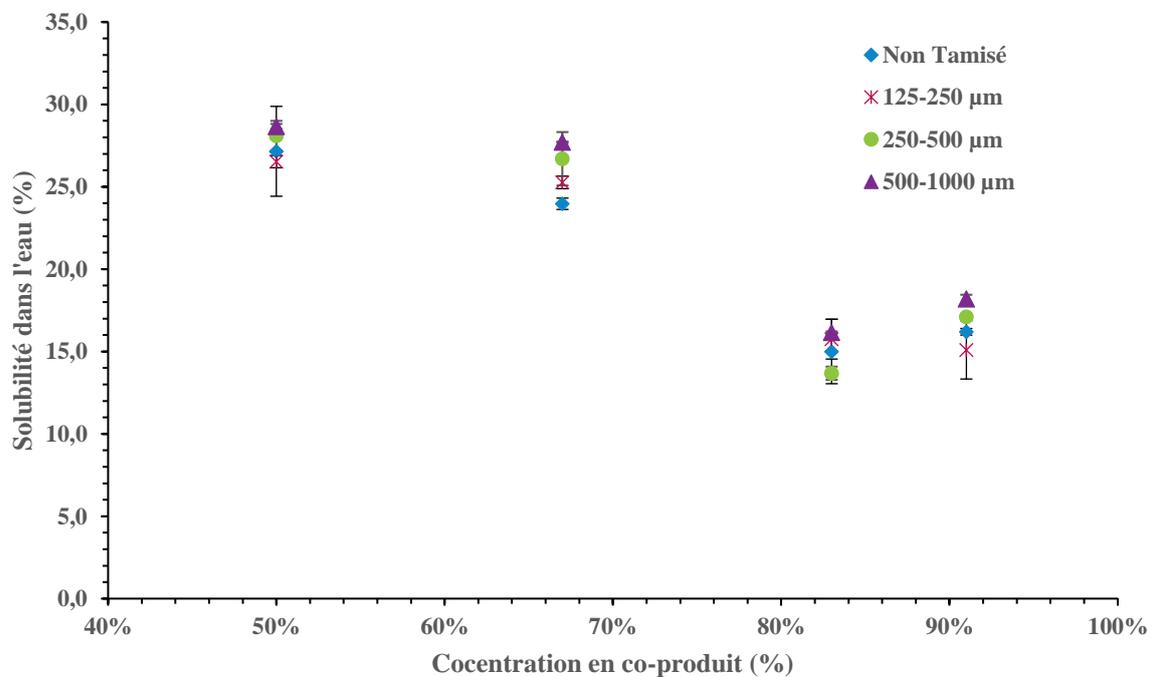


FIGURE III.3-30. Solubilité dans l'eau des biocomposites de cosses de cacao et de K6. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

En effet, comme expliqué précédemment, les poudres de cosses de cacao présentent des pores facilitant la diffusion des molécules d'eau. À partir d'une concentration de 83%, les composites présentent une valeur de solubilité plus faible que la matrice seule. Les particules présentes à ces concentrations favorisent donc la diffusion des molécules d'eau par l'intermédiaire de microfissures et de gonflement des fibres (D. Zhang et al., 2014).

Les résultats de l'étude du taux d'absorption d'eau des composites de cosses de cacao sont

montrés dans la Figure III.3-31. Contrairement à la solubilité, la tendance générale est la diminution du taux d'absorption d'eau de manière quasiment linéaire avec l'augmentation de la concentration en co-produit. Le taux maximal d'absorption d'eau est de 633% pour des particules entre 500 et 1000 μm à une concentration de 50% et le taux minimal est d'environ 65% pour toutes les gammes de tailles à une concentration de 91%.

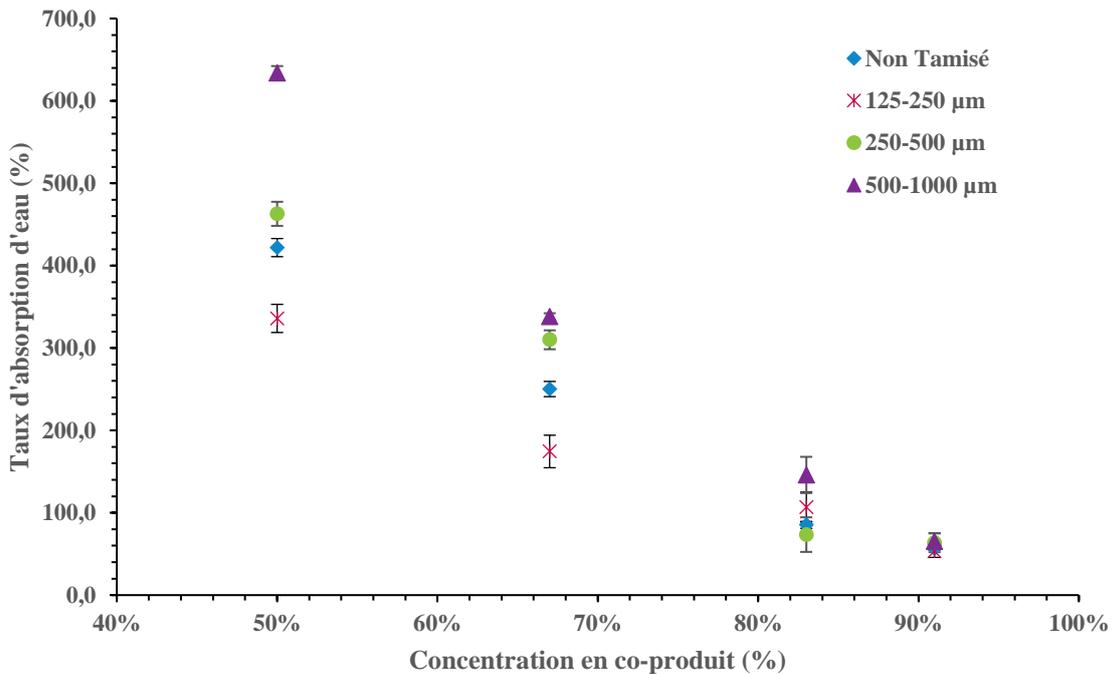


FIGURE III.3-31. Taux de reprise en eau des biocomposites de cosses de cacao et de K6. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

L'ajout de charges limite donc les interactions avec les molécules d'eau et limite également la diffusion de ces molécules dans le matériau. Bien que les valeurs minimales soient proches, les poudres de cacao ont montré une solubilité et un taux d'absorption d'eau plus élevés que les poudres de drêche de pommes.

Sans avoir été immergés dans l'eau, les échantillons montrent également des teneurs en eau différentes. La Figure III.3-32 montre, comme pour les résultats précédents, qu'en augmentant la concentration en co-produit, la teneur en eau diminue pour toutes les gammes de tailles. Une exception réside pour les composites réalisés avec des particules non tamisées pour lesquels la teneur en eau reste stable, aux alentours de 5%, peu importe la concentration. Pour une même concentration, les plus grosses particules ont une plus grande teneur en eau que les plus petites.

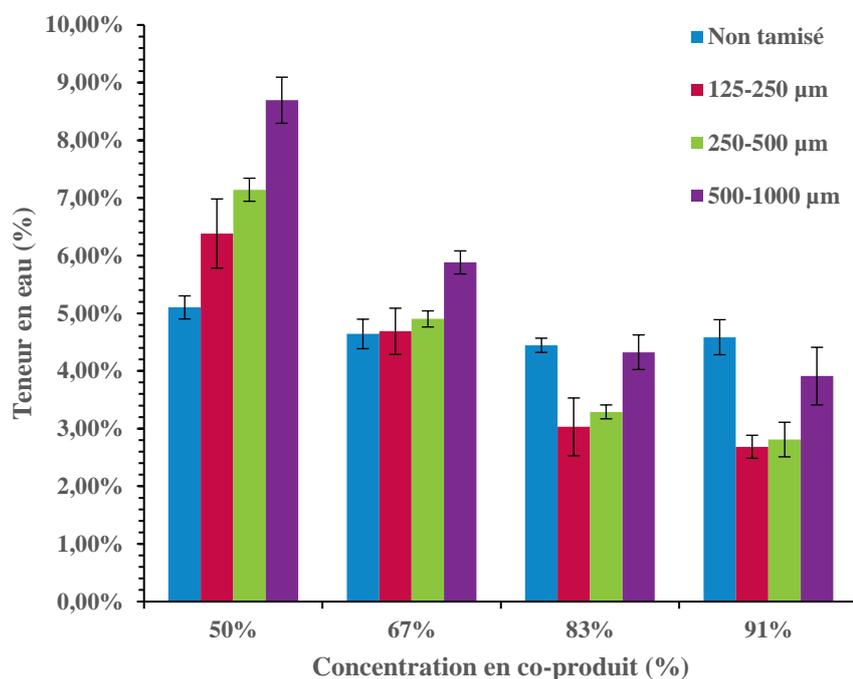


FIGURE III.3-32. Teneur en eau des composites de cosses de cacao en fonction de la concentration en co-produit et de la gamme de taille des particules. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

Comme pour la drêche de pommes, l'eau est captée par la cellulose et l'hémicellulose, molécules hydrophiles, présentes majoritairement dans les cosses de cacao (Lu et al., 2018). Les régions poreuses et les microfissures induites du séchage sont également des emplacements pour la rétention des molécules d'eau. Imoisili et al. (2016) ont montré que la teneur en eau augmentait en augmentant la proportion de cosses de cacao dans des matrices époxy à des concentrations inférieures à 50%. Les concentrations de notre étude étant supérieures à 50%, l'arrangement des particules et les interactions avec la matrice qui est différente peuvent expliquer la diminution des interactions avec l'eau dans les composites étudiés.

III.3.3.5 Propriétés mécaniques

La Figure III.3-33 présente les modules de flexion des différents composites. L'allure générale pour tous les points montre qu'en augmentant la concentration en co-produit, le module de flexion diminue pour toutes les gammes de taille de particules. Une exception est faite pour les plus grosses particules entre 500 et 1000 µm. En effet, les résultats montrent que les valeurs pour cette gamme de taille restent très faibles, aux alentours de 8 MPa, pour des concentrations supérieures à 67%. Pour les autres gammes de taille, la valeur maximale du module de flexion est de 383 MPa pour des particules entre 250 et 500 µm et une concentration

de 50%. La valeur minimale est d'environ 12 MPa pour toutes les gammes de taille à une concentration de 91%. Contrairement aux drêches de pommes, les valeurs du module de flexion sont bien plus faibles pour des concentrations inférieures à 67%.

Pour une même concentration, les particules plus petites ont un module de flexion supérieur à celui des particules plus grosses. Les valeurs des particules non tamisées se situent entre les valeurs des particules ayant une taille entre 250 et 500 μm et celles entre 500 et 1000 μm , exceptées pour les faibles concentrations.

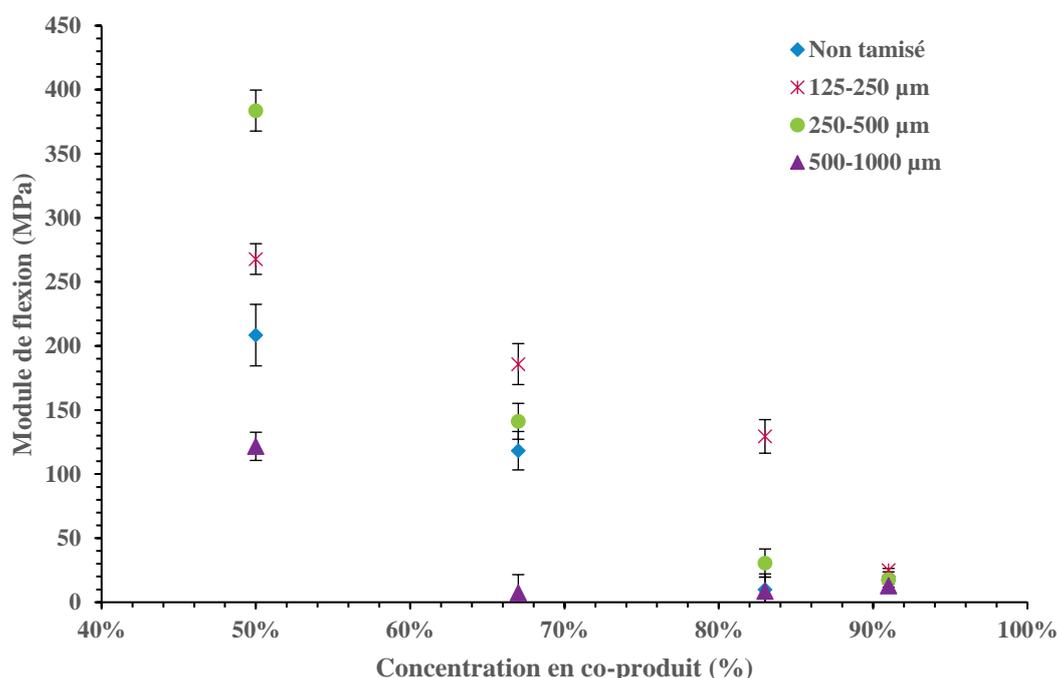


FIGURE III.3-33. *Module de flexion des biocomposites en fonction de la concentration et de la taille des particules de cosse de cacao. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.*

Les résistances maximales en flexion des biocomposites de cosse de cacao sont présentées dans la Figure III.3-34.

Comme pour le module de flexion, la tendance pour toutes les gammes de tailles de particules est la diminution de la résistance maximale en augmentant la concentration des particules dans le composite. La même allure que pour le module de flexion est observée pour les particules entre 500 et 1000 μm , pour une concentration de 50%, le maximum est de 12 MPa, puis diminue et se stabilise vers 2 MPa pour les autres concentrations. Les maximums se situent aux alentours de 27 MPa à une concentration de 50% pour les particules non tamisées et entre 250 et 500 μm et les minimums se situent vers 3 MPa pour toutes les gammes de tailles.

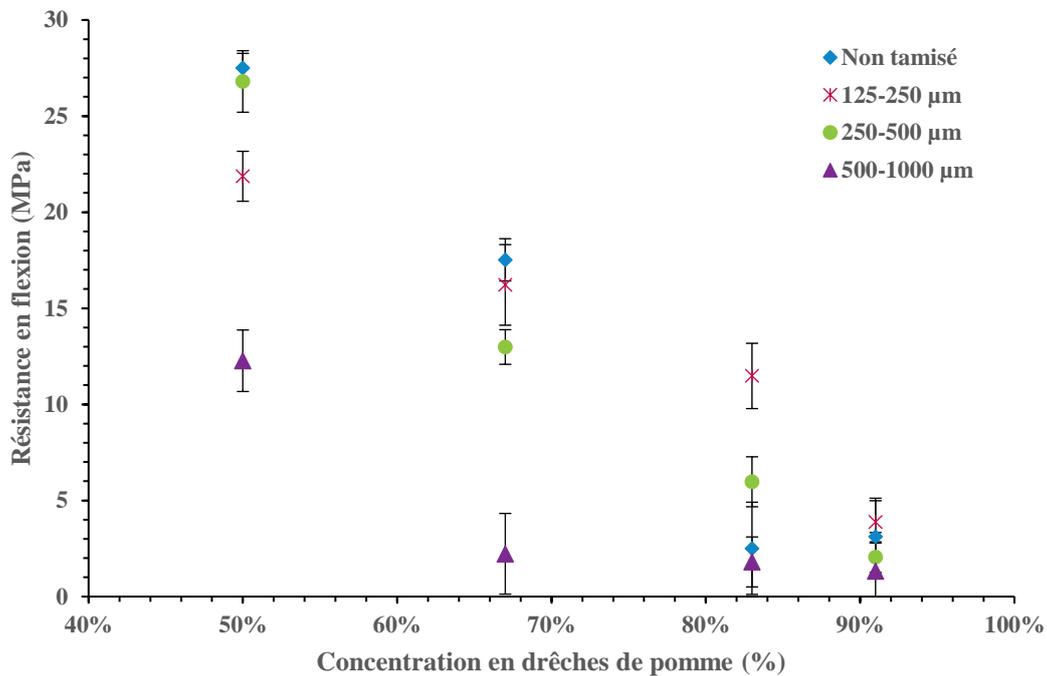


FIGURE III.3-34. Résistance en flexion des biocomposites en fonction de la concentration et de la taille des particules de cosses de cacao. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

La Figure III.3-35 présente la déformation des matériaux lorsque le maximum de résistance est atteint, avant la rupture. Les résultats montrent que la déformation augmente lorsque la proportion de co-produit augmente. Pour toutes les concentrations analysées, l'ordre des gammes de taille reste le même. Les composites avec des particules entre 500 et 1000 µm ont une plus faible déformation que les composites avec des particules non tamisées, qui se déforment moins que les composites avec des particules entre 250 et 500 µm qui eux-mêmes se déforment moins que les composites ayant des particules entre 125 et 250 µm. La déformation maximale pour tous les composites se situe à une concentration de 91%, avec le maximum pour les particules entre 125 et 250 µm et atteint une valeur de 15 mm. La déformation minimale d'environ 3 mm est observée pour les composites ayant des particules entre 500 et 1000 µm et une concentration de 50%.

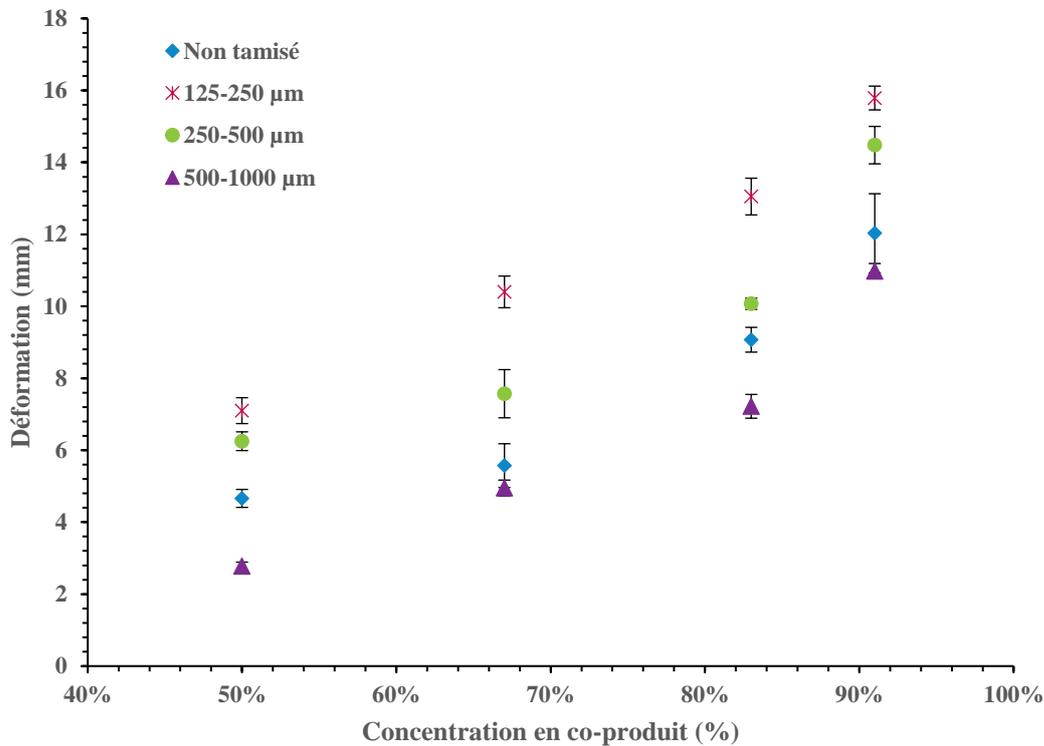


FIGURE III.3-35. Déformation des échantillons à la résistance maximale en flexion en fonction de la concentration et de la taille des particules de cosses de cacao. Les barres d'erreur indiquent l'écart-type.

Comme la plupart des résultats trouvés dans la littérature (Anbupalani et al., 2020; Andrzejewski et al., 2019; Cisneros-López et al., 2017), les propriétés mécaniques de flexion tendent à diminuer en augmentant la teneur en particules. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette tendance. Une augmentation du nombre de particules dans le matériau engendre une augmentation du nombre de défauts. De plus, cela engendre également une diminution de la mobilité des chaînes de polymères pour se déformer et absorber l'énergie mécanique appliquée.

III.3.3.6 Conclusion sur les biocomposites à base de cosses de cacao

L'étude menée sur les biocomposites à base de cosses de cacao nous a permis de définir un point optimal en termes de structure mécanique et d'affinité à l'eau.

La combinaison entre la concentration et la gamme de taille des particules de cosses de cacao optimale semble être de 83% avec des particules entre 250 et 500 µm. Cette association permet une juste moyenne entre les propriétés mécaniques et les solubilités et taux d'absorption d'eau.

Bien que ces paramètres ne soient pas minimaux, ils permettent d'obtenir un matériau solide et qui ne se solubilise pas rapidement après contact avec l'eau.

Au niveau de la structure, les particules sont organisées sous forme de lamelles. Cette organisation permet d'avoir à la fois des zones organisées mais également des interactions avec la matrice du fait de la composition organique des cosses de cacao (Figure III.3-36).

La Figure III.3-37 présente un résumé de l'étude effectuée sur les cosses de cacao.

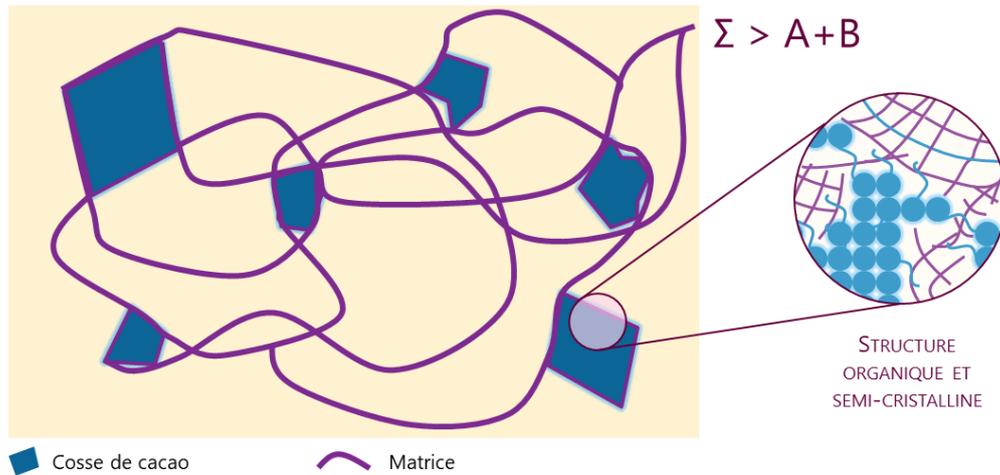


FIGURE III.3-36. Représentation schématique de la structure microscopique d'un biocomposite à base de cosses de cacao. La somme des deux composés forme une synergie.

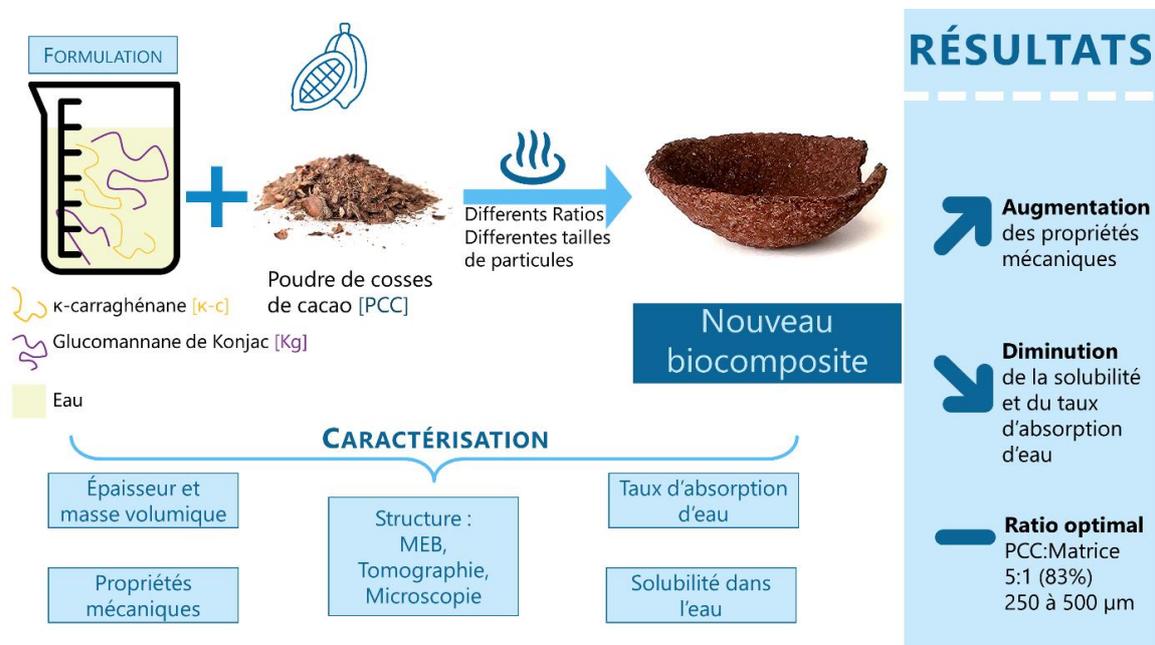


FIGURE III.3-37. Résumé de l'étude des biocomposites à base de cosses de cacao.

III.3.4 Conclusion sur la structure et les propriétés des composites

Le procédé de fabrication mis en œuvre a permis de combiner deux composés à une échelle macroscopique. L'association d'une charge organique ou inorganique et d'une matrice, optimisée dans les sections précédentes, donne des matériaux aux propriétés variées.

L'objectif de cette étude était d'aborder les biocomposites à travers trois co-produits : la poudre d'arêtes, la poudre de drêche de pommes et la poudre de cosses de cacao.

L'étude granulométrique des poudres a montré différentes allures de distribution. Les poudres déjà broyées par les fournisseurs étaient plus fines que la poudre de cosses de cacao que nous avons broyée. Toutes les particules avaient des formes différentes. Là où les cosses de cacao et les drêches de pommes tendaient à faire des agrégats, probablement à cause de leur nature organique leur permettant de faire des interactions entre les particules, les arêtes de poissons restaient bien séparées les unes des autres.

Dans tous les cas, les particules étaient dispersées de manière hétérogène à l'échelle macroscopique dans les matériaux secs. Des zones de plus fortes densités étaient présentes, plus organisées et homogènes et des zones plus poreuses avec quelques traces de co-produits reliés par des fils de polymères permettaient une meilleure affinité avec l'eau. En fonction des co-produits utilisés, l'interface matrice-charge pouvait varier. Dans le cas de la poudre d'arêtes, les particules sont totalement inorganiques et cristallisées et ne forment pas d'interaction avec la matrice. Les charges sont simplement piégées dans une fine couche de polysaccharides ne permettant pas de bonnes propriétés mécaniques. Pour la drêche de pommes, les sucres et les polysaccharides présents dans les charges permettent une bonne interaction entre les trois composés, formant un composite solide. Le cas des cosses de cacao se situe dans un entre-deux. Des particules plus grosses de celluloses et d'hémicelluloses, plus organisées, interagissent avec la matrice sans complètement se mélanger.

En faisant varier la concentration et la taille des particules dans les biocomposites à base de drêche de pommes et de cosses de cacao, nous avons pu déterminer des paramètres optimaux pour ces deux co-produits. Dans le cas des drêches de pommes, des points minimums et maximums ont été observés dans les résultats des propriétés mécaniques et d'affinité avec l'eau. Ces points traduisent une synergie entre la matrice et les charges. Le point optimal a été déterminé à une concentration de 83% de co-produit avec des particules entre 125 et 250 μm . Pour les cosses de cacao, une même concentration de 83% de co-produit a été obtenue avec des particules entre 250 et 500 μm . Dans ce cas, le point optimal a été déterminé comme étant un point moyen, avec de bonnes propriétés mécaniques et une mauvaise affinité à l'eau.

Cette étude a permis de produire des matériaux contenant des co-produits d'origine animale (arêtes de poissons) et végétale (drêche de pommes et cosses de cacao). Ces matériaux pourront être utilisés en tant que vaisselle jetable une fois adaptés à l'échelle industrielle.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de la thèse, l'objectif principal était de formuler et caractériser des nouveaux matériaux composites à base de co-produits issus de l'industrie agroalimentaire et de polysaccharides. Deux grands axes pour la fabrication de matériaux composites à différentes échelles ont donc été développés, un axe sur les films composites et un deuxième sur les biocomposites à base de co-produits. Chaque axe comprenait une étape de formulation, une étape de mise en forme et une étape de caractérisation.

Axe I : Film composite de polysaccharides

Le premier axe cherchait à formuler un film composite, à l'échelle microscopique, à base de deux polysaccharides, le κ -carraghénane et le glucomannane de konjac.

Le choix de ces deux polysaccharides a été retenu sur la base de leurs propriétés fonctionnelles (filmogènes, mécaniques et barrières) et de leur compatibilité physico-chimique. Le choix de ces molécules s'est également appuyé sur l'étude bibliographique des produits et sur les essais préliminaires réalisés durant cette thèse.

Plusieurs recherches avaient déjà été menées sur la formulation, la fabrication et sur l'application des films comestibles à base de polysaccharides. La plupart de ces travaux concernaient la formation d'un film mono ou biphasé afin de bénéficier des interactions intermoléculaires (liaisons hydrogènes, forces de Van der Waals, complexations, interactions ioniques...) entre les biopolymères.

Notre étude a permis de caractériser une synergie entre les deux biopolymères à l'état de gel. La viscosité à 50°C du mélange obtenu est plus importante que la viscosité à 50°C des composés seuls. Nous avons admis, grâce à ces recherches, que le réseau κ -carraghénane et glucomannane de konjac était un réseau interpénétré. La présence de cette synergie à l'état de gel a été également explorée à l'état sec, sous forme de film. Durant cette étape, plusieurs ratios de polysaccharides ont été testés pour former des films par une méthode de *casting* pour une même concentration. Les différentes analyses de teneur en eau, de solubilité dans l'eau et de taux de réabsorption d'eau ont déterminé un point important de la structure du réseau sous forme solide. Les chaînes de glucomannane de konjac occupent les interstices disponibles créés par la formation en double hélices des chaînes de κ -carraghénane lors de sa gélification. Ces interstices sont également disponibles pour les petites molécules comme les molécules d'eau. Nous avons déterminé qu'un rapport optimal de glucomannane de konjac et de κ -carraghénane dans le cas de cette affinité à l'eau se situait à un ratio de 1 : 1. Dans ce cas-là, les chaînes de konjac occupent un maximum d'interstices, les rendant indisponibles pour l'eau. Dans le cas où plus de konjac est ajouté, nous avons déterminé que la reprise en eau était plus importante du fait de la grande capacité d'absorption du glucomannane de konjac. D'un point de vue purement mécanique, un point optimal a été trouvé pour un rapport κ -

carraghénane et glucomannane de konjac de 40 : 60. Nous avons montré qu'un maximum de contrainte à la rupture était atteint à ce ratio. Afin d'obtenir un film plus facilement étirable, nous avons également étudié l'ajout de glycérol au mélange. L'étude a montré que l'ajout du plastifiant diminuait fortement la contrainte à la rupture tout en augmentant l'élongation du matériau. L'analyse structurale montre que le film est totalement amorphe.

Cette étude nous a donc permis d'obtenir un film résistant, qui a joué le rôle de matrice durant le deuxième axe de cette thèse. Le ratio qui a été utilisé est de 40 : 60 en κ -carraghénane et glucomannane de konjac, respectivement. Ce ratio permettait avant tout d'avoir de bonnes propriétés mécaniques, tout en ayant une affinité à l'eau faible.

Pour compléter ces travaux, la transformation de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle de ces films plastiques pourrait être un des prochains essais à programmer. L'étude montrée dans cette thèse est une étape primaire pour l'élaboration d'un véritable film étirable issu de ressources végétales. Cette étude a permis de démontrer l'amélioration des propriétés des films grâce à la combinaison de deux polysaccharides. Pour tenter d'obtenir des propriétés comparables aux films étirables classiques à base de pétrole, des études supplémentaires sont nécessaires, notamment pour améliorer la résistance à l'eau, en utilisant par exemple un surfactant pour rendre la surface complètement hydrophobe. Une modification des chaînes de polymères par voie de chimie douce peut également être étudiée.

Dans cette étude, l'utilisation de la méthode de *casting* est utilisée. Cependant, d'autres techniques de formations de films peuvent être utilisées. Par exemple, une méthode de production continue pourrait être envisagée, comme une méthode par extrusion. Ces nouvelles techniques devront faire l'objet de nouvelles études, notamment sur la possibilité d'un traitement préliminaire, d'une température optimale de chauffe ou l'utilisation d'autres additifs et stabilisants dans le film. Le moulage par injection pourrait être également une autre méthode pour la fabrication de ces films. Des essais de recyclabilité et de biocompatibilité pourraient également être effectués.

Axe II : Biocomposite à base de co-produits.

Ce second axe se concentre sur les différentes méthodes pour former de nouveaux matériaux composites biosourcés. Dans cette étude, nous avons envisagé d'incorporer des co-produits, résidus de l'industrie agroalimentaire, aux films plastiques décrits dans le premier axe tout en utilisant des méthodes plus « douces » et les plus simples possibles afin de correspondre aux attentes d'un industriel. La collaboration avec Agromousquetaires nous a permis d'enrichir le projet et la thèse. Notre rôle était de fournir et produire des connaissances sur la formulation des matériaux biosourcés tout en ayant bénéficié de l'industriel en retour de leurs expertises et leur savoir-faire sur la faisabilité ou non de certains mélanges.

Peu d'études se sont intéressées à l'incorporation de co-produits à une matrice à base de polysaccharides. Ainsi l'originalité de notre étude s'articule sur les effets des différents

matériaux utilisés, organiques ou inorganiques, sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des matrices tout en visant une application en tant que vaisselle jetable.

L'étude de ces nouveaux biocomposites nous a permis de séparer les co-produits fournis par les industriels en deux groupes. Le premier groupe comprend les co-produits inorganiques. Ces co-produits regroupent les coquilles d'œufs, la poudre d'os ou encore la poudre d'arêtes de poissons que nous avons utilisés dans cette thèse. La poudre d'arêtes de poissons a été caractérisée comme étant une poudre fine qui ne s'agglomère pas. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que le biocomposite n'était pas viable en tant que matériau pour l'utilisation alimentaire. D'une part, ce composite était très friable, cassant et se fissurait en séchant. Ces résultats proviennent de la faible interaction au niveau de l'interface entre la matrice et le co-produit. D'autre part, l'expertise de l'industriel nous a confirmé l'impossibilité d'utiliser ces matériaux pour une utilisation alimentaire d'un point de vue sanitaire.

La deuxième catégorie de co-produits est composée de matériaux organiques. Ces matériaux sont principalement composés de protéines ou de polysaccharides comme la cellulose, la pectine, la gélatine etc... Le premier co-produit utilisé provenait de l'industrie alimentaire après traitement, la drêche de pommes. Les études que nous avons menées sur la poudre de drêche de pommes nous a montré que les plus grosses particules s'agrégeaient entre-elles. La variation de concentrations et de tailles de particules a montré des différences en termes de propriétés mécaniques et physico-chimiques. L'ensemble de ces résultats a permis de conclure à une concentration optimale de 83% de co-produit dans le biocomposite final avec une gamme de tailles de particules de 125 à 250 μm . Avec ces paramètres, le biocomposite a montré des résultats minimums en reprise en eau et solubilité dans l'eau. Un effet synergique peut être mis en cause. En effet, à l'interface entre la matrice et le co-produit, les chaînes organiques de la charge peuvent interagir avec les polysaccharides présents dans la matrice. Ces liens améliorent les propriétés du nouveau matériau.

Un deuxième co-produit organique analysé était la poudre de cosses de cacao. Les cosses de cacao proviennent de l'étape de prétraitement des cabosses de cacao. Les analyses effectuées sur les poudres, ayant été tamisées et séparées en différentes fractions, ont montré qu'à plus petites tailles les particules tendaient à s'agréger. En faisant varier les concentrations et les gammes de tailles des particules, nous avons retenu une concentration de 83% de cosses de cacao dans le produit final avec des particules de tailles se situant entre 250 et 500 μm . À ces valeurs, les propriétés des biocomposites à base de cosses de cacao sont optimales. En effet, bien qu'il n'y ait pas de gros effet synergique, en augmentant la concentration en cosses de cacao, le matériau devient moins résistant à la flexion mais absorbe moins l'eau. Le point de 83% est un juste milieu concernant ces propriétés. D'un point de vue interactions, les particules de cosses de cacao sont organiques. Les charges vont donc interagir avec la matrice. Cependant, les particules étant plus grosses, l'organisation au sein du matériau réduit les interactions avec la matrice.

Afin de compléter ces travaux, plusieurs optimisations peuvent encore être réalisées. En effet, durant le séchage le composite tend à se contracter. Des essais pourraient être fait en utilisant d'autres méthodes de fabrication comme l'extrusion. De nouvelles méthodes de caractérisation

mécaniques pourraient également être mises en place. Dans notre étude, nous avons mesuré la flexion, mais la résistance à l'abrasion ou la ténacité du matériau pourraient être analysées de façon à envisager d'autres moyens d'utiliser le matériau. La morphologie d'une part et l'orientation des charges pourrait également être une prochaine analyse en contrôlant spécifiquement la direction des particules, pouvant modifier les propriétés mécaniques du matériau. Des essais de biodégradabilité et des analyses post biodégradabilité pourraient également être faits afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation du matériau. S'il y a un contact direct avec ingrédient ou une préparation alimentaire, il conviendra également d'étudier des phénomènes de transferts possibles et de traiter préalablement par une barrière isolante supplémentaire, répondant aux normes d'hygiène, entre l'aliment et le contenant.

Enfin, un passage à l'échelle industrielle pourrait être envisagé.

D'un point de vue général, ce travail a permis de comprendre les mécanismes impliqués dans la formation d'un film à base de κ -carraghénane et de glucomannane de konjac et de comprendre les interactions entre cette matrice et des charges organiques et inorganiques dans des biocomposites.

RÉFÉRENCES

- Aaliya, B., Sunooj, K.V., Lackner, M., 2021. Biopolymer composites: a review. *International Journal of Biobased Plastics* 3, 40–84. <https://doi.org/10.1080/24759651.2021.1881214>
- Abdou, E., Sorour, M., 2014. Preparation and characterization of starch/carrageenan edible films. *International Food Research Journal* 21, 189–193.
- Adefisan, O.O., McDonald, A.G., Adefisan, O.O., McDonald, A.G., 2019. Evaluation of the strength, sorption and thermal properties of bamboo plastic composites. *Maderas. Ciencia y tecnología* 21, 3–14. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2019005000101>
- Agoub, A.A., Smith, A.M., Giannouli, P., Richardson, R.K., Morris, E.R., 2007. “Melt-in-the-mouth” gels from mixtures of xanthan and konjac glucomannan under acidic conditions: A rheological and calorimetric study of the mechanism of synergistic gelation. *Carbohydrate Polymers* 69, 713–724. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.014>
- Albertsson, P.-Å., 1995. Aqueous Biphasic Systems. Properties and Applications in Bioseparation, in: Rogers, R.D., Eiteman, M.A. (Eds.), *Aqueous Biphasic Separations: Biomolecules to Metal Ions*. Springer US, Boston, MA, pp. 21–30. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1953-9_2
- Albertsson, P.-Å., 1970. Partition of Cell Particles and Macromolecules in Polymer Two-Phase Systems, in: Anfinsen, C.B., Edsall, J.T., Richards, F.M. (Eds.), *Advances in Protein Chemistry*. Academic Press, pp. 309–341. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(08\)60244-2](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(08)60244-2)
- Albrecht, S., van Muiswinkel, G.C.J., Xu, J., Schols, H.A., Voragen, A.G.J., Gruppen, H., 2011. Enzymatic Production and Characterization of Konjac Glucomannan Oligosaccharides. *J. Agric. Food Chem.* 59, 12658–12666. <https://doi.org/10.1021/jf203091h>
- AlMa'adeed, M., Labidi, S., 2014. Recycled polymers in natural fibre-reinforced polymer composites, in: *Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Applications*. pp. 103–114. <https://doi.org/10.1533/9780857099228.1.103>
- Alves, V., Costa, N., Coelho, I., 2010. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes. *Carbohydrate Polymers* 79, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.08.002>
- Alves, V.D., Castelló, R., Ferreira, A.R., Costa, N., Fonseca, I.M., Coelho, I.M., 2011. Barrier properties of carrageenan/pectin biodegradable composite films. *Procedia Food Science, 11th International Congress on Engineering and Food (ICEF11)* 1, 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.038>
- Anbupalani, M.S., Venkatachalam, C.D., Rathanasamy, R., 2020. Influence of coupling agent on altering the reinforcing efficiency of natural fibre-incorporated polymers – A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 39, 520–544. <https://doi.org/10.1177/0731684420918937>
- Andrzejewski, J., Barczewski, M., Szostak, M., 2019. Injection Molding of Highly Filled Polypropylene-based Biocomposites. Buckwheat Husk and Wood Flour Filler: A Comparison of Agricultural and Wood Industry Waste Utilization. *Polymers* 11, 1881. <https://doi.org/10.3390/polym11111881>
- Annable, P., Fitton, M.G., Harris, B., Phillips, G.O., Williams, P.A., 1994. Phase behaviour and rheology of mixed polymer systems containing starch. *Food Hydrocolloids* 8, 351–359. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80347-0](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80347-0)
- Antonov, Yu.A.A., Pletenko, M.G., Tolstoguzov, V.B., 1987. Thermodynamic compatibility of polysaccharides in aqueous media. *Polymer Science U.S.S.R.* 29, 2729–2735. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(87\)90186-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(87)90186-9)
- ASTM, C., 2007. Standard test method for flexural properties of polymer matrix composite materials D-7264. *ASTM International: USA*. https://doi.org/10.1520/D7264_D7264M-07
- ASTM International, 2013. *Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials*.
- Aziz, S.H., Ansell, M.P., Clarke, S.J., Panteny, S.R., 2005. Modified polyester resins for natural fibre composites. *Composites Science and Technology, JNC13-AMAC-Strasbourg* 65, 525–535. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.08.005>
- Bartley, J., Johnson, R., Xu, J., 2003. Preparation and Characterization of Alginate-Carrageenan Hydrogel Films

- Crosslinked Using a Water-Soluble Carbodiimide (WSC). *Journal of Membrane Science* 218. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00165-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00165-0)
- Beijerinck, M.W., 1896. Über eine Eigentümlichkeit der löslichen Stärke. *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasiten und Infektionskrankheiten* 2, 679–699.
- Bettge, A., 2003. Collaborative Study on Flour Swelling Volume (AACC method 56-21). *Cereal Foods World* 48, 24–28.
- Bhushan, S., Kalia, K., Sharma, M., Singh, B., Ahuja, P.S., 2008. Processing of Apple Pomace for Bioactive Molecules. *Critical Reviews in Biotechnology* 28, 285–296. <https://doi.org/10.1080/07388550802368895>
- Bonnaillie, L., Zhang, H., Akkurt, S., Yam, K., Tomasula, P., 2014. Casein Films: The Effects of Formulation, Environmental Conditions and the Addition of Citric Pectin on the Structure and Mechanical Properties. *Polymers* 6, 2018–2036. <https://doi.org/10.3390/polym6072018>
- Borgström, J., Piculell, L., Viebke, C., Talmon, Y., 1996. On the structure of aggregated kappa-carrageenan helices. A study by cryo-TEM, optical rotation and viscometry. *International Journal of Biological Macromolecules* 18, 223–229. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(95\)01081-5](https://doi.org/10.1016/0141-8130(95)01081-5)
- Bourbon, A.I., Pinheiro, A.C., Cerqueira, M.A., Rocha, C.M.R., Avides, M.C., Quintas, M.A.C., Vicente, A.A., 2011. Physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight. *Journal of Food Engineering* 106, 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.024>
- Brechet, Y., 2013. La science des matériaux: du matériau de rencontre au matériau sur mesure.
- Brito, T.B., Carrajola, J.F., Gonçalves, E.C.B.A., Martelli-Tosi, M., Ferreira, M.S.L., 2019. Fruit and vegetable residues flours with different granulometry range as raw material for pectin-enriched biodegradable film preparation. *Food Res Int* 121, 412–421. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.03.058>
- Bui, V., Nguyen, B., Renou, F., Nicolai, T., 2019. Structure and rheological properties of carrageenans extracted from different red algae species cultivated in Cam Ranh Bay, Vietnam. *Journal of Applied Phycology* 31. <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1665-1>
- Cao, N., Yang, X., Fu, Y., 2009. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. *Food Hydrocolloids* 23, 729–735. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.07.017>
- Cazón, P., Velazquez, G., Ramirez, J.A., Vázquez, M., 2017. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, 30th anniversary special issue 68, 136–148. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009>
- Cerqueira, M., Souza, B., Teixeira, J., Vicente, A., 2012. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films – A comparative study. *Food Hydrocolloids - FOOD HYDROCOLLOID* 27. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.07.007>
- Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J.H., Abu-Omar, M., Scott, S.L., Suh, S., 2020. Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8, 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>
- Chandrasekaran, R., 1998. X-ray diffraction of food polysaccharides. *Adv Food Nutr Res* 42, 131–210. [https://doi.org/10.1016/s1043-4526\(08\)60095-9](https://doi.org/10.1016/s1043-4526(08)60095-9)
- Chen, J., Zhao, J., Li, X., Liu, Q., Kong, B., 2021. Composite Gel Fabricated with Konjac Glucomannan and Carrageenan Could Be Used as a Cube Fat Substitute to Partially Replace Pork Fat in Harbin Dry Sausages. *Foods* 10, 1460. <https://doi.org/10.3390/foods10071460>
- Chen, Y., Liao, M.-L., Dunstan, D.E., 2002. The rheology of K+-κ-carrageenan as a weak gel. *Carbohydrate Polymers* 50, 109–116. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00009-7)
- Chen, Y., Song, C., Lv, Y., Qian, X., 2019. Konjac glucomannan/kappa carrageenan interpenetrating network hydrogels with enhanced mechanical strength and excellent self-healing capability. *Polymer* 184, 121913. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121913>
- Cheng, Y., Sun, Cong, Zhang, X., Zhang, R., Zhang, S., Sun, Chanchan, Wang, W., Hou, H., 2021. Effect of lipids with different physical state on the physicochemical properties of starch/gelatin edible films prepared by extrusion blowing. *International Journal of Biological Macromolecules* 185, 1005–1014. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.203>
- Chronakis, I.S., Piculell, L., Borgström, J., 1996. Rheology of kappa-carrageenan in mixtures of sodium & cesium

- iodide: Two types of gels. *Carbohydrate Polymers* 31, 215–225. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(96\)00117-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00117-8)
- Cisneros-López, E.O., González-López, M.E., Pérez-Fonseca, A.A., González-Núñez, R., Rodrigue, D., Robledo-Ortiz, J.R., 2017. Effect of fiber content and surface treatment on the mechanical properties of natural fiber composites produced by rotomolding. *Composite Interfaces* 24, 35–53. <https://doi.org/10.1080/09276440.2016.1184556>
- Ciutacu, S., Budrugaec, P., Niculae, I., 1991. Accelerated thermal aging of glass-reinforced epoxy resin under oxygen pressure. *Polymer Degradation and Stability* 31, 365–372. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(91\)90044-R](https://doi.org/10.1016/0141-3910(91)90044-R)
- Clark, A.H., 2000. BIOPOLYMER GELATION - THE STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIP, in: *Gums and Stabilisers for the Food Industry* 10. Elsevier, pp. 91–110. <https://doi.org/10.1533/9781845698355.2.91>
- Clark, A.H., Richardson, R.K., Ross-Murphy, S.B., Stubbs, J.M., 1983. Structural and mechanical properties of agar/gelatin co-gels. Small-deformation studies. *Macromolecules* 16, 1367–1374. <https://doi.org/10.1021/ma00242a019>
- Corvaglia, S., Rodriguez, S., Bardi, G., Torres, F.G., Lopez, D., 2016. Chitin whiskers reinforced carrageenan films as low adhesion cell substrates. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* 65, 574–580. <https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1149846>
- Council, E.P. and, 2019. EU Directive 2019/904 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 on the Reduction of the Impact of Certain Plastic Products on the Environment.
- Cui, S., Wu, Y., Ding, H., 2013. The range of dietary fibre ingredients and a comparison of their technical functionality, in: *Fibre-Rich and Wholegrain Foods: Improving Quality*. pp. 96–119. <https://doi.org/10.1533/9780857095787.1.96>
- Dai, S., Jiang, F., Corke, H., Shah, N.P., 2018. Physicochemical and textural properties of mozzarella cheese made with konjac glucomannan as a fat replacer. *Food Research International* 107, 691–699. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.02.069>
- Daud, Z., Sari, A., Kassim, A., Mohd Aripin, A., Awang, H., Zainuri, M., Hatta, M., Malaysia, H., Pahat, B., 2013. Chemical Composition and Morphological of Cocoa Pod Husks and Cassava Peels for Pulp and Paper Production. *Aust J Basic Appl Sci* 7, 406–411.
- Dave, V., Sheth, M., McCarthy, S.P., Ratto, J.A., Kaplan, D.L., 1998. Liquid crystalline, rheological and thermal properties of konjac glucomannan. *Polymer* 39, 1139–1148. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00255-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00255-3)
- Dehghani, S., Hosseini, S.V., Regenstein, J.M., 2018. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. *Food Chemistry* 240, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.034>
- Dhillon, G.S., Kaur, S., Brar, S.K., 2013. Perspective of apple processing wastes as low-cost substrates for bioproduction of high value products: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27, 789–805. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.046>
- Dicker, M.P.M., Duckworth, P.F., Baker, A.B., Francois, G., Hazzard, M.K., Weaver, P.M., 2014. Green composites: A review of material attributes and complementary applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 56, 280–289. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.10.014>
- Dickinson, E., McClements, D.J., 1995. Protein-Polysaccharide Interactions, in: *Advances In Food Colloids*. Springer Science & Business Media.
- Dragan, E.S., 2014. Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels. A review. *Chemical Engineering Journal* 243, 572–590. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.065>
- Du, Y., Sun, J., Wang, L., Wu, C., Gong, J., Lin, L., Mu, R., Pang, J., 2019. Development of antimicrobial packaging materials by incorporation of gallic acid into Ca²⁺ crosslinking konjac glucomannan/gellan gum films. *International Journal of Biological Macromolecules* 137, 1076–1085. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.079>
- Eirich, F.R., 1963. Physical chemistry of macromolecules (Tanford, Charles). *J. Chem. Educ.* 40, A63. <https://doi.org/10.1021/ed040pA63.1>
- Elfaleh, I., Abbassi, F., Habibi, M., Ahmad, F., Guedri, M., Nasri, M., Garnier, C., 2023. A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. *Results in Engineering* 19, 101271. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101271>

- Fai, A.E.C., de Souza, M.R.A., de Barros, S.T., Bruno, N.V., Ferreira, M.S.L., de Andrade Gonçalves, É.C.B., 2016. Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.). *Postharvest Biology and Technology* 112, 194–204.
- Fang, W., Wu, P., 2004. Variations of Konjac glucomannan (KGM) from *Amorphophallus konjac* and its refined powder in China. *Food Hydrocolloids* 18, 167–170. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00044-4)
- Fang, Y., Tung, M. a., Britt, I. j., Yada, S., Dalgleish, D. g., 2002. Tensile and Barrier Properties of Edible Films Made from Whey Proteins. *Journal of Food Science* 67, 188–193. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb11381.x>
- FAO, 2022. The State of World Fisheries and Aquaculture 2022: Towards Blue Transformation, The State of World Fisheries and Aquaculture (SOFIA). FAO, Rome, Italy. <https://doi.org/10.4060/cc0461en>
- FAOSTAT, 2022. Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT database, Rome, Italy.
- Farahnaky, A., Saberli, B., Majzoobi, M., 2013. Effect of Glycerol on Physical and Mechanical Properties of Wheat Starch Edible Films. *Journal of Texture Studies* 44, 176–186. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12007>
- Farhan, A., Hani, N.M., 2017. Characterization of edible packaging films based on semi-refined kappa-carrageenan plasticized with glycerol and sorbitol. *Food Hydrocolloids* 64, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.034>
- Faruk, O., Bledzki, A.K., Fink, H.-P., Sain, M., 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science, Topical Issue on Polymeric Biomaterials* 37, 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- Febriani, H., Rochima, E., Rostini, I., Pratama, R., 2021. Pangasius Bone Powder (Definition, Production, Analysis Physicochemical Characteristics and Potency): A Review. *Asian Journal of Fisheries and Aquatic Research* 1–9. <https://doi.org/10.9734/ajfar/2021/v13i630279>
- Fernandes, P.B., Gonçalves, M.P., Doublier, J.L., 1992. Effect of galactomannan addition on the thermal behaviour of κ-carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers* 19, 261–269. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(92\)90079-6](https://doi.org/10.1016/0144-8617(92)90079-6)
- Fowler, M., 2018. ASTM D882-18: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. The ANSI Blog. URL <https://blog.ansi.org/2018/10/astm-d882-18-tensile-thin-plastic-test/> (accessed 1.6.23).
- Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., Mai, Y.-W., 2008. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites Part B: Engineering* 39, 933–961. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>
- Ganesan, Abirami.R., Shanmugam, M., Ilansuriyan, P., Anandhakumar, R., Balasubramanian, B., 2019. Composite film for edible oil packaging from carrageenan derivative and konjac glucomannan: Application and quality evaluation. *Polymer Testing* 78, 105936. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105936>
- Gichau, A.W., Okoth, J.K., Makokha, A., 2020. Moisture sorption isotherm and shelf life prediction of complementary food based on amaranth–sorghum grains. *J Food Sci Technol* 57, 962–970. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04129-2>
- Gładkowska-Balewicz, I., Norton, I., Hamilton, I., 2014. Effect of process conditions and component concentrations on the viscosity of κ-carrageenan and pregelatinised cross-linked waxy maize starch mixed fluid gels. *Food Hydrocolloids*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.03.003>
- Gomes Neto, R.J., Genevro, G.M., Paulo, L. de A., Lopes, P.S., de Moraes, M.A., Beppu, M.M., 2019. Characterization and in vitro evaluation of chitosan/konjac glucomannan bilayer film as a wound dressing. *Carbohydrate Polymers* 212, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.017>
- Goossens, Y., Schmidt, T.G., Kuntscher, M., 2020. Evaluation of Food Waste Prevention Measures—The Use of Fish Products in the Food Service Sector. *Sustainability* 12, 6613. <https://doi.org/10.3390/su12166613>
- Grinberg, V.Ya., Tolstoguzov, V.B., 1997. Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions. *Food Hydrocolloids* 11, 145–158. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(97\)80022-7](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(97)80022-7)
- Handojo, L., Triharyogi, H., Indarto, A., 2019. Cocoa bean shell waste as potential raw material for dietary fiber powder. *Int J Recycl Org Waste Agricult* 8, 485–491. <https://doi.org/10.1007/s40093-019-0271-9>
- Harding, S.E., Day, K., Dhami, R., Lowe, P.M., 1997. Further observations on the size, shape and hydration of kappa-carrageenan in dilute solution. *Carbohydrate Polymers* 32, 81–87. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(96\)00167-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00167-1)
- Hasan, K.M.F., Horváth, P.G., Alpár, T., 2021a. Thermomechanical Behavior of Methylene Diphenyl Diisocyanate-

- Bonded Flax/Glass Woven Fabric Reinforced Laminated Composites. *ACS Omega* 6, 6124–6133. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04798>
- Hasan, K.M.F., Horváth, P.G., Bak, M., Alpár, T., 2021b. A state-of-the-art review on coir fiber-reinforced biocomposites. *RSC Adv.* 11, 10548–10571. <https://doi.org/10.1039/D1RA00231G>
- Hasan, K.M.F., Horváth, P.G., Markó, G., Alpár, T., 2022. Thermomechanical characteristics of flax-woven-fabric-reinforced poly(lactic acid) and polypropylene biocomposites. *Green Materials* 10, 1–10. <https://doi.org/10.1680/jgrma.20.00052>
- Hassan, B., Chatha, S.A.S., Hussain, A.I., Zia, K.M., Akhtar, N., 2018. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. *International Journal of Biological Macromolecules* 109, 1095–1107. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097>
- Heitkamp, T., Girnth, S., Kuschmitz, S., Klawitter, G., Waldt, N., Vietor, T., 2022. Continuous Fiber-Reinforced Material Extrusion with Hybrid Composites of Carbon and Aramid Fibers. *Applied Sciences* 12, 8830. <https://doi.org/10.3390/app12178830>
- Hettterscheid, W., Ittenbach, S., 1996. Everything you always wanted to know about Amorphophallus, but were afraid to stick your nose into!!!! *Aroideana* 19, 7–131.
- Hu, Y., Tian, J., Zou, J., Yuan, X., Li, J., Liang, H., Zhan, F., Li, B., 2019. Partial removal of acetyl groups in konjac glucomannan significantly improved the rheological properties and texture of konjac glucomannan and κ-carrageenan blends. *International Journal of Biological Macromolecules* 123, 1165–1171. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.190>
- Hull, D., Clyne, T.W., 1996. *An Introduction to Composite Materials*, 2nd ed, Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139170130>
- Imoisili, P., Jiddah-Kazeem, B., Yahaya, L., 2016. Kinetic Studies on Water Absorption properties of Cocoa-pod Epoxy Composites. *Iranica Journal of Energy and Environment* 7, 48–51. <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2016.07.01.07>
- Jaganmohan, M., 2024. Global plastic production [WWW Document]. Statista. URL <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (accessed 2.29.24).
- Jeya Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Venkatesan, S.P., Sriram, V., Britto Joseph, G., Mageshwaran, G., Durairaj, R.B., 2020. Scaling up difficulties and commercial aspects of edible films for food packaging: A review. *Trends in Food Science & Technology* 100, 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.04.014>
- Jiang, H., Sun, J., Li, Y., Ma, J., Lu, Y., Pang, J., Wu, C., 2020. Preparation and characterization of citric acid crosslinked konjac glucomannan/surface deacetylated chitin nanofibers bionanocomposite film. *International Journal of Biological Macromolecules* 164, 2612–2621. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.138>
- Jimenez-Colmenero, F., Cofrades, S., Herrero, A.M., Solas, M.T., Ruiz-Capillas, C., 2013. Konjac gel for use as potential fat analogue for healthier meat product development: Effect of chilled and frozen storage. *Food Hydrocolloids* 30, 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.06.015>
- Jin, W., Song, R., Xu, W., Wang, Y., Li, J., Shah, B.R., Li, Y., Li, B., 2015. Analysis of deacetylated konjac glucomannan and xanthan gum phase separation by film forming. *Food Hydrocolloids* 48, 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.02.007>
- Kadam, A.A., Singh, S., Gaikwad, K.K., 2021. Chitosan based antioxidant films incorporated with pine needles (*Cedrus deodara*) extract for active food packaging applications. *Food Control* 124, 107877. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.107877>
- Kakar, M.U., Kakar, I.U., Mehboob, M.Z., Zada, S., Soomro, H., Umair, M., Iqbal, I., Umer, M., Shaheen, S., Syed, S.F., Deng, Y., Dai, R., 2021. A review on polysaccharides from *Artemisia sphaerocephala* Krasch seeds, their extraction, modification, structure, and applications. *Carbohydrate Polymers* 252, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117113>
- Kammerer, D.R., Kammerer, J., Valet, R., Carle, R., 2014. Recovery of polyphenols from the by-products of plant food processing and application as valuable food ingredients. *Food Research International*, 7th World Congress on Polyphenols Applications 65, 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.06.012>
- Karbowiak, T., Debeaufort, F., Champion, D., Voilley, A., 2006. Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films. *Journal of Colloid and Interface Science* 294, 400–410. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.030>

- Kastner, J., Plank, B., Salaberger, D., Sekelja, J., 2011. Defect and Porosity Determination of Fibre Reinforced Polymers by X-ray Computed Tomography. *e-Journal of Nondestructive Testing* 16.
- Kato, K., Matsuda, K., 1969. Studies on the Chemical Structure of Konjac Mannan: Part I. Isolation and Characterization of Oligosaccharides from the Partial Acid Hydrolyzate of the Mannan. *Agricultural and Biological Chemistry* 33, 1446–1453. <https://doi.org/10.1080/00021369.1969.10859484>
- Katsuraya, K., Okuyama, K., Hatanaka, K., Oshima, R., Sato, T., Matsuzaki, K., 2003. Constitution of konjac glucomannan: chemical analysis and ¹³C NMR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* 53, 183–189. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(03\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(03)00039-0)
- Kay, T., 1994. Reiner Pilz. *Salvo in Germany* p14.
- Khazaei, N., Esmaili, M., Djomeh, Z.E., Ghasemlou, M., Jouki, M., 2014. Characterization of new biodegradable edible film made from basil seed (*Ocimum basilicum* L.) gum. *Carbohydrate Polymers* 102, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.062>
- Kishida, N., 1979. Relationship between the Quality of Konjac Flour and the Molecular Matter Nature of Konjac Mannan. *Agricultural and Biological Chemistry* 43, 2391–2392. <https://doi.org/10.1271/bbb1961.43.2391>
- Kocira, A., Kozłowicz, K., Panasiewicz, K., Staniak, M., Szpunar-Krok, E., Hortyńska, P., 2021. Polysaccharides as Edible Films and Coatings: Characteristics and Influence on Fruit and Vegetable Quality—A Review. *Agronomy* 11, 813. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050813>
- Kohyama, K., Iida, H., Nishinari, K., 1993. A mixed system composed of different molecular weights konjac glucomannan and kappa carrageenan: large deformation and dynamic viscoelastic study. *Food Hydrocolloids* 7, 213–226. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80173-2](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80173-2)
- Koroskenyi, B., McCarthy, S.P., 2001. Synthesis of acetylated konjac glucomannan and effect of degree of acetylation on water absorbency. *Biomacromolecules* 2, 824–826. <https://doi.org/10.1021/bm010014c>
- Kruczek, M., Gumul, D., Kacaniova, M., Ivanišková, E., Mareček, J., Gambuś, H., 2017. Industrial apple pomace by-products as a potential source of pro-health compounds in functional food. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences* 7, 22–26. <https://doi.org/10.15414/jmbfs.2017.7.1.22-26>
- Kumar, J., Konala, A., Gaikwad, K., 2021. Recent Developments in Intelligent Packaging Systems for Food Processing Industry: A Review. *International Journal of Food Processing Technology* 12, 895.
- Kurt, A.S., Cekmecelioglu, D., 2023. Bacterial cellulase production using grape pomace hydrolysate by shake-flask submerged fermentation. *Biomass Conv. Bioref.* 13, 6981–6988. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01595-7>
- Lafargue, D., Lourdin, D., Doublier, J.-L., 2007. Film-forming properties of a modified starch/κ-carrageenan mixture in relation to its rheological behaviour. *Carbohydrate Polymers* 70, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.03.019>
- Larotonda, F., Hilliou, L., Sereno, A., Gonçalves, M., 2005. GREEN EDIBLE FILMS OBTAINED FROM STARCH-DOMESTIC CARRAGEENAN MIXTURES.
- Lateef, A., Azeez, M.A., Asafa, T.B., Yekeen, T.A., Akinboro, A., Oladipo, I.C., Azeez, L., Ojo, S.A., Gueguim-Kana, E.B., Beukes, L.S., 2016. Cocoa pod husk extract-mediated biosynthesis of silver nanoparticles: its antimicrobial, antioxidant and larvicidal activities. *J Nanostruct Chem* 6, 159–169. <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0191-4>
- Légifrance, n.d. Article D541-330 - Code de l'environnement [WWW Document]. URL https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000043045054 (accessed 7.23.24a).
- Légifrance, n.d. Article L541-15-10 - Code de l'environnement [WWW Document]. URL https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000041568974/ (accessed 7.23.24b).
- Lei, Y., Wu, H., Jiao, C., Jiang, Y., Liu, R., Xiao, D., Lu, J., Zhang, Z., Shen, G., Li, S., 2019. Investigation of the structural and physical properties, antioxidant and antimicrobial activity of pectin-konjac glucomannan composite edible films incorporated with tea polyphenol. *Food Hydrocolloids* 94, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.011>
- Leuangsukrerk, M., Phupoksakul, T., Tananuwong, K., Borompichaichartkul, C., Janjarasskul, T., 2014. Properties of konjac glucomannan–whey protein isolate blend films. *LWT - Food Science and Technology* 59, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.05.029>
- Li, B., Li, J., Xia, J., Kennedy, J.F., Yie, X., Liu, T.G., 2011. Effect of gamma irradiation on the condensed state structure

- and mechanical properties of konjac glucomannan/chitosan blend films. *Carbohydrate Polymers* 83, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.017>
- Li, B., Xia, J., Wang, Y., Xie, B., 2005. Grain-Size Effect on the Structure and Antiobesity Activity of Konjac Flour. *J. Agric. Food Chem.* 53, 7404–7407. <https://doi.org/10.1021/jf050751q>
- Li, C., Wu, K., Su, Y., Riffat, S.B., Ni, X., Jiang, F., 2019. Effect of drying temperature on structural and thermomechanical properties of konjac glucomannan-zein blend films. *International Journal of Biological Macromolecules* 138, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.007>
- Li, J., Ma, J., Chen, S., He, J., Huang, Y., 2018. Characterization of calcium alginate/ deacetylated konjac glucomannan blend films prepared by Ca²⁺ crosslinking and deacetylation. *Food Hydrocolloids* 82, 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.022>
- Li, X., Liu, X., Hua, Y., Chen, Y., Kong, X., Zhang, C., 2019. Effects of water absorption of soybean seed on the quality of soymilk and the release of flavor compounds. *RSC Adv.* 9, 2906–2918. <https://doi.org/10.1039/C8RA08029A>
- Liew, C.V., Chan, L.W., Ching, A.L., Heng, P.W.S., 2006. Evaluation of sodium alginate as drug release modifier in matrix tablets. *International Journal of Pharmaceutics* 309, 25–37. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.10.040>
- Lillford, P.J., 2000. Commercial requirements and interests: an update. *SPECIAL PUBLICATION-ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY* 251, 387–396.
- Lin, W., Ni, Y., Liu, D., Yao, Y., Pang, J., 2019a. Robust microfluidic construction of konjac glucomannan-based microfilms for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules* 137, 982–991. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.045>
- Lin, W., Ni, Y., Pang, J., 2019b. Microfluidic spinning of poly (methyl methacrylate)/konjac glucomannan active food packaging films based on hydrophilic/hydrophobic strategy. *Carbohydrate Polymers* 222, 114986. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.114986>
- Liu, C.-C., Tellez-Garay, A.M., Castell-Perez, M.E., 2004. Physical and mechanical properties of peanut protein films. *LWT - Food Science and Technology* 37, 731–738. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2004.02.012>
- Lu, F., Rodriguez-Garcia, J., Van Damme, I., Westwood, N.J., Shaw, L., Robinson, J.S., Warren, G., Chatzifragkou, A., McQueen Mason, S., Gomez, L., Faas, L., Balcombe, K., Srinivasan, C., Picchioni, F., Hadley, P., Charalampopoulos, D., 2018. Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Bioresources and Biochemicals / Biofuels and Bioenergy* 14, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.007>
- Lv, Y., Pan, Z., Song, C., Chen, Y., Qian, X., 2019. Locust bean gum/gellan gum double-network hydrogels with superior self-healing and pH-driven shape-memory properties. *Soft Matter* 15, 6171–6179. <https://doi.org/10.1039/C9SM00861F>
- Ma, Y., Su, D., Wang, Y., Li, D., Wang, L., 2020. Effects of concentration and NaCl on rheological behaviors of konjac glucomannan solution under large amplitude oscillatory shear (LAOS). *LWT* 128, 109466. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109466>
- Machmud, M., Fahmi, R., Abdullah, R., Kokarkin, C., 2013. Characteristics of Red Algae Bioplastics/Latex Blends under Tension. *International Journal of Science and Engineering* 5. <https://doi.org/10.12777/ijse.5.2.81-88>
- Madsen, B., Thygesen, A., Lilholt, H., 2007. Plant fibre composites – porosity and volumetric interaction. *Composites Science and Technology* 67, 1584–1600. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.009>
- Maeda, M., Shimahara, H., Sugiyama, N., 1980. Detailed Examination of the Branched Structure of Konjac Glucomannan. *Agricultural and Biological Chemistry* 44, 245–252. <https://doi.org/10.1271/bbb1961.44.245>
- Maiti, S., Islam, M.R., Uddin, M.A., Afroj, S., Eichhorn, S.J., Karim, N., 2022. Sustainable Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Advanced Sustainable Systems* 6, 2200258. <https://doi.org/10.1002/adsu.202200258>
- Marchiore, N.G., Manso, I.J., Kaufmann, K.C., Lemes, G.F., Pizolli, A.P. de O., Droval, A.A., Bracht, L., Gonçalves, O.H., Leimann, F.V., 2017. Migration evaluation of silver nanoparticles from antimicrobial edible coating to sausages. *LWT - Food Science and Technology, SLACA 2015: "Food Science for quality of life and health ageing"* 76, 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.06.013>
- Mariatti, F., Gunjević, V., Boffa, L., Cravotto, G., 2021. Process intensification technologies for the recovery of valuable compounds from cocoa by-products. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 68, 102601.

- <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102601>
- Martelli, M.R., Barros, T.T., de Moura, M.R., Mattoso, L.H., Assis, O.B., 2013. Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films. *Journal of food science* 78, N98–N104.
- Martins, J., Cerqueira, M., Bourbon, A., Pinheiro, A., Souza, B., Vicente, A., 2012. Synergistic effects between k-carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. *Food Hydrocolloids* 29, 280–289. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.03.004>
- McHugh, T.H., Krochta, J.M., 1994. Sorbitol- vs Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation. *J. Agric. Food Chem.* 42, 841–845. <https://doi.org/10.1021/jf00040a001>
- Mendes, A.C., Pedersen, G.A., 2021. Perspectives on sustainable food packaging:– is bio-based plastics a solution? *Trends in Food Science & Technology* 112, 839–846. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.03.049>
- Meunier, V., Nicolai, T., Durand, D., 2001. Structure of aggregating kappa-carrageenan fractions studied by light scattering. *International journal of biological macromolecules* 28, 157–65.
- Meys, R., Frick, F., Westhues, S., Sternberg, A., Klankermayer, J., Bardow, A., 2020. Towards a circular economy for plastic packaging wastes – the environmental potential of chemical recycling. *Resources, Conservation and Recycling* 162, 105010. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105010>
- Mohamed, S.A.A., El-Sakhawy, M., El-Sakhawy, M.A.-M., 2020. Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. *Carbohydrate Polymers* 238, 116178. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116178>
- Morris, E.R., 1995. Polysaccharide synergism—more questions than answers. *Biopolymer mixtures* 247–288.
- Morris, E.R., 1990. Mixed Polymer Gels, in: Harris, P. (Ed.), *Food Gels*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 291–359. https://doi.org/10.1007/978-94-009-0755-3_8
- Morris, E.R., Rees, D.A., Robinson, G., 1980. Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure. *Journal of Molecular Biology* 138, 349–362. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(80\)90291-0](https://doi.org/10.1016/0022-2836(80)90291-0)
- Morris, V.J., Wilde, P.J., 1997. Interactions of food biopolymers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2, 567–572. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(97\)80046-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(97)80046-5)
- Müter, D., Sørensen, H., Jha, D., Dalby, K., Stipp, S., 2014. X-ray Tomography and Finite Elements Simulations of Rock Mechanics. *Microscopy and Microanalysis* 20, 818–819. <https://doi.org/10.1017/S1431927614005819>
- Nanaki, S., Karavas, E., Kalantzi, L., Bikiaris, D., 2010. Miscibility study of carrageenan blends and evaluation of their effectiveness as sustained release carriers. *Carbohydrate Polymers* 79, 1157–1167. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.067>
- Ni, Y., Lin, W., Mu, R., Wu, C., Lin, Z., Chen, S., Pang, J., 2019. Facile fabrication of novel konjac glucomannan films with antibacterial properties via microfluidic spinning strategy. *Carbohydrate Polymers* 208, 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.12.102>
- Niu, Y., Xia, Q., Gu, M., Yu, L. (Lucy), 2019. Interpenetrating network gels composed of gelatin and soluble dietary fibers from tomato peels. *Food Hydrocolloids* 89, 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.028>
- Njoku, C., Omotoyinbo, J.A., Alaneme, K., Daramola, M.O., 2019. Chemical Modification of Urena lobata (Caeser Weed) Fibers for Reinforcement Applications. *Journal of Physics: Conference Series* 1378, 022015. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022015>
- Norton, I.T., Foster, T.J., 2002. Hydrocolloids in real food systems, in: *Gums and Stabilisers for the Food Industry* 11. Royal Society of Chemistry.
- Núñez-Santiago, M. del C., Tecante, A., 2007. Rheological and calorimetric study of the sol–gel transition of k-carrageenan. *Carbohydrate Polymers* 69, 763–773. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.017>
- OCDE, 2022. Déchets plastiques collectés pour recyclage. <https://doi.org/10.1787/a6633cd7-fr>
- Oloye, M.T., Jabar, J.M., Adetuyi, A.O., Lajide, L., 2023. Extraction and characterization of pectin from fruit peels of *Irvingia gabonensis* and pulp of *Cola milleni* and *Theobroma cacao* as precursor for industrial applications. *Biomass Conv. Bioref.* 13, 2125–2133. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01366-4>
- Oluwasina, O.O., Falola, T., Wahab, O.J., Idahagbon, N.B., 2018. Enhancement of Physical and Mechanical Properties of *Dioscorea Dumetorum* Starch Films With Dialdehyde Starch Solution. *Starch - Stärke* 70, 1700148.

- <https://doi.org/10.1002/star.201700148>
- Orbita, M.L., 2013. Growth rate and carrageenan yield of *Kappaphycus alvarezii* (Rhodophyta, Gigartinales) cultivated in Kolambugan, Lanao del Norte, Mindanao, Philippines. *Advances in Agriculture & Botany* 5, 128–139.
- Peschel, W., Sánchez-Rabeneda, F., Diekmann, W., Plescher, A., Gartzía, I., Jiménez, D., Lamuela-Raventos, R., Buxaderas, S., Codina, C., 2006. An industrial approach in the search of natural antioxidants from vegetable and fruit wastes. *Food Chemistry* 97, 137–150.
- Piculell, L., 2006. Gelling Carrageenans, in: *Food Sci Technol.* pp. 239–287. <https://doi.org/10.1201/9781420015164.ch8>
- Piculell, L., Bergfeldt, K., Nilsson, S., 1995. Factors determining phase behaviour of multi component polymer systems. *Biopolymer mixtures* 13–35.
- PlasticsEurope (PEMREG), 2022. *Plastics – the Facts 2022*. PlasticsEurope (PEMREG).
- Plastiques – Paprec, n.d. URL <https://www.paprec.com/fr/comprendre-le-recyclage-2/tout-savoir-sur-les-matieres-recyclables/plastiques/> (accessed 5.23.24).
- Prachayawarakorn, J., Pomdage, W., 2014. Effect of carrageenan on properties of biodegradable thermoplastic cassava starch/low-density polyethylene composites reinforced by cotton fibers. *Materials & Design* 61, 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.051>
- Qiao, D., Li, H., Jiang, F., Zhao, S., Chen, S., Zhang, B., 2023. Incorporation of κ -carrageenan improves the practical features of agar/konjac glucomannan/ κ -carrageenan ternary system. *Food Science and Human Wellness* 12, 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2022.07.053>
- Rahman, M., Brazel, C.S., 2004. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science* 29, 1223–1248. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001>
- Ramakanth, D., Singh, S., Maji, P.K., Lee, Y.S., Gaikwad, K.K., 2021. Advanced packaging for distribution and storage of COVID-19 vaccines: a review. *Environ Chem Lett* 19, 3597–3608. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01256-1>
- Raman Sharma, V.K., Sharma, M., 2014. *Plastics: Issues Challenges and Remediation*. *Int J Waste Resources* 04. <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000134>
- Rees, D.A., 1969. Structure, Conformation, and Mechanism in the Formation of Polysaccharide Gels and Networks, in: Wolfson, M.L., Tipson, R.S., Horton, D. (Eds.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Academic Press, pp. 267–332. [https://doi.org/10.1016/S0065-2318\(08\)60352-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2318(08)60352-2)
- Rees, D.A., 1963. The Carrageenan System of Polysaccharides. Part I. The Relation between the κ and λ components. *Journal of Chemical Society* 1821–1832.
- Rhim, J.-W., 2013. Effect of PLA lamination on performance characteristics of agar/ κ -carrageenan/clay bio-nanocomposite film. *Food Research International* 51, 714–722. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2013.01.050>
- Rhim, J.-W., 2012. Physical-mechanical properties of agar/ κ -carrageenan blend film and derived clay nanocomposite film. *J Food Sci* 77, N66-73. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2012.02988.x>
- Rhim, J.-W., Wang, L.-F., 2013. Mechanical and water barrier properties of agar/ κ -carrageenan/konjac glucomannan ternary blend biohydrogel films. *Carbohydr Polym* 96, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.083>
- Rochas, C., Rinaudo, M., 1982a. Calorimetric determination of the conformational transition of kappa carrageenan. *Carbohydrate Research* 105, 227–236. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)84970-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)84970-8)
- Rochas, C., Rinaudo, M., 1982b. Etude de la transition sol-gel du Kappa-Carraghénage. Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- Rochas, C., Rinaudo, M., Landry, S., 1990. Role of the molecular weight on the mechanical properties of kappa carrageenan gels. *Carbohydrate Polymers* 12, 255–266. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(90\)90067-3](https://doi.org/10.1016/0144-8617(90)90067-3)
- Roe, P.J., Ansell, M.P., 1985. Jute-reinforced polyester composites. *J Mater Sci* 20, 4015–4020. <https://doi.org/10.1007/BF00552393>
- Rudzhiah, S., Rani, M.S.A., Ahmad, A., Mohamedd, N.S., Kaddami, H., 2015. Potential of blend of kappa-carrageenan and cellulose derivatives for green polymer electrolyte application. *Industrial Crops and Products* 72. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.051>
- Saha, D., Bhattacharya, S., 2010. Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review. *J Food Sci*

- Technol 47, 587–597. <https://doi.org/10.1007/s13197-010-0162-6>
- Saklani, P., Siddhnath, Das, S.K., Singh, S.M., 2019. A Review of Edible Packaging for Foods. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci.* 8, 2885–2895. <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2019.807.359>
- Sánchez-García, M.D., Hilliou, L., Lagarón, J.M., 2010. Morphology and water barrier properties of nanobiocomposites of κ / ι -hybrid carrageenan and cellulose nanowhiskers. *J Agric Food Chem* 58, 12847–12857. <https://doi.org/10.1021/jf102764e>
- Sanyang, M.L., Sapuan, S.M., Jawaid, M., Ishak, M.R., Sahari, J., 2016. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (*arenga pinnata*) starch for food packaging. *J Food Sci Technol* 53, 326–336. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-2009-7>
- Seligra, P.G., Medina Jaramillo, C., Famá, L., Goyanes, S., 2016. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers* 138, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.041>
- Semenova, M.G., Bolotina, V.S., Dmitrochenko, A.P., Leontiev, A.L., Polyakov, V.I., Braudo, E.E., Tolstoguzov, V.B., 1991. The factors affecting the compatibility of serum albumin and pectinate in aqueous medium. *Carbohydrate Polymers* 15, 367–385. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(91\)90088-T](https://doi.org/10.1016/0144-8617(91)90088-T)
- Semenova, M.G., Savilova, L.B., 1998. The role of biopolymer structure in interactions between unlike biopolymers in aqueous medium. *Food Hydrocolloids* 12, 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(98\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(98)00046-0)
- Shahbandeh, M., 2023. Global cocoa production 2022/23 [WWW Document]. Statista. URL <https://www.statista.com/statistics/262620/global-cocoa-production/> (accessed 3.13.24).
- Shojaee-Aliabadi, S., Hosseini, H., Mohammadifar, M.A., Mohammadi, A., Ghasemlou, M., Ojagh, S.M., Hosseini, S.M., Khaksar, R., 2013. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ -carrageenan films containing *Satureja hortensis* essential oil. *Int J Biol Macromol* 52, 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.08.026>
- Singh, A.K., Ramakanth, D., Kumar, A., Lee, Y.S., Gaikwad, K.K., 2021. Active packaging technologies for clean label food products: a review. *Food Measure* 15, 4314–4324. <https://doi.org/10.1007/s11694-021-01024-3>
- Singh, G., Singh, S., Kumar, B., Gaikwad, K.K., 2021. Active barrier chitosan films containing gallic acid based oxygen scavenger. *Food Measure* 15, 585–593. <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00669-w>
- Slootmaekers, D., De Jonghe, C., Reynaers, H., Varkevisser, F.A., Bloys van Treslong, C.J., 1988. Static light scattering from κ -carrageenan solutions. *International Journal of Biological Macromolecules* 10, 160–168. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(88\)90043-8](https://doi.org/10.1016/0141-8130(88)90043-8)
- Smidsrød, O., Andresen, I., Grasdalen, H., Larsen, B., Painter, T., 1980. Evidence for a salt-promoted “freeze-out” of linkage conformations in carrageenans as a prerequisite for gel-formation. *Carbohydrate Research* 80, C11–C16. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)85333-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)85333-1)
- Snoeren, T.H.M., 1976. Kappa-Carrageenan: a study on its physico-chemical properties, sol-gel transition and interaction with milk proteins.
- Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V., 2007. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology* 18, 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2006.09.004>
- Sothornvit, R., Krochta, J.M., 2000. Water Vapor Permeability and Solubility of Films from Hydrolyzed Whey Protein. *Journal of Food Science* 65, 700–703. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb16075.x>
- Stephen, A.M., Phillips, G.O., Williams, P.A. (Eds.), 2006. *Food polysaccharides and their applications*, 2nd ed. ed, Food science and technology. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- Su Cha, D., Choi, J.H., Chinnan, M.S., Park, H.J., 2002. Antimicrobial Films Based on Na-alginate and κ -carrageenan. *LWT* 35, 715–719. <https://doi.org/10.1006/fstl.2002.0928>
- Suárez, B., Álvarez, Á.L., García, Y.D., Barrio, G. del, Lobo, A.P., Parra, F., 2010. Phenolic profiles, antioxidant activity and *in vitro* antiviral properties of apple pomace. *Food Chemistry* 120, 339–342. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.073>
- Subramanian, A., Rodriguez-Saona, L., 2009. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control* 145–178.
- Sudhakar, V., Singhal, R.S., Kulkarni, P.R., 1996. Starch-gum interactions: nutritional and technological implications. *Int J Food Sci Nutr* 47, 117–129. <https://doi.org/10.3109/09637489609012573>
- Suhag, R., Kumar, N., Petkoska, A.T., Upadhyay, A., 2020. Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. *Food Research International* 136, 109582.

- <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109582>
- Summerscales, J., Dissanayake, N.P.J., Virk, A.S., Hall, W., 2010. A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41, 1329–1335. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.06.001>
- Sun, J., Jiang, H., Wu, H., Tong, C., Pang, J., Wu, C., 2020. Multifunctional bionanocomposite films based on konjac glucomannan/chitosan with nano-ZnO and mulberry anthocyanin extract for active food packaging. *Food Hydrocolloids* 107, 105942. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105942>
- Sundqvist-Andberg, H., Åkerman, M., 2021. Sustainability governance and contested plastic food packaging – An integrative review. *Journal of Cleaner Production* 306, 127111. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127111>
- Szpak, P., 2011. Fish bone chemistry and ultrastructure: implications for taphonomy and stable isotope analysis. *Journal of Archaeological Science* 38, 3358–3372. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.07.022>
- Tajvidi, M., Azad, F., 2009. Effect of Particle Size, Fiber Content and Compatibilizer on the Long-term Water Absorption and Thickness Swelling Behavior of Reed Flour/Polypropylene Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 28, 2341–2351. <https://doi.org/10.1177/0731684408091954>
- Takemasa, M., Nishinari, K., 2004. The effect of the linear charge density of carrageenan on the ion binding investigated by differential scanning calorimetry, dc conductivity, and kHz dielectric relaxation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, A collection of papers presented at the Symposium Colloid and Soft Matters in the 8th IUMRS-ICAM (International Union of Material Research Societies, 8th International Conference on Advanced Materials) in Yokohama, Japan. 38, 231–240. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2004.02.025>
- Tobin, J.T., Fitzsimons, S.M., Kelly, A.L., Fenelon, M.A., 2011. The effect of native and modified konjac on the physical attributes of pasteurized and UHT-treated skim milk. *International Dairy Journal* 21, 790–797. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2011.04.008>
- Tolstoguzov, V., 2017. Protein-Polysaccharide Interactions. pp. 171–198. <https://doi.org/10.1201/9780203755617-6>
- Toppe, J., Albrektsen, S., Hope, B., Aksnes, A., 2007. Chemical composition, mineral content and amino acid and lipid profiles in bones from various fish species. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology* 146, 395–401. <https://doi.org/10.1016/j.cbpb.2006.11.020>
- Tuil, R., Fowler, P., Lawther, M., Weber, C., 2000. Properties of biobased packaging materials, *Biobased Packaging Materials for the Food Industry: Status and Perspectives*.
- Tunieva, E.K., Spiridonov, K.I., Nasonova, V.V., 2021. A study on the synergetic interaction of kappa-carrageenan with konjac gum. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 640, 052012. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/640/5/052012>
- Turgeon, S.L., Beaulieu, M., 2001. Improvement and modification of whey protein gel texture using polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 5th International Hydrocolloids Conference 15, 583–591. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00064-9](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00064-9)
- Turquois, T., Rochas, C., Tavel, F.-R., Doublier, J.L., Axelos, M.-A.-V., 1995. Small-angle x-ray scattering of κ-carrageenan based systems: Sols, gels, and blends with carob galactomannan. *Biopolymers* 36, 559–567. <https://doi.org/10.1002/bip.360360502>
- Valrhona, 2019. Ensemble faisons du bien avec du bon - Rapport de développement durable 2019.
- Vásquez, Z.S., de Carvalho Neto, D.P., Pereira, G.V.M., Vandenberghe, L.P.S., de Oliveira, P.Z., Tiburcio, P.B., Rogez, H.L.G., Góes Neto, A., Soccol, C.R., 2019. Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. *Waste Management* 90, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.030>
- V.B.Tolstoguzov, 1991. Functional properties of food proteins and role of protein-polysaccharide interaction. *Food Hydrocolloids* 4, 429–468. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80196-3](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80196-3)
- Vicente, M.A.P.R.C., Ricardo Nuno Correia Pereira, Oscar Leandro da Silva Ramos, Jose Antonio Couto Teixeira, Antonio Augusto (Ed.), 2016. *Edible Food Packaging: Materials and Processing Technologies*. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b19468>
- Viebecke, C., Piculell, L., Nilsson, S., 1994. On the Mechanism of Gelation of Helix-Forming Biopolymers. *Macromolecules* 27, 4160–4166. <https://doi.org/10.1021/ma00093a017>
- Vieira, M., Silva, M., Santos, L., Beppu, M., 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal* 47, 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>

- Viña, S.Z., Mugridge, A., García, M.A., Ferreyra, R.M., Martino, M.N., Chaves, A.R., Zaritzky, N.E., 2007. Effects of polyvinylchloride films and edible starch coatings on quality aspects of refrigerated Brussels sprouts. *Food Chemistry* 103, 701–709. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.010>
- Vinod, A., Yashas Gowda, T.G., Vijay, R., Sanjay, M.R., Gupta, M.K., Jamil, M., Kushvaha, V., Siengchin, S., 2021. Novel *Muntingia Calabura bark* fiber reinforced green-epoxy composite: A sustainable and green material for cleaner production. *Journal of Cleaner Production* 294, 126337. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126337>
- Vreeman, H.J., Snoeren, T.H.M., Payens, T. a. J., 1980. Physicochemical investigation of k-carrageenan in the random state. *Biopolymers* 19, 1357–1374. <https://doi.org/10.1002/bip.1980.360190711>
- Wang, C., Xu, M., Lv, W., Qiu, P., Gong, Y., Li, D., 2012. Study on Rheological Behavior of Konjac Glucomannan. *Physics Procedia*, 2012 International Conference on Medical Physics and Biomedical Engineering (ICMPBE2012) 33, 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.05.026>
- Wang, K., Wu, K., Xiao, M., Kuang, Y., Corke, H., Ni, X., Jiang, F., 2017. Structural characterization and properties of konjac glucomannan and zein blend films. *International Journal of Biological Macromolecules* 105, 1096–1104. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.127>
- Wang, L., Mu, R.-J., Li, Y., Lin, L., Lin, Z., Pang, J., 2019. Characterization and antibacterial activity evaluation of curcumin loaded konjac glucomannan and zein nanofibril films. *LWT* 113, 108293. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108293>
- Wang, L., Xiao, M., Dai, S., Song, J., Ni, X., Fang, Y., Corke, H., Jiang, F., 2014. Interactions between carboxymethyl konjac glucomannan and soy protein isolate in blended films. *Carbohydrate Polymers* 101, 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.028>
- Weston, J.N.J., Carrillo-Barragan, P., Linley, T.D., Reid, W.D.K., Jamieson, A.J., 2020. New species of Eurythenes from hadal depths of the Mariana Trench, Pacific Ocean (Crustacea: Amphipoda). *Zootaxa* 4748, 163–181. <https://doi.org/10.11646/zootaxa.4748.1.9>
- Whistler, R.L., BeMiller, J.N., 1997. *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*. Eagan Press.
- Wibowo, A., Listiyawati, O., Purnawan, C., 2016. The Effects of plasticizers and palmitic acid toward the properties of the carrageenan Film. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 107, 012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012043>
- Williams, P.A., Day, D.H., Langdon, M.J., Phillips, G.O., Nishinari, K., 1991. Synergistic interaction of xanthan gum with glucomannans and galactomannans. *Food Hydrocolloids* 4, 489–493. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(09\)80199-9](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(09)80199-9)
- Wittaya, T., 2012. Rice Starch-Based Biodegradable Films: Properties Enhancement, in: *Structure and Function of Food Engineering*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/47751>
- Wolf, P., Reimer, M., Maier, M., Zollfrank, C., 2023. Biodegradation of polysaccharides, polyesters and proteins in soil based on the determination of produced carbon dioxide. *Polymer Degradation and Stability* 217, 110538. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110538>
- Wu, D., Yu, S., Liang, H., Eid, M., Li, B., Li, J., Mao, J., 2022. An innovative konjac glucomannan/κ-carrageenan mixed tensile gel. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 102, 3057–3057. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11801>
- Wu, D., Yu, S., Liang, H., He, C., Li, J., Li, B., 2020. The influence of deacetylation degree of konjac glucomannan on rheological and gel properties of konjac glucomannan/κ-carrageenan mixed system. *Food Hydrocolloids* 101, 105523. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105523>
- Xu, X., Li, B., Kennedy, J.F., Xie, B.J., Huang, M., 2007. Characterization of konjac glucomannan–gellan gum blend films and their suitability for release of nisin incorporated therein. *Carbohydrate Polymers* 70, 192–197. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.03.017>
- Yan, L., Chouw, N., Jayaraman, K., 2015. Effect of UV and water spraying on the mechanical properties of flax fabric reinforced polymer composites used for civil engineering applications. *Materials & Design* 71, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.01.003>
- Ye, Z., Ma, P., Tang, M., Li, X., Zhang, W., Hong, X., Chen, X., Chen, D., 2017. Interactions between calcium alginate and carrageenan enhanced mechanical property of a natural composite film for general packaging application. *Polymer Bulletin* 74. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1894-x>

- Zafeiropoulos, N.E., 2011. *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*. Elsevier.
- Zainuddin, N.K., Samsudin, A.S., 2018. Investigation on the effect of NH₄Br at transport properties in κ-carrageenan based biopolymer electrolytes via structural and electrical analysis. *Materials Today Communications* 14, 199–209. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.01.004>
- Zaslavsky, B.Y., 1995. *Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications*. New York: M. Dekker.
- Zhang, C., Chen, J., Yang, F., 2014. Konjac glucomannan, a promising polysaccharide for OCDDS. *Carbohydrate Polymers* 104, 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.081>
- Zhang, D., Milanovic, N.R., Zhang, Y., Su, F., Miao, M., 2014. Effects of humidity conditions at fabrication on the interfacial shear strength of flax/unsaturated polyester composites. *Composites Part B: Engineering* 60, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.12.031>
- Zhang, W., Furó, I., 1993. 127I-NMR studies of anion binding to κ-carrageenan. *Biopolymers* 33, 1709–1714. <https://doi.org/10.1002/bip.360331108>
- Zhou, X., Zong, X., Wang, S., Yin, C., Gao, X., Xiong, G., Xu, X., Qi, J., Mei, L., 2021. Emulsified blend film based on konjac glucomannan/carrageenan/ camellia oil: Physical, structural, and water barrier properties. *Carbohydrate Polymers* 251, 117100. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117100>
- Zhu, L., Cheng, L., Zhang, H., Wang, L., Qian, H., Qi, X., Wu, G., 2019. Research on migration path and structuring role of water in rice grain during soaking. *Food Hydrocolloids* 92, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.01.051>

ANNEXES

ANNEXE 1 – RÉSULTATS DE L'ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

Lors de l'étude préliminaire, plusieurs polysaccharides ont été mélangés afin de déterminer la combinaison présentant le meilleur film. L'idée principale a été d'associer un gélifiant et un épaississant pour former un gel souple. De ce gel pouvait être formé un film. Chaque solution a été réalisée en suivant le même protocole que décrit dans la partie II.2.1.1. Le mélange a ensuite été coulé sur des plaques en polystyrène de 5 cm de diamètre, comme montré dans la Figure 1. Les différents essais ont ensuite été séchés à l'air libre pendant 24h.

Les films ont été sélectionnés d'une part par leur facilité de démoulage, puis par leur facilité de manipulation. Plusieurs films ont cassé dès lors qu'ils étaient manipulés. Quelques tests qualitatifs, comme la résistance au pli ou à la légère traction avec la main ont également été réalisés pour sélectionner le meilleur mélange. L'ensemble des combinaisons réalisées lors de cette étape préliminaire est décrit dans le Tableau 1.



ANNEXE - FIGURE 1. Photographie présentant différents films obtenus lors de l'étude préliminaire.

ANNEXE - TABLEAU 1. *Tableau résumant les différents essais de films effectués lors de l'étude préliminaire.*

Composé 1	Composé 2	Ratio (1:2)	Concentration massique totale en solution (%)	Propriétés du film
Agar	Konjac	20:80	1	Cassant, peu flexible
Agar	Konjac	30:70	1	Film transparent, fragile
Agar	Konjac	40:60	1	Très fragile, se casse facilement
Agar	Konjac	50:50	1	Cassant, non résistant
Agar	Konjac	60:40	1	Film fragile, cassant
Agar	Konjac	70:30	1	Très cassant, rigide
Agar	Konjac	80:20	1	Fragile, se fissure facilement
Gomme de Caroube	Konjac	20:80	0,8	Film résistant, légèrement cassant
Gomme de Caroube	Konjac	30:70	0,8	Film légèrement cassant, flexible
Gomme de Caroube	Konjac	40:60	0,8	Film résistant, flexible
Gomme de Caroube	Konjac	50:50	0,8	Film rigide, se fissure sous pression
Gomme de Caroube	Konjac	60:40	0,8	Cassant, faible flexibilité
Gomme de Caroube	Konjac	70:30	0,8	Très cassant, non flexible
Gomme de Caroube	Konjac	80:20	0,8	Film rigide, se fissure facilement
Gomme de Caroube	Konjac	20:80	1	Film résistant, légèrement cassant
Gomme de Caroube	Konjac	30:70	1	Légèrement cassant, flexible
Gomme de Caroube	Konjac	40:60	1	Film résistant, flexible
Gomme de Caroube	Konjac	50:50	1	Film rigide, bonne flexibilité
Gomme de Caroube	Konjac	60:40	1	Cassant sous pression, non flexible
Gomme de Caroube	Konjac	70:30	1	Film rigide, se fissure facilement
Gomme de Caroube	Konjac	80:20	1	Très cassant, rigide
Gomme Gellane	Konjac	20:80	1	Film cassant, manque de souplesse
Gomme Gellane	Konjac	30:70	1	Très cassant, rigide
Gomme Gellane	Konjac	40:60	1	Rigide, se casse facilement
Gomme Gellane	Konjac	50:50	1	Très cassant, non flexible
Gomme Gellane	Konjac	60:40	1	Cassant, manque de souplesse
Gomme Gellane	Konjac	70:30	1	Très rigide, se casse rapidement
Gomme Gellane	Konjac	80:20	1	Rigide et cassant, faible flexibilité
Gomme Gellane	Konjac	20:80	1,2	Cassant, manque de souplesse
Gomme Gellane	Konjac	30:70	1,2	Très cassant, rigide
Gomme Gellane	Konjac	40:60	1,2	Rigide, se casse facilement
Gomme Gellane	Konjac	50:50	1,2	Cassant, non flexible
Gomme Gellane	Konjac	60:40	1,2	Film rigide, se fissure facilement
Gomme Gellane	Konjac	70:30	1,2	Cassant, rigide
Gomme Gellane	Konjac	80:20	1,2	Film très rigide, faible flexibilité

Gomme Tara	Konjac	20:80	1	Film résistant, légèrement cassant
Gomme Tara	Konjac	30:70	1	Légèrement cassant, flexible
Gomme Tara	Konjac	40:60	1	Film résistant, flexible
Gomme Tara	Konjac	50:50	1	Film rigide, bonne flexibilité
Gomme Tara	Konjac	60:40	1	Cassant sous pression, non flexible
Gomme Tara	Konjac	70:30	1	Film rigide, se fissure facilement
Gomme Tara	Konjac	80:20	1	Très cassant, rigide
Gomme Tara	Konjac	20:80	1,5	Film résistant, bonne flexibilité
Gomme Tara	Konjac	30:70	1,5	Légèrement cassant, bonne résistance
Gomme Tara	Konjac	40:60	1,5	Film résistant, flexible
Gomme Tara	Konjac	50:50	1,5	Film rigide, se fissure sous pression
Gomme Tara	Konjac	60:40	1,5	Cassant, faible flexibilité
Gomme Tara	Konjac	70:30	1,5	Très cassant, non flexible
Gomme Tara	Konjac	80:20	1,5	Film rigide, se fissure rapidement
Gomme Xanthane	Konjac	20:80	1	Film légèrement cassant, correct mais fragile
Gomme Xanthane	Konjac	30:70	1	Film cassant, peu flexible
Gomme Xanthane	Konjac	40:60	1	Cassant, fragile sous tension
Gomme Xanthane	Konjac	50:50	1	Film correct mais cassant
Gomme Xanthane	Konjac	60:40	1	Cassant, peu résistant
Gomme Xanthane	Konjac	70:30	1	Film cassant, non flexible
Gomme Xanthane	Konjac	80:20	1	Cassant, fragile
Gomme Xanthane	Konjac	20:80	0,5	Film correct mais cassant
Gomme Xanthane	Konjac	30:70	0,5	Cassant, peu flexible
Gomme Xanthane	Konjac	40:60	0,5	Cassant sous pression, non résistant
Gomme Xanthane	Konjac	50:50	0,5	Film cassant, non flexible
Gomme Xanthane	Konjac	60:40	0,5	Cassant, fragile
Gomme Xanthane	Konjac	70:30	0,5	Film légèrement cassant, correct mais fragile
Gomme Xanthane	Konjac	80:20	0,5	Film cassant, peu flexible
Gomme Xanthane	Konjac	20:80	0,8	Très fragile, se fissure sous pression
Gomme Xanthane	Konjac	30:70	0,8	Cassant, non flexible
Gomme Xanthane	Konjac	40:60	0,8	Très cassant, rigide
Gomme Xanthane	Konjac	50:50	0,8	Cassant, fragile
Gomme Xanthane	Konjac	60:40	0,8	Film rigide, non flexible
Gomme Xanthane	Konjac	70:30	0,8	Cassant, fragile
Gomme Xanthane	Konjac	80:20	0,8	Film très rigide, faible flexibilité
Gomme Xanthane	Gomme de Caroube	20:80	1	Film cassant
Gomme Xanthane	Gomme de Caroube	30:70	1	Transparent, film peu résistant
Gomme Xanthane	Gomme de Caroube	40:60	1	Résistant, peu cassant, transparent
Gomme Xanthane	Gomme de Caroube	50:50	1	Film très fragile, fissuré

Gomme Xanthane	Gomme de Caroube	60:40	1	Film cassant
Gomme Xanthane	Gomme de Caroube	70:30	1	Film cassant
Gomme Xanthane	Gomme de Caroube	80:20	1	Transparent, cassant
Gomme Xanthane	Agar	20:80	0,5	Pas de film
Gomme Xanthane	Agar	30:70	0,5	Cassant
Gomme Xanthane	Agar	40:60	0,5	Film cassant
Gomme Xanthane	Agar	50:50	0,5	Peu résistant
Gomme Xanthane	Agar	60:40	0,5	Film cassant, fissuré
Gomme Xanthane	Agar	70:30	0,5	Pas de film
Gomme Xanthane	Agar	80:20	0,5	Pas de film
ι-Carraghénane	Konjac	20:80	1	Film très fragile, facilement fissurable
ι-Carraghénane	Konjac	30:70	1	Film cassant, très fragile
ι-Carraghénane	Konjac	40:60	1	Très fragile, se fissure facilement
ι-Carraghénane	Konjac	50:50	1	Film fragile, non résistant
ι-Carraghénane	Konjac	60:40	1	Très cassant, faible résistance
ι-Carraghénane	Konjac	70:30	1	Film extrêmement fragile, non flexible
ι-Carraghénane	Konjac	80:20	1	Se fissure facilement, très fragile
ι-Carraghénane	Konjac	20:80	2	Film très fragile, se fissure facilement
ι-Carraghénane	Konjac	30:70	2	Cassant, très fragile
ι-Carraghénane	Konjac	40:60	2	Très cassant, non résistant
ι-Carraghénane	Konjac	50:50	2	Film cassant, fragile
ι-Carraghénane	Konjac	60:40	2	Très fragile, se fissure rapidement
ι-Carraghénane	Konjac	70:30	2	Film extrêmement fragile
ι-Carraghénane	Konjac	80:20	2	Très cassant, se fissure facilement
κ-Carraghénane	Konjac	20:80	2	Film très résistant, légèrement élastique
κ-Carraghénane	Konjac	30:70	2	Résistant, légèrement transparent
κ-Carraghénane	Konjac	40:60	2	Film flexible, bonne résistance
κ-Carraghénane	Konjac	50:50	2	Film élastique, résistant
κ-Carraghénane	Konjac	60:40	2	Très résistant, flexible
κ-Carraghénane	Konjac	70:30	2	Film rigide, cassant
κ-Carraghénane	Konjac	80:20	2	Film très rigide, fissurable
κ-Carraghénane	Konjac	20:80	1	Très résistant, bonne flexibilité
κ-Carraghénane	Konjac	30:70	1	Résistant, flexible
κ-Carraghénane	Konjac	40:60	1	Film résistant, légèrement cassant
κ-Carraghénane	Konjac	50:50	1	Film rigide, légèrement fissurable
κ-Carraghénane	Konjac	60:40	1	Très rigide, cassant
κ-Carraghénane	Konjac	70:30	1	Cassant, peu flexible
κ-Carraghénane	Konjac	80:20	1	Film rigide, se fissure facilement

ANNEXE 2 – ARTICLE ACCEPTÉ. JOURNAL OF FOOD ENGINEERING AND TECHNOLOGY.

Journal of Food Engineering and Technology 2024;13(2):47-56
<https://doi.org/10.32732/jfet.2024.13.2.47>

Towards Sustainable Food Packaging: A Study of Konjac Glucomannan and κ -Carrageenan Synergy

Baptiste Lenfant, Raphaël Haumont

*ICMMO, Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, UMR CNRS 8182,
Université Paris-Saclay, 91400, Orsay, France
E-mail: baptiste.lenfant@universite-paris-saclay.fr*

Received: 21 June 2024; Accepted: 29 July 2024; Available online: 30 August 2024

Abstract: This study investigates the synergistic effect of konjac glucomannan (KGM) and κ -carrageenan (κ -CG) in developing sustainable food films. KGM and κ -CG were dissolved at various ratios (20:80 to 80:20 KGM/ κ -CG ratio), casted, and dried. The resulting films were characterized by their mechanical properties, water vapor permeability, and water solubility. The results showed that the combination of KGM and κ -CG resulted in a synergistic effect on the water solubility of the films, which decreased significantly compared to the individual components. The tensile strength increased significantly while the elongation at break decreased the more κ -CG was added. An optimal point was found at a 60:40 ratio. The water vapor permeability of the films was also significantly higher compared to PVC film or κ -CG film, indicating a lesser barrier property. X-ray diffraction investigation shows that films are amorphous (whereas pure kappa is crystallized), and no co-crystallization was observed based on the different KG/ κ -CG ratios. Overall, this study demonstrates the potential of combining KGM and κ -CG to develop sustainable food films with enhanced properties. Using natural polysaccharides in the food industry can contribute to developing eco-friendly and sustainable packaging solutions.

Keywords: Polysaccharides; Biodegradable films; Kappa-carrageenan; Konjac glucomannan; Synergy; Mechanical properties.

1. Introduction

Addressing the contemporary imperative to reduce plastic usage poses a multifaceted challenge, particularly evident in the food industry, where plastic packaging takes the form of stretch or rigid plastics. Such materials need to adhere to stringent criteria, such as being a sound water barrier or having suitable physical properties [1]. In response to this challenge, polysaccharides have emerged as a promising alternative to plastics. The film-forming capabilities of polysaccharides, extensively explored in the food packaging sector [2], offer a diverse array of film qualities due to the broad spectrum of available polysaccharides [3]. Additionally, biopolymers present the advantages of being biocompatible, biodegradable, and cost-effective [4]. However, the industrial application of polysaccharide films for food purposes is limited by their brittleness and hydrophilicity. Various factors, such as the nature of the food, chemical components, preparation method, packing material, and storage conditions, influence the longevity of food products [5].

Edible films can be produced from different macromolecules, including polysaccharides, proteins, and lipids [6,7]. While films made from single macromolecules like alginate, carrageenan, cellulose, chitosan, or pectin have been explored [8–11] there is also a trend towards composite films using mixed polysaccharides, combining their inherent qualities to enhance overall properties. Examples include cellulose with starch [12], konjac with xanthan gum [13], chitosan and starch [14], and kefir and starch [15].

Despite considerable interest in polysaccharide films, the film-forming potential of Konjac Glucomannan/ κ -carrageenan combinations remains understudied, with a notable exception being a prior patent from the laboratory [16]. κ -carrageenan, renowned for its robust film-forming capabilities [17–19] is a staple in the food industry due to its ability to gel and stabilize products [20].

Chen et al. demonstrated significant interactions between Konjac Glucomannan and κ -carrageenan in gels [21], laying the groundwork for our exploration of this interaction within a film framework. The main objective of this study was to combine the properties of two polysaccharides at different ratios. The aim was to use the flexibility of konjac films with the cohesiveness of κ -carrageenan without adding other elements. This allowed one to manipulate the gel quickly and efficiently to fix the breaking with its thermoreversible properties.

2. Materials and methods

2.1 Materials

Konjac Glucomannan gum (E425 (i)) (KGM) was purchased from KALYS SA (France), and (κ -CG) was supplied by Sigma-Aldrich (USA). Both reagents have high purity and are food grade.

2.2 Sample preparation

For the preparation of all films, different proportions were used by w/w, given in Table 1. Films made of one polysaccharide (κ -CG and KGM) were prepared as follows. κ -CG or KGM (2 g at 100% ratio) was dissolved in 100 g of distilled water at 75°C with continuous mechanical stirring for 30 minutes (650 rpm for the first 5 minutes and then increasing to 1250 rpm). The solution was cooled down to 50°C before film casting by pouring 90 g of the solution onto a round polystyrene casting plate (15 cm \times 0,3 cm) and dried for 12 h at 45 \pm 5°C using a food dehydrator. Hydrogels were placed at room temperature (20°C) for 24 h, becoming films, and manually peeled off from casting plates. The same method was used for the composite films, but the two polysaccharides were mixed thoroughly before dissolution. All the composite solutions have a quantity of 2 g of polysaccharides. An example of such a film is presented for a K4 blend in Table 1.

Table 1. Coding of film-forming samples.

Code	Blend
K0	κ -CG(100%)
K8	κ -CG(80:20)KGM
K6	κ -CG(60:40)KGM
K5	κ -CG(50:50)KGM
K4	κ -CG(40:60)KGM
K2	κ -CG(20:80)KGM

2.3 Characterization of Kappa-Konjac films

2.3.1 Thickness measurement

Film thickness was measured using a digital micrometer (Model MDC-25PX, Mitutoyo Co., Tokyo, Japan) to the nearest \pm 0.001 mm at 10 random positions for each film sample after 24 h at room temperature. The mean value of the 10 measurements was determined and used in the calculations for mechanical properties and water vapor permeability.

2.3.2 Film solubility in water

Water solubility (WS) was measured using the method described by Ganesan et al., 2019 [22] with slight modifications. For each dried film sample, the initial weight was measured beforehand. The sample was then immersed in 30 mL of water in a beaker at room temperature (20°C) for 1h under magnetic stirring at 200 rpm. The solution was filtered, and the undissolved film was poured into a crucible. The hydrated film was allowed to dry at 105°C in an oven for 12 h. The dried undissolved film was then weighed to obtain its final weight. The water solubility was expressed as a percentage calculated using the following equation:

$$WS (\%) = \frac{w_0 - w_1}{w_0} \quad (1)$$

Where w_0 is the initial weight of the dry film and w_1 is the final weight of the undissolved dried film.

2.3.3 Water uptake ratio

A gravimetric method was used to determine the water uptake ratio (WUR). A square sample (3 \times 3 cm) of a dried film was immersed in distilled water (30 mL) for 30 min. The hydrated film sample was then removed and weighed. The WUR was expressed as a percentage and was calculated using the following equation:

$$WUR (\%) = \frac{w_h - w_d}{w_d} \quad (2)$$

Where w_h is the weight of the hydrated film after immersion in water, and w_d is the initial weight of the dry film before immersion in water.

2.3.4 Determination of mechanical properties

The tensile strength (TS) and elongation at break (EB) of the films were determined using a texture analyzer (TA1, AMETEK Lloyd Instruments, USA) according to the ASTM D882-18 procedure [23]. The film samples were conditioned at room temperature (20°C) for 24 h. With an initial grip distance of 90 mm and a crosshead speed of 100 mm/min, and a load cell of 1 kN, four film samples were uniformly cut into strips (10 cm × 2 cm). The TS was calculated using the following equation:

$$TS(MPa) = \frac{F_{max}}{A} \quad (3)$$

Where F_{max} is the maximum load of the specimen, and A is the initial cross-sectional area. EB expressed as a percentage was calculated using the following equation:

$$EB(\%) = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (4)$$

Where Δl is the change in the initial gauge length ($\Delta l = l_{final} - l_0$) and l_0 is the initial length of the film sample.

2.3.5 Determination of water vapor permeability

The water vapor permeability (WVP) of the films was determined using a modified technique described by Sobral et al. [24]. The film was firmly sealed on a polystyrene cup filled with silica gel. The cups were then placed in a desiccator with distilled water. The relative humidity (RH) inside the desiccator was 76%. The cups were then weighted (± 0.01 g) each 2 h until 7 points were obtained. A linear regression analysis was used to fit the weight vs. time plot data to calculate each line's slope. Water vapor permeability ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) was calculated using the following equation:

$$WVP = \frac{\Delta w \times x}{A \times p_{sat}^{25^\circ\text{C}} (RH_1 - RH_2)} \quad (5)$$

Where Δw is the plot ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$), x is the film thickness (m), A is the exposed area of the film ($4.42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$), $p_{sat}^{25^\circ\text{C}}$ is the vapor pressure of water at 25°C (3170 Pa), RH_1 is the relative humidity inside the desiccator (76%), and RH_2 is the relative humidity inside the cup (20%).

2.3.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis

The IR spectra were recorded with a Vertex 70 FT-IR spectrometer (Bruker, Germany) with an attenuated total reflectance (ATR) with a Germanium crystal. The spectrum was obtained in the range of 700-3700 cm^{-1} wavenumbers with a resolution of 4 cm^{-1} . A total number of 37 scans were performed at ambient temperature (22°C).

2.3.7 X-ray diffraction (XRD) analysis

The blended films were characterized by Bragg-Bentano θ -2 θ X-ray diffractometry (Panalytical X'Pert Philips) using Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) in the 2 θ range from 5 to 35°.

2.4 Statistical analysis

Data obtained were analyzed for statistical tests using RStudio software (RStudio: Integrated Development for R. R Studio, Boston, MA, USA). Using Tukey's multiple range test, one-way ANOVA was used to determine the significance at $p < 0.05$. The results obtained were expressed as mean \pm standard deviation. All the tests were carried out in triplicates or more.

3. Results and discussion

3.1 Film appearance and thickness

All the composite films exhibited uniform and bubble-free surfaces, displaying flexibility and transparency. Easy peeling off from casting plates further emphasized the practicality of these films. The thickness variation of the composite films is detailed in Figure 1, presented as a binary phase diagram with κ -carrageenan concentration. Here, 0% κ -carrageenan corresponds to 100% Konjac Glucomannan (2 g in 100 mL of water, equating to 50% in the Figure representing an equal mix of κ -CG and KGM). The findings indicated a significant increase in film

thickness (p -value < 0.05) compared to films produced at κ -CG concentrations below 50%. The observed inflection point could be attributed to intricate interactions within an interpenetrating network involving κ -CG and Konjac chains, a phenomenon akin to the κ -CG-KGM gels described by [21], potentially contributing to the augmented film thickness. The film thickness ranged from 150 to 32 μm , revealing distinct trends. Beyond the 50% concentration, a change in slope indicated a transformation within the network structure.

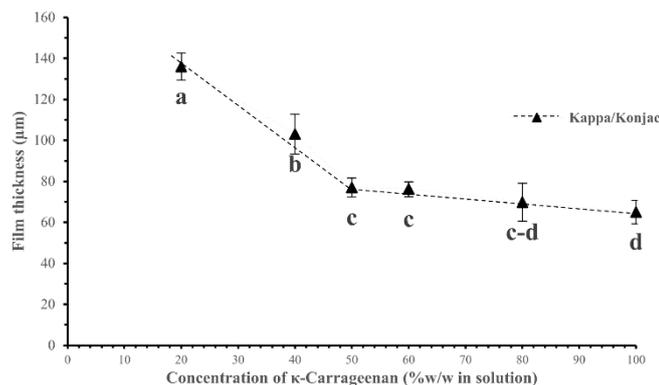


Figure 1. Thickness of composite film with different concentrations of κ -carrageenan (20% to 100%). a–d Values with different letters are significantly different ($p < 0.05$). Error bars show standard deviation.

3.2 Water solubility

A significant decrease in water solubility was found at all ratios of composite films (Figure 2.A). The monolayered films with 100% KGM or κ -CG (K0 and K10) have the highest solubility of $32 \pm 1.7\%$ and $39 \pm 1.6\%$, respectively. At this composition, all the chains in both polysaccharides can interact easily with water, as the monophase-biopolymer had more sites to attach with water. A decrease in solubility when both the polysaccharides are mixed could be explained by the interactions between the KGM chains and the κ -CG chains, forming an interpenetrating network [21], diminishing the interactions with water. With K8, a decrease of 10% in solubility is observed. At K5, a significant increase in water solubility appears compared to the adjacent concentrations. All the composite films generally have a solubility in water under 40% (w/w) at 20°C over 1h, suggesting that films were partially soluble in water. The water solubility of composite films produced in the present study is comparable to the edible films produced by other authors, such as chitosan films [25], konjac films [26], or protein films [27].

3.3 Water uptake ratio

The water uptake ratio shows the swelling of the films when in contact with water, as shown in Figure 2.B. No significant variation was found in the initial weights of the samples. The trend was the same after the water uptake for the composite films; the water uptake ratio was constant (around 2000% of the initial weight of the film samples). However, the same experiment was done with monolayer-biopolymer (100% of κ -CG and KGM). When entering a concentration of 10 g.L^{-1} (1% in solution), both Konjac Glucomannan and κ -carrageenan showed a significant increase ($p < 0.05$), while in the composite film, the WUR stayed the same. These results show interactions inside the network, keeping the film from swelling, which can be linked with the decrease in water solubility. Swelling still occurs, as shown in Figure 3.B and C., before and after water immersion, and the thickness of the K4 film increases from $103 \pm 9 \mu\text{m}$ to $2211 \pm 105 \mu\text{m}$.

3.4 Water vapor permeability

The best mechanical and water solubility properties of composite films are seen in K4, K5, and K6 films. The water vapor permeability (WVP) of these films was tested. The same tests were made for monolayered κ -carrageenan films and a commercial PVC film (control), and the results are shown in Table 2. A significant increase in WVP was found in composite films. The more KGM was added to the film, the less the film stopped the water. This increase could be attributed to the hydrophilic nature of KGM. As the film is thicker when adding KGM, the more residual water can act as a plastifier, leading to structural modification of the polymer network, becoming less dense and thus a weaker barrier to water. Water acting like a plasticizer affects the reorganization of the polysaccharide network and increases the free volume, allowing water molecules to diffuse more efficiently,

leading to an increase in the WVP. It must be noted that the same order of magnitude is observed in the composite film, monolayer film, and control film.

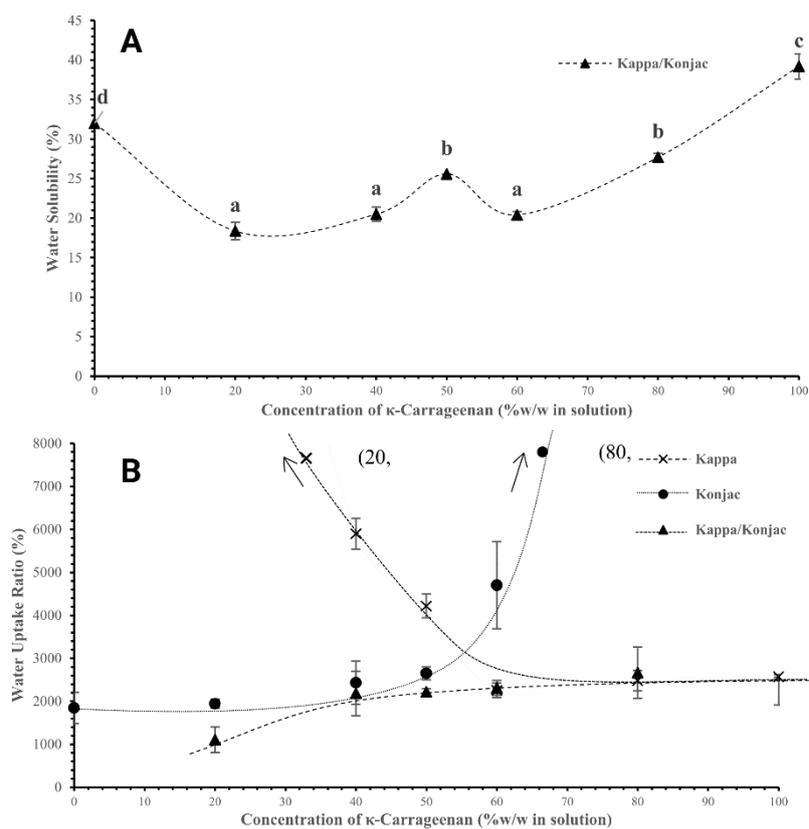


Figure 2. Water solubility (A) and Water uptake ratio (B) of different concentrations of κ -carrageenan (20% to 100%). Error bars show standard deviation.

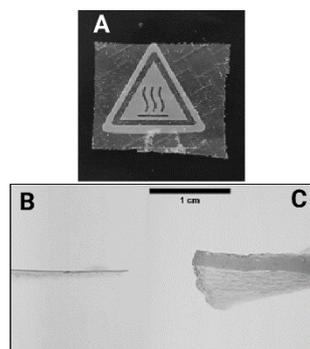


Figure 3. Different representations of the K4 film showing its transparency (A) when putted on a pictogram. (B) and (C) show the different thicknesses of the K4 film before and after being immersed in water, respectively.

Table 2. Water vapor permeability (WVP) of composite films of Konjac Glucomannan and κ -carrageenan at different concentrations and with PVC film. a–d Values with different letters within the same column are significantly different ($p < 0.05$). Data reported are means \pm standard deviation.

Film samples	WVP $\times 10^{-7}$ (g.Pa ⁻¹ .h ⁻¹ .m ⁻¹)
K6	4,39 \pm 0,34 ^{bc}
K5	5,63 \pm 0,38 ^{cd}
K4	6,66 \pm 0,42 ^d
κ -CG6	2,53 \pm 0,25 ^b
κ -CG5	2,70 \pm 0,48 ^{ab}
κ -CG4	2,69 \pm 0,26 ^{ab}
PVC film	1,01 \pm 0,09 ^a

3.5 Tensile strength and elongation at break

The mechanical properties of composite and monolayered films are shown in Figure 4. Tensile strength values were higher in composite films (35.11 – 56.85 MPa) than in monolayered films, as the films were too fragile to be tested. The addition of Glucomannan Konjac to the films tended to increase the tensile strength; however, the elongation at break of the samples decreased (0.98 – 5.25 %). These results seemed to be in accordance with the solubility. With less water available to play the role of a plasticizer, the film samples were less flexible, thus resulting in higher tensile strength and lower elongation at break. The network is, therefore, more solid but more brittle. Chen & al. [21] showed that if the composite film is humidified, acting as a gel, the network is more elastic and more flexible.

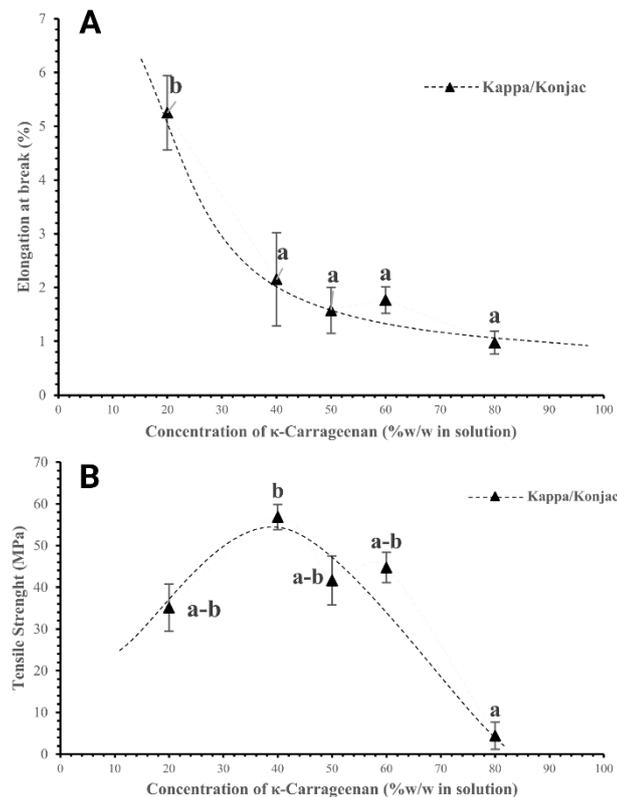


Figure 4. Elongation at break (A) and Tensile strength (B) of different concentrations of κ -carrageenan (20% to 80%). a–b Values with different letters significantly differ ($p < 0.05$). Error bars show standard deviation

3.6 FT-IR Analysis

FT-IR spectroscopy was employed to qualitatively analyze the chemical structure of the composite films, with the spectra of KGM, κ -CG, and K2 to K8 films presented in Fig. 5. The characteristic peaks of the KGM film at 3360 and 1034 cm^{-1} corresponded to the O-H stretching and C-O-C stretching vibrations, consistent with findings by Chen et al., 2019. Other peaks found at 1743, 1242, 1145 and 1060 cm^{-1} can be attributed respectively to C=O stretching, S-O sulfate stretching, C-O-H stretching and C-O-SO₃ stretching [28]. While new adsorption peaks were not observed in the spectra of the KGM: κ -CG film, a broadening of the O-H stretching peak was noted, indicating the formation of intermolecular hydrogen bonds between KGM and κ -CG [29], a variation of the intensity and forms of the sulfate related bands can be associated with their properties to make ionic interactions inside the composite [30]. The leading absorption bands of polysaccharides exhibited similarity, with peaks at 2924 cm^{-1} .

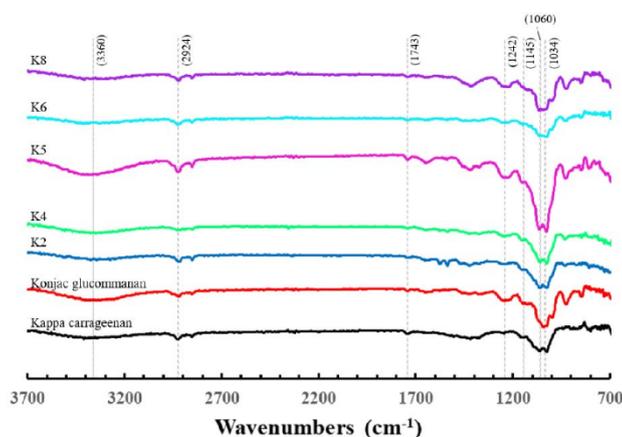


Figure 5. FT-IR spectra of the κ -CG /KGM blended films.

3.7 XRD Analysis

The X-ray diffraction of the blended films is depicted in Fig. 6. a. as well as KGM and κ -CG powders (Fig. 6. b and c.). High-ratio KGM films exhibited a characteristic noncrystalline broad peak around $2\theta = 20^\circ$, consistent with prior reports on the amorphous nature of pure KGM films [31] and as shown in Fig.6.c for pure KGM powder. In the κ -CG powder distinctive sharp peaks that cannot be associated with a specific structure. Another set of sharp peaks has been demonstrated by Qiao et al., 2023 but no concordance can be shown. The peaks can be associated with metal elements present during algae extraction, favoring a crystalline structure [32]. As we shift towards films with a higher concentration of κ -CG, XRD scans revealed a smaller peak at $2\theta = 15^\circ$. A small semi-crystallized peak showed around $2\theta = 30^\circ$ for K2 concentration. The more KGM is added, the broader the peaks, showing an amorphous structure in our films. The distinctive peaks observed in the raw material of highly crystallized pure κ -CG tend to diminish upon film formation, underscoring the transformative nature of the blending process. When associated with the functional groups of KG, the resulting structure remains amorphous, showing a potential interaction between the two polymers. Regardless of the composition, once films are formed, they exhibit an amorphous structure. While we observe nuanced variations in intensity between the peaks around 15 and 22° , it's essential to highlight that such variations do not allow us to make conclusive assertions regarding any substantial changes in crystallinity based on the KG/ κ -CG ratio.

4. Conclusion

Composite films made of Konjac Glucomannan and κ -carrageenan were successfully incorporated at different ratios (20:80 – 80:20 KGM κ -CG). The combination of konjac and carrageenan increased the thickness of the film until a specific ratio (50:50). The solubility of the composite films decreased, which could be linked to the interactions between the biopolymers' chains inside the network. These interactions improved the hydrophobic properties of these films. However, this property made the films stiffer, declining the mechanical properties, especially the elasticity with lower elongation at break. When a higher concentration of KGM was incorporated, WVPR decreased significantly ($p < 0.05$). With these results, the composite films could not be used as packaging

films because of their elasticity. The next approach is to incorporate by-product to make 3D object based on this film as a matrix.

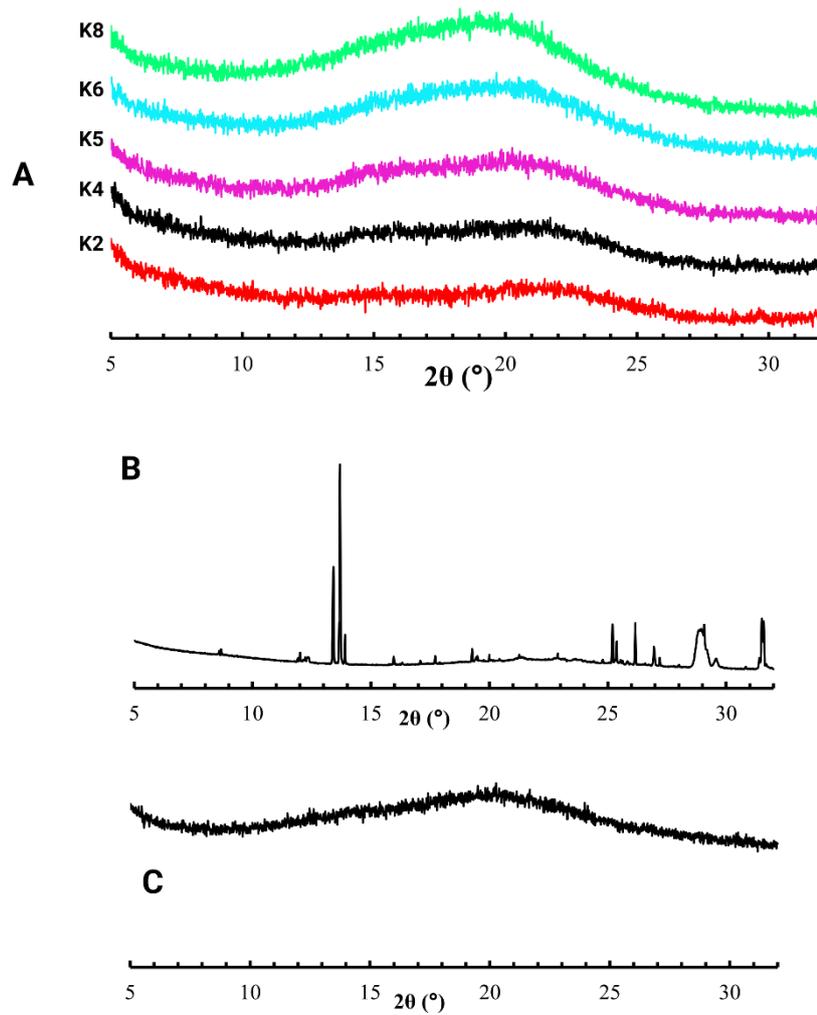


Figure 6. XRD curves of the κ -CG /KGM blended films (A), κ -carrageenan powder (B) and konjac glucomannan powder (C).

5. Acknowledgment

This study was carried out with financial support from "Fondation Université Paris-Saclay" through the academic chair "Cuisine du future".

6. References

- [1] Ebnesajjad S. Plastic Films in Food Packaging: Materials, Technology and Applications. William Andrew; 2012. 413 p.
- [2] Kanmani P, Rhim JW. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. Carbohydrate Polymers. 2014 Jun 15;106:190–199.

- [3] Krochta J, Baldwin E, Nisperos-Carriedo M. Edible coatings and films to improve food quality, Technomic Publ. Co, Lancaster, PA. 1994;1–379.
- [4] Wang LF, Rhim JW. Preparation and application of agar/alginate/collagen ternary blend functional food packaging films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2015 Sep 1;80:460–268.
- [5] Pacheco N, Naal-Ek MG, Ayora-Talavera T, Shirai K, Román-Guerrero A, Fabela-Morón MF, et al. Effect of bio-chemical chitosan and gallic acid into rheology and physicochemical properties of ternary edible films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019 Mar 15;125:149–158.
- [6] KHWALDIA K, PEREZ C, BANON S, DESOBRY S, HARDY J. Milk Proteins for Edible Films and Coatings. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2004 Jul 1;44(4):239–251.
- [7] Galus S, Kadzińska J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*. 2015 Oct 1;45(2):273–283.
- [8] Jiménez A, Fabra MJ, Talens P, Chiralt A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food Bioprocess Technol*. 2012 Aug 1;5(6):2058–2076.
- [9] Qiu X, Hu S. “Smart” Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials*. 2013 Mar;6(3):738–781.
- [10] Xu Q, Chen C, Rosswurm K, Yao T, Janaswamy S. A facile route to prepare cellulose-based films. *Carbohydrate Polymers*. 2016 Sep 20;149:274–281.
- [11] Espitia PJP, Du WX, Avena-Bustillos R de J, Soares N de FF, McHugh TH. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. *Food Hydrocolloids*. 2014 Mar 1;35:287–296.
- [12] Ghanbarzadeh B, Almasi H, Oleyaei SA. A Novel Modified Starch/Carboxy Methyl Cellulose/Montmorillonite Bionanocomposite Film: Structural and Physical Properties. *International Journal of Food Engineering*. 2013 Nov 25.
- [13] Li Q, Qi W, Su R, He Z. Preparation and Characterization of Enzyme-Modified Konjac Glucomannan/Xanthan Blend Films. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 2009 Jan 1;20(3):299–310.
- [14] Xu YX, Kim KM, Hanna MA, Nag D. Chitosan–starch composite film: preparation and characterization. *Industrial Crops and Products*. 2005 Mar 1;21(2):185–192.
- [15] Motedayen AA, Khodaiyan F, Salehi EA. Development and characterisation of composite films made of kefiran and starch. *Food Chemistry*. 2013 Feb 1;136(3):1231–1238.
- [16] HAUMONT R, STUKANOVA O. Biodegradable stretch film. WO2021079076A1, 2021.
- [17] Choi JH, Choi WY, Cha DS, Chinnan MJ, Park HJ, Lee DS, et al. Diffusivity of potassium sorbate in κ -carrageenan based antimicrobial film. *LWT - Food Science and Technology*. 2005 Jun;38(4):417–423.
- [18] Briones AV, Ambal WO, Estrella RR, Pangilinan R, De Vera CJ, Pacis RL, et al. Tensile and tear strength of carrageenan film from Philippine eucuma species. *Mar Biotechnol (NY)*. 2004;6(2):148–151.
- [19] Park SY, Lee BI, Jung ST, Park HJ. Biopolymer composite films based on κ -carrageenan and chitosan. *Materials Research Bulletin*. 2001 Feb;36(3–4):511–519.
- [20] Stephen AM, Phillips GO, Williams PA, editors. *Food polysaccharides and their applications*. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis; 2006. 733 p. (Food science and technology).
- [21] Chen Y, Song C, Lv Y, Qian X. Konjac glucomannan/kappa carrageenan interpenetrating network hydrogels with enhanced mechanical strength and excellent self-healing capability. *Polymer*. 2019 Dec;184:121913.
- [22] Ganesan Abirami R, Shanmugam M, Ilansuriyan P, Anandhakumar R, Balasubramanian B. Composite film for edible oil packaging from carrageenan derivative and konjac glucomannan: Application and quality evaluation. *Polymer Testing*. 2019 Sep 1;78:105936.
- [23] ASTM. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. 2018;08.01.
- [24] Sobral PJA, Menegalli FC, Hubinger MD, Roques MA. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*. 2001 Jul;15(4–6):423–432.
- [25] Bourbon AI, Pinheiro AC, Cerqueira MA, Rocha CMR, Avides MC, Quintas MAC, et al. Physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight. *Journal of Food Engineering*. 2011 Sep 1;106(2):111–118.
- [26] Wang K, Wu K, Xiao M, Kuang Y, Corke H, Ni X, et al. Structural characterization and properties of konjac glucomannan and zein blend films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017 Dec;105:1096–1104.
- [27] Liu CC, Tellez-Garay AM, Castell-Perez ME. Physical and mechanical properties of peanut protein films. *LWT - Food Science and Technology*. 2004 Nov 1;37(7):731–738.
- [28] Perumal P, Selvin PC. Red algae-derived κ -carrageenan-based proton-conducting electrolytes for the wearable electrical devices. *J Solid State Electrochem*. 2020 Oct 1;24(10):2249–2260.
- [29] Lv Y, Pan Z, Song C, Chen Y, Qian X. Locust bean gum/gellan gum double-network hydrogels with superior self-healing and pH-driven shape-memory properties. *Soft Matter*. 2019 Jul 31;15(30):6171–6179.

- [30] Zainuddin NK, Samsudin AS. Investigation on the effect of NH₄Br at transport properties in κ-carrageenan based biopolymer electrolytes via structural and electrical analysis. *Materials Today Communications*. 2018 Mar 1;14:199–209.
- [31] Xu X, Li B, Kennedy JF, Xie BJ, Huang M. Characterization of konjac glucomannan–gellan gum blend films and their suitability for release of nisin incorporated therein. *Carbohydrate Polymers*. 2007 Sep 20;70(2):192–197.
- [32] Qiao D, Li H, Jiang F, Zhao S, Chen S, Zhang B. Incorporation of κ-carrageenan improves the practical features of agar/konjac glucomannan/κ-carrageenan ternary system. *Food Science and Human Wellness*. 2023 Mar 1;12(2):512–519.



© 2024 by the author(s). This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). Authors retain copyright of their work, with first publication rights granted to Tech Reviews Ltd.